

成層圏および中間圏における OH ラジカルの新しい生成源

A new source of OH radicals in the stratosphere and mesosphere

高橋 けんし[1], 中山 智喜[2], 松見 豊[1]

Kenshi Takahashi[1], Tomoki Nakayama[2], Yutaka Matsumi[3]

[1] 名大 STE 研, [2] 名大院・理

[1] STEL, Nagoya Univ., [2] Graduate School of Science, Nagoya Univ., [3] STE Lab., Nagoya Univ.

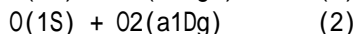
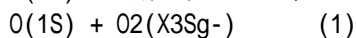
OH ラジカルは非常に反応活性であり、CH₄ や CO などの微量成分の大気寿命を決めたり、大気の化学組成に大きな影響をもたらしていることが知られている。大気中の OH ラジカルは、O₃ の太陽光分解で生成する第一電子励起状態酸素原子 O(1D) と、H₂O 蒸気との反応が、主なソースであると考えられている。O₃ は成層圏および中間圏において、主に 220-330 nm の紫外線により光分解され O(1D) を生成する。生成した O(1D) の大部分は、周辺空気分子 (N₂, O₂) との衝突により、O(3P) へと失活され、その残りの一部が H₂O と反応し OH を生成する。

しかしながら、オゾンは、220nm 以下にも有意な光吸収帯を有するので、成層圏上部から中間圏にかけては、190-220nm 付近にかけての真空紫外 - 紫外域においても光解離反応を起こす。この波長域は、成層圏では大気の窓領域と呼ばれる領域に相当する。この波長領域によるオゾンの光解離反応では、エネルギー的に、第二電子励起状態酸素原子 O(1S) の生成が可能である。O(1S) が生成すれば、O(1S) は N₂, O₂ による失活反応が遅く、かつ、O(1S) + H₂O 反応が速いため、O(1S) + H₂O 反応による OH 生成が、成層圏と中間圏における HO_x のソースとなる可能性がある。しかし、190-220nm におけるオゾンの光解離生成物を詳しく調べる研究は、ほとんど行われていない。

本研究では、高分解能レーザーを用いた室内実験により、O₃ の 193 nm 光分解反応で生成する解離生成物 O(1S) を直接検出し、その生成量子効率を精度よく計測した。O(1S) の検出は、121.8 nm の波長可変真空紫外レーザーを用いた、レーザー誘起蛍光分光法 (VUV-LIF) を適用した。真空紫外レーザーは、Kr ガスに 212nm のレーザーパルスと 840nm のレーザーパルスとを同軸上に重ねつつ、合成石英レンズで集光することで、二光子共鳴四光波混合差周波発生法により発生させることができた。O(1S) の遷移波長に共鳴するようにレーザー波長を掃引し、O(1S) からの共鳴蛍光を反応チャンバーに取り付けた光電子増倍管でモニターした。真空紫外レーザーによる O(1S) の高感度直接検出は、我々が初めて成功した。VUV-LIF 検出システムの絶対感度を校正し、オゾンの光解離反応で生成する O(1S) の絶対的な量、すなわち量子効率を求めたところ、 $2.5 (\pm 1.1) \times 10^{-3}$ という結果が得られた。量子効率は極めて小さいものの、オゾンが 193nm において光分解されると、O(1S) が生成することが初めて明らかになった。この事実は、成層圏や中間圏のオゾンが太陽紫外線によって第二電子励起状態の O(1S) を生成することを意味している。

成層圏・中間圏では、O(1D)+H₂O 反応が OH 生成の主要なソースであることが知られてきたが、我々が本研究で見出したオゾンからの O(1S) 生成が、H₂O と反応して新たな OH ラジカルのソースとなりうる。そこで、O(1S) 反応による新しい OH 生成と、従来の O(1D) による OH 生成との相対的な効率を見積もった。まず、中緯度付近での米国標準大気を仮定した太陽放射フラックスを考慮し、オゾンの光解離速度 J(O(1S)), J(O(1D)) を計算した。そして、H₂O および空気分子との二分子反応の速度係数を考慮して、OH 生成における O(1D) と O(1S) の相対寄与を得た。

O(1S) の生成過程として、



の 2 つがエネルギー的に可能である。経路(1)のスピンの禁制経路を考慮した場合、O(1S) 反応による OH ラジカル生成の、O(1D) 反応に対する相対的な寄与は、高度 40 km 付近に極大が現れ、その効率は 14% であることが分かった。これは、中層大気における OH 生成において、オゾンの光解離反応による O(1S) 原子の生成が、無視できない寄与をもたらすことを示している。現在、成層圏および中間圏高度において、人工衛星等で観測した OH ラジカルの数密度が、大気光化学シミュレーションモデルによって再現できないという、「HO_x dilemma」の問題が指摘されている。本研究の結果は、OH ラジカルのモデル/観測不一致の度合いを軽減させる方向に寄与する。