HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	オゾン層破壊反応のダイナミックス
Author(s)	松見, 豊
Citation	電子科学研究, 2, 56-57
Issue Date	1995-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24307
Type	departmental bulletin paper
File Information	2_P56-57.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

オゾン層破壊反応のダイナミックス

光電子物性研究分野　松　見　　豊

真空紫外レーザーを使用してオゾン層破壊に関連する大気反応のダイナミックスを研究した。オゾン層破壊反応で中心的な役割をはたしている ClO ラジカルのレーザー誘起蛍光検出に初めて成功した。この方法は高感度かつ振動回転状態の解析が可能である。大気化学反応で生成する ClO の振動状態を解析した。振動や並進状態が励起された非平衡状態の化学種の挙動を調べることが大気化学において重要であることを示した。

1．はじめに

地上 20—50 km の大気成層圏では，酸素分子が太陽の 240 nm より短い波長の光を吸収して分解し酸素原子を生成し，さらにその酸素原子が酸素分子と結合しオゾン O_3 を生成している。成層圏のオゾンは光吸収によりまた分解する。

$$O_3 + h\nu(< 310\ \text{nm}) \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta) \quad 90\% \quad (1)$$
$$\rightarrow O(^3P) + O_2(^3\Sigma) \quad 10\% \quad (2)$$

これらの生成及び消滅過程を通じて成層圏に定常濃度のオゾン層が形成されている。オゾンは 310 nm より短かい波長領域に強い吸収を有しているので，生物に有害な紫外光が地表まで到達するのを防いでいる。化学的に安定なフロンは対流圏で分解されることなく成層圏まで到達する。成層圏で短波長の太陽光により光分解され塩素原子を放出する。この塩素原子が連鎖触媒反応的にオゾン層を破壊する。

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2 \quad (3)$$
$$ClO + O(^3P) \rightarrow Cl + O_2 \quad (4)$$
$$\text{Net} \quad O_3 + O(^3P) \rightarrow 2\,O_2 \quad (5)$$

これが ClO_x サイクルと呼ばれるオゾン層破壊の機構である。

我々は波長可変真空紫外レーザーを用いて，オゾン層破壊に関連する反応の過程を調べている。単に反応速度を求めるのではなく，反応のダイナミックスを明らかにする反応素過程という視点から解明を行っている。

2．実験装置

波長可変真空紫外レーザー光は，XeCl エキシマレーザー励起の 2 台の色素レーザー光を使い，Kr, Xe または Hg を媒体とした四光波混合で発生させている。この真空紫外光を反応生成物である原子・ラジカルのレーザー誘起蛍光 (LIF) 検出に用いる。真空紫外レーザーの強度は分光器を通してモニターする。この検出用レーザーパルスに先立ち，もう一台のエキシマレーザーを分解光源あるいは反応原子発生源として発振させる。この分解用レーザーは，必要に応じて 157 nm (F_2)，193 nm (ArF)，248 nm (KrF) の波長で発振させる。反応セルはフローのシステムで，活性原子の親分子と反応分子の混合気体を流す。

3．研究結果

1）ClO ラジカルの LIF 検出とその生成反応過程[1]

ClO ラジカルは反応(3)−(5)に示されるオゾン層破壊の ClO_x サイクルの中心的な役割を果たすラジカルである。しかしながら，これまで ClO ラジカルの高感度でかつ振動・回転状態まで解析して検出する手段がなかった。我々は初めて ClO ラジカルの LIF 検出に成功した。これによりオゾン層破壊における ClO ラジカルの挙動を詳細に調べることが可能になった。図 1 上に $O(^1D) + CCl_3F$ の反応で生成した ClO ラジカルのスペクトルの一例を示す。上の状態 $C^2\Sigma^-$ および下の状態 $X^2\Pi$ の振動量子数がともにゼロである (0, 0) バ

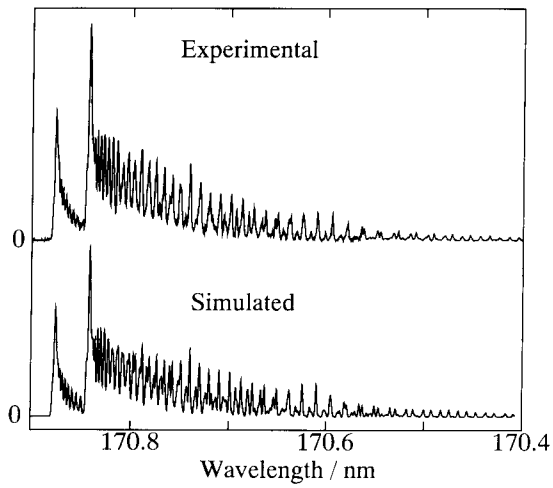

図1 ClOラジカル $C^2\Sigma^- - X^2\Pi v'=0-v''=0$ のレーザー励起スペクトル。上段は実験結果，下段は300Kの回転温度を仮定したシミュレーション。

ンドである。横軸は励起レーザー波長，縦軸はLIF強度である。細かいピークはClOの回転構造であり，そのピーク高さが回転分布に対応する。$O(^1D)$の生成源としてO_3の248 nm光分解［反応(1)］を用いた。図1下の理論スペクトルと比較するとよく一致していることがわかる。圧力をさらに低くし遅延時間を短くして，(0, 0)，(0, 1)，(0, 2)，(0, 3)バンドのLIF測定を行い，$O(^1D)+CCl_3F$, $O(^1D)+CCl_4$, $O(^1D)+CCl_2F_2$, $O(^1D)+CClF_3$, $O(^1D)+HCl$で生成するClOラジカルの振動分布を調べた。その結果CCl_4およびCCl_3Fから生成するClOラジカルの振動分布は，高い振動量子数により多く分布する反転分布であることがわかった。

2) O(¹D)の速度緩和過程[2]

酸素原子の励起状態$O(^1D)$は115 nmの真空紫外レーザーでLIF測定が可能である。オゾンの光分解過程(1)で生成する$O(^1D)$は，たとえば250 nmの光分解で生成した場合には約10 kcal/molの運動エネルギーを有する。$O(^1D)$の運動エネルギーが他の分子との衝突によってどのように緩和されるかを調べた。実験ではO_2の157 nmの光分解で生成する$O(^1D)$の速度緩和を，真空紫外レーザーを用いたドップラー分光で測定した。生成直後は，Dopplerシフトの大きいことから$O(^1D)$の速度が速く，時間とともに他の分子との衝突による速度の緩和と飛行方向の等方化が起こり，最終的には室温の等方的なMaxwell-Boltzmannの速度分布となっていく。衝突緩和ガスとしてHe, Ne, N_2, O_2を用いて同様の測定を行った。成層圏において反応(1)で生成する$O(^1D)$の速度緩和は周囲に大量に存在するN_2, O_2によって速やかに起こると考えられる。しかしながら，N_2による$O(^1D)$の脱励起速度も速い。実際に，我々の実験で$O(^1D)$のN_2による速度緩和と濃度変化を同時に測定すると，約50%の$O(^1D)$が完全に速度緩和する前に脱励起して消滅していることがわかった。このことは，成層圏の$O(^1D)$の反応において，周囲の温度と平衡な熱エネルギーの衝突ですべて反応が進むと考えるのは正しくないことを示している。

4. まとめ

以上の結果からわかるように，成層圏では振動や並進励起したものが多く存在し，それらが反応に大きく寄与している。これまでの大気化学の研究では熱平衡にあるものだけを考えていたが，非平衡状態の反応ダイナミックスを考慮することが必要である。これらの研究は北大電子研・大学院地球環境研の川崎昌博，戸野倉賢一(現分子研)，および学生との共同で行ったものである。

【文　献】

[1] Y. Matsumi, S. M. Shamsuddin, and M. Kawasaki, J. Chem. Phys., 101, 8262 (1994).

[2] Y. Matsumi, S. M. Shamsuddin, Y. Sato, and M. Kawasaki, J. Chem. Phys., in press (1994).