

## 下部熱圏におけるNO生成に影響を及ぼす高速N原子の衝突速度緩和の実験的研究

## Collisional relaxation processes of super-thermal N atoms in the lower thermosphere

# 松見 豊 [1]; 中山 智喜 [2]; 高橋 けんし [3]

# Yutaka Matsumi[1]; Tomoki Nakayama[2]; Kenshi Takahashi[3]

[1] 名大 STE 研; [2] 名大院・理; [3] 名大 STE 研

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

<http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/matsumi/>

並進励起された高速な原子の生成と緩和過程は、気相反応素過程の解明の立場から興味を持たれてきた。また近年では、大気化学的見地からも、高層大気における並進励起された原子の反応と緩和過程について注目されている。例えば、人工衛星により観測された熱圏下部におけるNO分子の存在量は、大気シミュレーションモデルにより予測される量よりも多いことが報告されている。この原因として、高速なN(4S)原子とO<sub>2</sub>分子とが反応し、NOを生成しているためではないかという仮説が提唱されている。高層大気におけるN(4S)の並進エネルギー分布関数を求めるには、高速なN(4S)原子が大気分子によって衝突緩和される速度を知る必要がある。そこで我々は、N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He および Ar による高速N(4S)原子の緩和過程について、レーザードップラー分光法による実験的手法と、緩和過程のモンテカルロシミュレーションにより、詳しく研究を行った。高速N(4S)原子の衝突緩和過程を実験的に調べたのは、本研究が初めてである。

実験には、フローの反応セルを用いた。少量のNO<sub>2</sub>分子と、過剰の衝突相手(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He または Ar)との混合気体を反応セルへ連続的に導入する。193 nm レーザーパルスによって、NO<sub>2</sub>が光分解され、N(4S)原子が生成される。N(4S)原子は、4P<sub>1/2</sub> - 2p<sub>3</sub> 4S<sub>3/2</sub> 遷移に共鳴する120.1nmの真空紫外レーザー誘起蛍光分光法によって、直接に検出した。120.1nm付近の真空紫外レーザーは、Hg蒸気とKrの混合気体中における二光子共鳴四光波混合和周波発生により発生させた。検出レーザーの半値線幅は、0.40 cm<sup>-1</sup>であった。検出レーザー光の波長を共鳴線付近で掃引し、N(4S)原子のドップラー広がりを観測した。NO<sub>2</sub>の光分解レーザーパルスと、N(4S)原子の検出レーザーパルスとの遅延時間を変えて、N(4S)のドップラープロファイルを計測した。実験はすべて、室温で行った。

NO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>の混合ガス中で計測されたN(4S)原子のドップラースペクトルをいくつかの遅延時間毎に測定した。O<sub>2</sub>が1.0 Torr存在する条件で計測した。時間とともにスペクトル幅が狭くなり、N(4S)原子の速度が緩和していく過程が観測された。観測されたドップラースペクトルから、検出レーザーの線幅を考慮して、各遅延時間tにおける平均の並進運動エネルギーを求めた。NO<sub>2</sub>の光分解反応で生成したN(4S)原子の初期の運動エネルギーは、21.4 kcal/molであった。同様の緩和過程をN<sub>2</sub>, He, Arをバッファーガスとして測定した。

実験で観測された並進緩和速度から、緩和過程の断面積を求めた。剛体球ポテンシャルを仮定し、NO<sub>2</sub>光分解で生成したN(4S)原子の初期速度分布を考慮して衝突させた。剛体球モデルでは、衝突パラメータの最大値が、剛体球半径 $d = r(\text{N}(4\text{S})) + r(\text{bath gas})$ に等しい。50000回のトラジェクトリを計算し、各遅延時間ごとの平均の速度分布を得た。ドップラー波形から実験的に求められた時刻tにおける平均運動エネルギーと比較し、実験結果をよく再現する衝突半径を計算した。その結果、N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Arとの衝突に関して、それぞれ3.2, 3.0, 2.4, 2.7 Åという値を得た。

下部熱圏などの高層大気におけるN(4S)原子のエネルギー分布関数は、NOやN<sub>2</sub>の太陽光による光分解反応と、空気分子による緩和過程により決定される。本研究で得られた緩和断面積は、高層大気におけるN(4S)原子のエネルギー分布関数を求めるのに非常に有用である。

一方、N(4S)+O<sub>2</sub>反応系において、ドップラープロファイルのピーク面積から、遅延時間に対するN(4S)原子の相対的な濃度変化を求めた。N(4S)+O<sub>2</sub> NO+O(3P)反応には、約5.5 kcal mol<sup>-1</sup>の反応障壁がある。本研究の実験条件において、重心系の衝突エネルギーがこの反応障壁よりも大きくなる衝突は、遅延時間が100nsよりも短い領域での全衝突の約1/3を占める。これまで、並進エネルギーがN(4S)の衝突により反応が進行しうる可能性が指摘されてきたが、本研究の結果、N(4S)の濃度に有意な変化を観測することはできなかった。今回の実験で調べられた衝突エネルギー領域では、NO+O(3P)を生成する反応断面積は、並進緩和断面積よりもかなり小さいと考えられる。