HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	真空紫外レーザー分光法による大気化学素反応
Author(s)	川崎, 昌博
Citation	電子科学研究, 1, 49-50
Issue Date	1993
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24275
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P49-50.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

真空紫外レーザー分光法による大気化学素反応

光電子物性研究分野　川　崎　昌　博

115～140 nm のドップラフリー真空紫外レーザー光をプローブ光として，O_2，O_3，N_2O，NO_2，SO_2，ハロカーボン(フロン)の 157～532 nm 光分解で生成する $O(^3P)$，$O(^1D)$，$Cl(^2P)$原子を直接検出し，その速度分布，角度分布を調べ，親分子の分解ダイナミックスを検討した。

現在地球大気の 21%を占める酸素の源は，原始大気中の水などの光分解と生物の光合成によるものです。今から 28 億年ほど前に植物による光合成が始まりました。光合成により大気中の酸素濃度は次第に増加して，約 6 億年前には大気光化学反応により大気中に 2%程度の濃度となりました。この酸素の光分解により高空にオゾンを含む大気の層が生じ，この時から生物のエネルギー獲得の主流は呼吸を主体とするものにかわり，地上生物の増殖と進化が促進されました。では，その大気光化学反応とはどのようなものでしょうか？　それはどのような方法で研究すればよいのでしょうか？

上に述べたように，地球大気に酸素が存在する理由の一つには水の光分解があります。分子の光吸収により起こる分解を光分解と呼びます。気相における光化学反応は，学問的には分子科学の立場から興味が持たれるほか，地球上の生態系の存続に関わる大気化学現象の解明のために大変重要なのです。

① 水(H_2O)

水は波長が 190 nm より短い光により光分解します。これを化学式で書くと，

$$H_2O + 光 \rightarrow H + OH$$

H は水素原子，OH は水酸基と呼ばれるものです。

水の光分解で生成する H 原子の真空紫外レーザー光で見たドップラー波形スペクトルから，H_2O の 157 nm 光解離は $^1B_1$ 電子励起状態を経て分解していることがわかった。

② 酸素(O_2)

酸素分子は 242 nm よりも波長の短い光によって次の様に光分解します。

$$O_2 + 光 \rightarrow 2\,O(^3P)$$

光の波長を 175 nm よりも短かくすると次の光分解も起こるようになります。

$$O_2 + 光 \rightarrow O(^3P) + O(^1D_2)$$

酸素原子 O の後に付けた記号 $^1D_2$ 及び ^3P は光分解で生じた酸素原子 O の電子状態を示す記号です。生成した O 原子は，酸素分子と反応してオゾンを形成します。これが地球オゾン層の成因です。図 1 には，真空紫外レーザー光で観測した酸素原子 $O(^1D)$のドップラー波形スペクトルを示します。これから上の光化学反応がどのような電子励起状態をとおって生成物になるかがわかります。

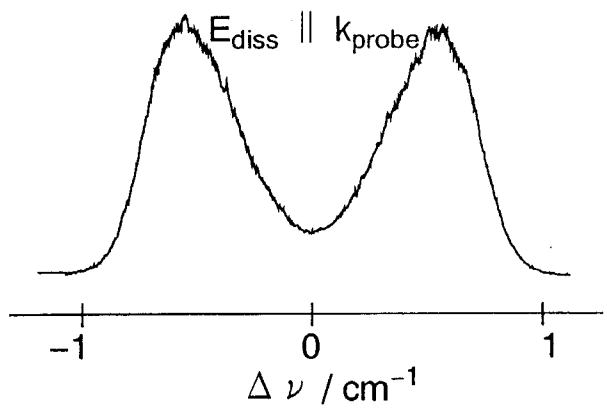

図 1　酸素分子 O_2 の 157 nm 光分解で生成する酸素原子 $O(^1D)$ の真空紫外レーザー誘起ケイ光ドップラー波形スペクトル。

③ 二酸化窒素(NO_2)

NO_2は窒素酸化物の中でも大変有害なガスです。この分子は，約400 nmよりも短波長ので光分解します。地上附近では太陽の紫外光のうちでも波長の比較的長い部分しか届きませんが，それでも光分解を起こすので，NO_2は対流圏における光化学反応で重要な役割を果します。300～400 nmの近紫外域での光分解は次の様になります。

$$NO_2 + 光 \rightarrow NO + O(^3P)$$

波長が244 nmよりも短くなると，

$$NO_2 + 光 \rightarrow NO + O(^1D_2)$$

のような反応も可能になります。この波長域で光を吸収したNO_2のうちでは約20%がこのような光分解を起こします。この$O(^1D_2)$を真空紫外光で直接検出し，大気素反応化学の機構を調べることができます。

④オゾン(O_3)

オゾンはそれ自体ラジカルで，反応性が高く，強い毒性のある気体です。オゾンは近赤外から可視部の全域と，さらに紫外から真空紫外域にかけて広い範囲で光を吸収します。昔から多くの研究が行なわれていて，比較的はっきりとした吸収帯には長波長城から，それぞれ研究した人の名前を取って，Chappuis帯(440－850 nm)，Huggins帯(300－360 nm)，Hartley帯(200－300 nm)と呼ばれています。吸収帯によって，それぞれ違った光分解過程が起こります。生成酸素原子$O(^3P_j)$のj分岐比を真空紫外レーザー光で調べた結果から，分解反応は非断熱的に進行することがわかりました。

$$O_3 + 光 \longrightarrow \begin{cases} O(^1D_2) + O_2(^1\Delta g) & \text{Chappuis} \\ O(3P) + O_2(^3\Sigma_g^-) & \text{Hartley, Huggins} \end{cases}$$

【参考文献】

[1] N. Shafer, K. Tonokura, Y. Matsumi, S. Tasaki, M. Kawasaki, J. Chem. Phys., **95**, 6218 (1991).

[2] Y. Matsumi, N. Shafer, K. Tonokura, M. Kawasaki, Y-L. Huang, R. Gordon, J. Chem. Phys., **95**, 7311 (1991).

[3] Y-X. Mo, K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, Y-L. Huang, R. Gordon, J. Chem. Phys., **97**, 4815 (1992).

[4] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, H. L. Kim, J. Phys. Chem., **96**, 10622 (1992).

[5] K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, S. Tasaki, R. Bersohn, J. Chem. Phys., **97**, 8210 (1992).