

## オゾンの光分解生成物の量子収率の実験的測定と成層圏大気モデルへの適用

## Laboratory studies on the product quantum yields in the photolysis of ozone and model calculations for the stratosphere

# 松見 豊[1], 高橋 けんし[1], 谷口 のり[2], 林田 佐智子[3]

# Yutaka Matsumi[1], Kenshi Takahashi[2], Nori Taniguchi[3], Sachiko Hayashida[4]

[1] 名大 STE 研, [2] 京大・工・分子工, [3] 奈良女子大・理・情報

[1] STE Lab., Nagoya Univ., [2] STEL, Naogya Univ., [3] Molecular Engineering, Kyoto Univ., [4] Nara Women's Univ.

<http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/>

太陽光によるオゾンの光分解は、地球大気の化学反応過程のなかで非常に重要な役割を果たしている。オゾンの紫外領域の光分解により励起一重項酸素原子  $O(1D)$  が生成し、その  $O(1D)$  が大気中の水蒸気 ( $H_2O$ ) と反応して、 $OH$  ラジカルを生成する。この反応過程が大気中の  $OH$  ラジカルの生成の大部分を占める。 $OH$  ラジカルは良く知られているように大気の掃除屋として働き、メタンを初めとする炭化水素や  $CO$  等と反応し、それらの大気中の寿命は  $OH$  ラジカルの濃度によって決められている。このように、対流圏・成層圏の化学反応を捉える上で、大気中のオゾン分子の光分解から  $O(1D)$  が生成する過程は最も重要な反応の一つである。ところが、オゾンの紫外光分解過程は充分定量的にはわかっていない。オゾンの紫外光分解過程には2つの過程がある。 $O_3 + h\nu \rightarrow O(1D) + O_2$  (1) および  $O_3 + h\nu \rightarrow O(3P) + O_2$  (2) である。このうち(1)の過程の割合すなわち  $O(1D)$  の生成量子収率が問題となる。対流圏・成層圏の大気化学のモデル計算を行う際に、光分解波長及び温度の関数となった  $O(1D)$  の生成量子収率のデータ必要である。これまで  $O(1D)$  の生成量子収率は 310nm より長波長では急激にゼロになると考えられていた。NASA/JPL が出しているモデル計算への推奨値のデータベースの 1994 年版ではそのような数値を出している。しかしながら我々のグループの 1996 年発表の実験結果およびその後のいくつかの報告により、310nm より長波長でもかなりの  $O(1D)$  が生成することが明らかにされた。これをうけて NASA/JPL のデータベースも 1997 年版では  $O(1D)$  の量子収率は 310-320 nm の範囲で常温で 20%程度あるものと改訂された。その後さらに我々のグループは詳細な実験を行い 320nm より長波長のオゾンの光分解でも  $O(1D)$  が生成することを見だし 1998 年に発表している。また、量子収率の温度依存性を求めている。 $O_3$  光分解からの  $O(1D)$  の量子収率に関するこの新しい知見は、 $OH$  生成速度の見積もりに大きな影響を与え、高緯度地域ではその見積もりが古い量子収率を用いた時に比べて数倍大きくなることがわかった。

本研究では、広い波長領域 (230-330 nm) でオゾンの光分解からの  $O(1D)$  の量子収率を実験室内で測定した。真空紫外レーザー誘起蛍光法という非常に高感度な方法を用いることにより、他の研究グループより高い精度で測定を行った。光分解光源としてこれまで使用してきた色素レーザーのかわりに  $OP0$  レーザーを使用することにより、広い波長範囲で精度を保ったまま測定を行うことができた。230 - 300 nm の  $O_3$  の光解離反応で生成する  $O(1D)$  の量子収率を求めた。本研究の結果と他のグループが間接的な検出方法で求めた結果とを比較した (添付図参照)。230 - 300 nm における  $O(1D)$  の生成量子収率は、波長にほとんど依存せず、だいたい一定の値 ( $\sim 0.91$ ) であることを明らかにした。NASA/JPL (2000) の 240-300nm での推奨値 (0.95) に比べて、我々の今回実験的に求めた  $O(1D)$  の量子収率は小さい。実験はすべて 295K で行ったが、この波長領域での  $O(1D)$  の量子収率はほとんど温度依存性を持たないと予想される。従って、今回我々が得た結果は、対流圏から成層圏の広い温度条件 (200 - 300K) でも変わらない。以上により大気化学のモデル計算に必要な  $O_3$  の紫外光分解からの  $O(1D)$  の量子収率の値を提供することができた。

本研究ではさらに、 $O_3$  光分解で生成する  $O(1D)$  の生成量子収率において、本研究の実測値と NASA/JPL (2000) の推奨値の差異が実際の大気化学にどのような影響を与えるか、一次元光化学拡散モデルを用いて調べた。本研究で用いたモデルは、NOAA/AL の S. Solomon 氏より提供されたもので、120 個の化学反応が含まれている。また、全球平均モデルを想定するため中緯度 (40 度) の条件を設定した。NASA/JPL (2000) の成層圏推奨大気分布を再現した後、 $O(1D)$  の生成量子収率の値だけを本実験値に変更した。その結果、 $OH$  濃度の減少 ( $< 6\%$ ) と  $O_3$  濃度の増加 ( $< 3\%$ ) が確認された。これは、 $O(1D)$  の生成量子収率が以前に比べ小さくなったことで、 $O(1D)$  と水蒸気の反応によって生成する  $OH$  濃度が従来の見積もりよりも小さくなったためと考えられる。さらに、 $HO_x$  サイクルによる成層圏オゾン破壊への寄与が抑えられ、オゾン濃度が増加したと考えられる。以上のことから、現在の NASA/JPL の推奨値は大気中の  $O(1D)$  の生成量を過大評価している可能性があり、成層圏のオゾン濃度に影響を与えることが示唆された。

なお、実験を手伝ってくれた林信介氏 (名大 STE 研) ならびにモデル計算を手伝ってくれた池田奈生および芝田由香里 (奈良女子大理) の両氏に感謝します。

