

原子衝突研究協会誌 2007年第4巻第6号

しよとつ

Journal of Atomic Collision Research



The Society for
**ATOMIC COLLISION
RESEARCH**

原子衝突研究協会 2007年11月15日発行
<http://www.atomiccollision.jp/>

しょうとつ

第4巻 第6号

目次

解説「原子分子過程と大気化学」(高橋 けんし)	... 3
書評:「Molecular Processes in Plasmas: Collision of Charged Particles with Molecules」 (田中大)	... 9
原子衝突若手の会第28回秋の学校 開催のお知らせ (加藤英俊)	... 9
第9回原子衝突研究協会若手奨励賞募集要項 (庶務)	...10
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ (庶務)	...11
「しょうとつ」原稿募集 (編集委員会)	...11
今月のユーザー名とパスワード	...11

解説 「原子分子過程と大気化学」

高橋 けんし

京都大学次世代開拓研究ユニット
〒611-0011 宇治市五ヶ庄
kenshi.takahashi@kupra.iae.kyoto-u.ac.jp

平成 19 年 9 月 20 日原稿受付

初めに

地球大気のはほとんどは窒素と酸素である。有史以来、人間は、地球大気は膨大かつ普遍的な“リザーバー”であり、人間活動はなんらの影響ももたらさないと考えてきた(あるいは、地球大気の脆弱さに関して無知であった、ともいえる)。この考えに疑問を投げかけたのは、ロンドンやロサンゼルスにおけるスモッグイベントであろう。大気中の混合比が1%にも満たない硫黄酸化物、窒素酸化物やオゾンが、人間にとって最も基本的な生存基盤要素である「空気」という存在の姿を、がらりと変えてしまうということを私たちに気付かせた。後に、ローカルな大気汚染は、より広域的に観測される酸性雨の問題へと繋がっていることが示されることになる。また、80年代後半、米国の人工衛星 Nimbus-7 に搭載された測定器 TOMS¹が、南極成層圏オゾンホールを発見を伝える衝撃的な画像を世界へ発信したことで、グローバルスケールに見ても、地球大気が普遍的なリザーバーであるという考えは完全に消え去ってしまった。

大気の化学的性質を決定づける上で、光化学反応は重要な役割を担っており、原子分子過程の研究成果は、大気環境問題のプロセス解明に直接的な貢献をもたらさう。大気化学の研究と原子分子過程の研究に重要な接点が多いということに、物理化学者がいつ頃気がついたのかは定かではないが、Journal of Chemical Physics や Journal of Physical Chemistry といった雑誌をペラ

ペラと捲ってみると、原子分子過程を研究対象とした論文のイントロダクションには、実験・理論を問わず、大気化学との関連性に言及している論文が少なくない。1978年に発刊された岡部先生の著書 Photochemistry of small molecules では、小さな分子の光化学反応の研究が地球大気で起こる諸現象の理解に不可欠であることが詳しく紹介されており、非常に多数の文献が網羅されている²。

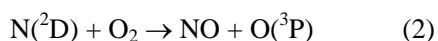
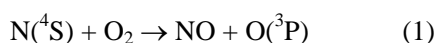
原子分子過程が大気化学の理解に直接的に貢献できる研究が数多く展開されるようになったものの、大気の化学過程に関する多くの問題が未解決のまま残されていることも事実である。本稿ではそれらのうちのひとつを紹介したいと思う。なお、大気化学に関する教科書は近年になって劇的に増えており、教科書的な説明は省略させていただく。また、廣田先生、秋元先生、鷺田先生が編集に携わられた報告書や教科書にも、原子分子過程と大気化学に関する研究成果が網羅されている^{3,4,5}。本稿では、(重箱の隅を突くつもりはないが)それらの報告書や教科書に詳述されていない話題を紹介する。

NO 欠損問題

1970年代、ロケット等を用いた観測によって、熱圏から中間圏における NO 分子の存在が報告された⁶。NO の数密度は成層圏上部(40km)から成

層圏界面を経て中間圏界面(80km)まで単調に減少する。しかし、そこからさらに高高度、すなわち下部熱圏になると、NO 数密度は上昇に転じ105-110km 付近で最大値($\sim 2 \times 10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$)となる。大気ダイナミクスによって高層大気中のNO 数密度は変動するものの、近年の長期的かつ高精度な観測データの蓄積によって、NO 濃度が太陽活動やオーロラ活動によって変動していること⁷、下部熱圏・中間圏・上部成層圏におけるNO 濃度のトレンドが漸減を示すこと⁸などが明らかにされてきている。ところが、大気シミュレーションモデルによってその数密度を定量的に説明することに成功した報告は未だに無い。

下部熱圏や中間圏におけるNO は、以下の化学反応で生成されると考えられている。



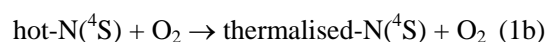
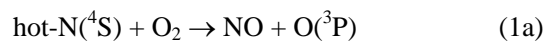
O₂は大気の主成分である。N 原子はどのようにして生成されるのであろうか？それは、N₂の光分解反応やNO⁺やN₂⁺の解離性再結合反応などによって生成されると考えられている。N₂分子には強固な三重結合があるが、大気上層では太陽軟X線が入射するので、N₂から直接にN(⁴S)、N(²D)を生成することができる。

反応(2)の速度定数は室温では $k_2 = 4.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である⁹。他方、反応(1)は、1.38eVの発熱反応ではあるが、0.24eV程度の活性化障壁を持っており、室温程度での反応は非常に遅い($k_1 = 9.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} (295\text{K})$)⁹。両者の反応速度定数は大気温度の広い領域で調べられており、それらの速度定数を考慮した大気シミュレーションモデルでは、実際に観測されるNO分子の存在量よりも低く見積もってしまうという問題があった。先に述べたように、ロケット観測が可能になったのは1970年代であるが、当時からこの「NO欠損問題」は指摘されていた。

1983年、米国のSusan Solomon博士¹⁰は、The possible effects of translationally excited nitrogen atoms on lower thermospheric odd nitrogen¹¹という

題名の先駆的な論文を発表した。博士の提案は、並進エネルギーのホットなN(⁴S)原子が反応(1)によってNOを生成することで、NO欠損量を補うことができるだろうというものであった。ホットなN(⁴S)は、先に述べたようなN₂の軟X線光分解などで生成しうる。この提唱を大気シミュレーションで考慮するためには、二つのことを考慮しなくてはならない。一つは、ホット原子のエネルギー緩和である。大気中で生成したホットなN(⁴S)は、周辺大気分子(主としてN₂, O₂, O(³P))との弾性衝突によって、並進エネルギーの緩和を起すであろう。この散乱断面積を知ることで、高層大気におけるN(⁴S)原子のエネルギー分布関数を推し量ることが可能となる。もう一つは、そもそも本当にホットなN(⁴S)原子が反応(1)によってNOを生成するか？という問題である。生成する場合には、反応断面積が必要になる。エネルギー緩和過程と反応過程の両方を大気シミュレーション計算で考慮しないと、Solomon博士の提案がNO欠損問題の解決につながるのかを結論することはできない。

Solomon博士の提案をもう少し詳細に書き下すと、以下のようなになる。



緩和と反応が競争的に進行しうる。Solomon博士の提案以降、複数の研究グループが、反応断面積(1a)と緩和断面積(1b)とを適当に与えてNO欠損問題に取り組んだ。しかしながら、実験による研究報告がなく、いくつかの仮定が必要であった。同時に、断面積の与え方によって、大気シミュレーションモデルが与えるNO欠損量の解消度が劇的に変化してしまうことが示された¹²⁻¹⁶。90年代になると、反応断面積(1a)の取扱については、*ab initio*計算によるN(⁴S)+O₂反応に係るポテンシャルエネルギー曲面が得られるようになってから、ダイナミクス計算によるアプローチも試みられた¹⁷⁻¹⁹。また、熱圏において、振動回転励起状態にあるNO分子の存在が観測によって報告され、反応(1a)が関与している可能性があるということで、

半古典トラジェクトリー計算による研究も進められた^{20, 21}.

しかしながら, Solomon 博士の提案を検証するうえでの大きな障害は, (1a)および(1b)の競争過程に関する実験的研究がなされていないことであった. そこで, 著者を含めた研究グループは, 反応(1a)と(1b)の競争過程を実験的に調べることに挑戦した²². 反応セル内でホットな $N(^4S)$ 原子を生成させ, $N(^4S)$ の反応過程を追跡した. 実験的に困難を極めたのは, ホットな $N(^4S)$ 原子の生成方法と, $N(^4S)$ 原子の検出方法であった. 検出には, $N(2p^23s \ ^4P_{1/2} - 2p^3 \ ^4S_{3/2})$ 遷移に共鳴する 120.07nm のレーザー誘起蛍光法を用いた. ホットな $N(^4S)$ 原子の生成については, 270nm 付近の紫外レーザーを用いた, NO の多光子分解反応が報告されていたので²³, 当初はこれを試みたもののうまくいかなかった. 一方で, N_2O を207nmで光分解すると $N(^4S)$ 原子が生成されるという報告がなされた²⁴. そこで, N_2O を 193nm エキシマレーザーで光分解させることで, 非常に小さい量子収率ながらも $N(^4S)$ を生成させることができることを見出した²⁵. また, NO_2 分子を 193nm レーザーで光分解させた場合にも, $N(^4S)$ 原子が生成されることを見出した²⁶. 本研究では, NO_2 を 193nm で光分解し, 初期並進エネルギーの平均値 0.93 ± 0.10 eV を有する $N(^4S)$ 原子を生成させることができた. 並

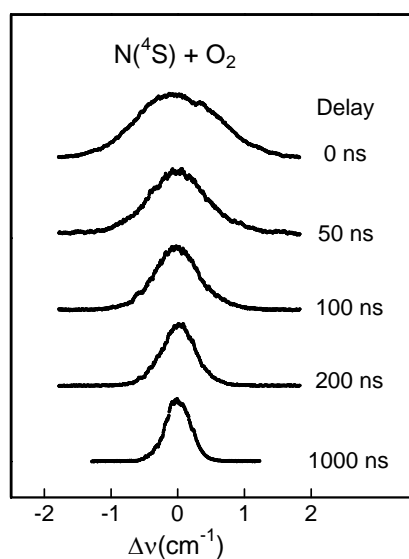


図1 $N(^4S)+O_2$ 反応系における $N(^4S)$ 原子のドップラープロファイル

進エネルギーは $N(^4S)$ 原子の共鳴線のドップラー広がりから求めることができる²⁷. 数 mTorr の NO_2 を 1 Torr の O_2 の共存下で光分解し, 光分解レーザーと検出レーザーの遅延時間を変えつつ, $N(^4S)$ 原子のドップラー広がりを観測した. 遅延時間が大きくなると, 衝突回数が増大に伴って並進エネルギーの緩和が起こる. 並進エネルギーの緩和は, ドップラー広がりの変化として観測される. 図1に観測された各遅延時間ごとのドップラー広がりを示す. 図1のドップラー広がりから得られた並進エネルギーを図2上段にプロットした. 他方, ドップラー広がりスペクトル面積から, $N(^4S)$ 原子の相対的な濃度を知ることができる. (1a)が進行すれば, 反応時間とともにスペクトル面積は減少する(ただし図1ではスペクトルの高さで規格化してある). 面積の解析結果を図2下段に示した. O_2 または Ar の圧力は 1.0Torr である. Ar が衝突相手の場合, $N(^4S)$ が化学的に消失することはないので濃度減少は観測されない. O_2 と Ar の系の結果を比較することにより, 反応(1a)が有意に進行している事実は認められないことがわかる. (1a)と(1b)では, (1b)が十分に速いことを示している.

次に, (1b)の衝突断面積を求めた. 剛体球ポテ

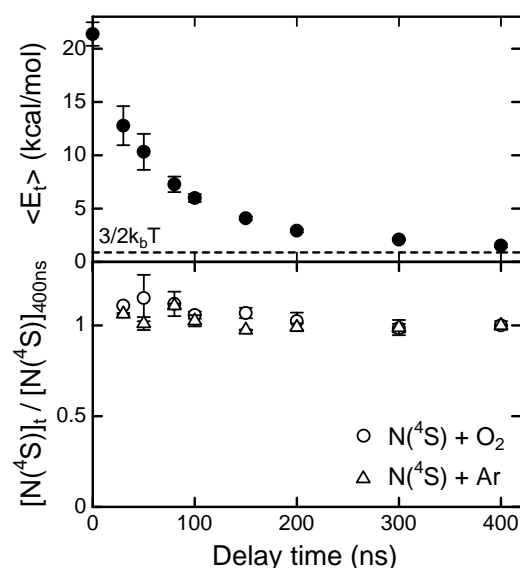


図2 並進エネルギー緩和と $N(^4S)$ の数密度の時間変化の比較. $N(^4S)$ 原子の数密度の時間変化は, ドップラー波形を積分して得る. O_2 または Ar の圧力は 1.0Torr である. 下段の図では, 遅延時間 400ns におけるスペクトル面積で規格化してプロットした.

ンシヤル近似の条件で、衝突過程に関するモンテカルロ計算を行い、図 2(上段)に示した緩和速度を再現する衝突断面積を得た。剛体球モデルでは、衝突パラメータの最大値が剛体球衝突半径 $d = r(N) + r(\text{bath gas})$ に等しい。N(⁴S)原子の初期速度分布を考慮し O₂ と衝突させた。図 3 に、実験と計算の比較を示した。E_i(t) および E_i(0) は時間 t および 0 における N(⁴S) 原子の平均並進エネルギー、Eth は熱平衡状態の N(⁴S) の平均並進エネルギーである。緩和断面積(πd²)は、O₂, N₂, He, Ar が衝突相手の場合について、それぞれ 2.8 ± 0.4 , 3.2 ± 0.4 , 1.8 ± 0.2 , 2.3 ± 0.2 (10⁻¹⁵ cm²) の結果を得た。

高層大気における N(⁴S) 原子のエネルギー分布を直接調べた例はない。しかし、N(⁴S) 原子を生成する化学反応が大きな発熱反応であること、また、大気密度が地上に比べると非常に希薄であることから、エネルギー分布は熱的な平衡分布からは大きくずれている可能性が、大気シミュレーションから予想されている。エネルギー分布関数の導出には、衝突断面積が必要である。これまでの大気シミュレーションでは、ホットな O(¹D) と N₂²⁸ および O₂^{29, 30} との実験研究から決定された衝突緩和断面積より類推した値などが用いられていた。今後の大気シミュレーション計算において、高層大気における N(⁴S) 原子のエネルギー分布関数を研究する上で貴重な初めての実験値を報告した。

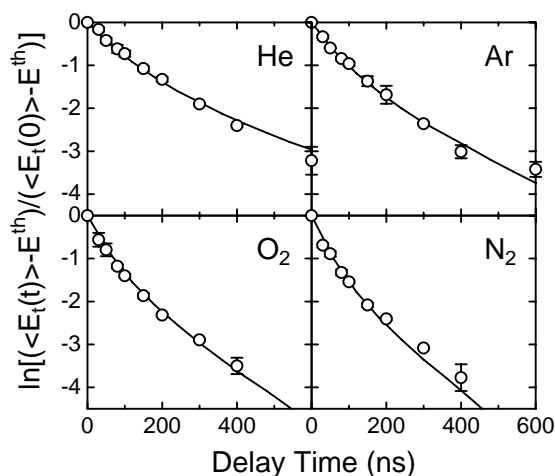


図 3 並進エネルギー緩和過程を調べた実験とモンテカルロ計算の比較。Eth は室温に熱平衡化された並進エネルギー。

さて、最初の問題に戻って、下部熱圏における NO 欠損問題はどうか？ここにご紹介した実験研究では、N(⁴S) 原子の生成過程に多原子分子(NO₂)の光分解反応を使用しているため、N(⁴S)の初期速度分布が単一成分ではない。また、生成直後から速度緩和が競争的に進行するので、衝突エネルギーを厳密に規定することは難しいが、衝突時間 0 - 400 ns, 全圧 1 Torr の条件での平均的な衝突エネルギーは、N(⁴S)+O₂ の系において 0.41 ± 0.16 eV と算出された。初めに述べたように、反応(1)には約 0.24eV の反応障壁がある。私達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、並進エネルギーが大きな 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、著者らの実験研究では 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。我々の実験からは、Solomon 博士の主張を支持する結果は得られなかった。NO 欠損問題は今のところ未解決の問題として残されている。

まとめに代えて

本稿では、原子分子過程の研究と大気化学の研究に密接な関わりあいがあることを実例を添えて紹介した。他の例を挙げれば果てしないが、高速な O(³P) 原子と N₂ との衝突における NO の生成³¹、上部熱圏における準安定 He(2³S) 原子の生成過程³² など、理解が不十分な問題は多い。また、地球に留まらず、金星や火星に目を向けると、高速 O(³P) 原子と CO₂ との衝突により生成すると考えられている CO₂(01¹0) からの 15μm の赤外発光が観測されており、これらの惑星におけるエネルギー散逸を見積もるのに原子分子過程の理解が求められている³³。

本稿の読者には、大気や惑星の化学に馴染みがない方が多いと思いますが、本稿が契機となって、ちょっと別の研究分野の世界(とはいっても、

原子分子過程の研究と大気の研究は「赤の他人」ではないと思いますが)を垣間見てみようかな、という方がいらっしゃれば望外の喜びです。また、本稿では気相均一反応のみを例示しましたが、不均一反応もまた大気化学や宇宙科学の重要な分野として位置づけられていることを付け加えておきたいと思います。不均一反応については、文献3, 4, 5で詳しく紹介されています。

文献や補足など

1. 検出器を太陽を背にして地球に向ける。太陽紫外線が地球大気によって後方散乱される光を計測して、大気中の微量成分濃度を導出する。
2. H. Okabe, *Photochemistry of small molecules*, Wiley-Interscience, 1971.
3. 廣田榮治 編, フリーラジカルの科学, 学会出版センター, 1998.
4. 秋元肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷺田伸明 編, 対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 2002.
5. 鷺田伸明 編, 大気の化学—分子科学によるアプローチ—, 特定領域研究「大気化学・燃焼化学における新規ラジカル連鎖反応」研究報告書, 2005.
6. G. P. Brasseur and S. Solomon, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, 3rd Edition, Springer, 2005.
7. J.-C. Gérard et al., *J. Geophys. Res.*, 102, 285-294, 1997.
8. D. K. Chakrabarty, *Adv. Space Res.*, 32, 1685-1688, 2003.
9. NIST Chemical Kinetics Database, <http://www.nist.gov/>
10. Solomon 博士は、1980年代後半に発見された南極成層圏オゾンホールに関する研究で世界的に有名である。大気シミュレーションを用いたグローバルな大気化学の研究において数多くの業績を残している。
11. S. Solomon, *Planet. Space Sci.*, 31, 135-139, 1983.
12. Ø. Lie-Svendsen, *Plant. Space Sci.*, 39, 929-943, 1991.
13. J.-C. Gérard et al., *Geophys. Res. Lett.*, 18, 1695-1698, 1991.
14. R. D. Sharma et al., *J. Geophys. Res.*, 101, 275-281, 1996.
15. V. Kharchenko et al., *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 60, 95-106, 1998.
16. N. Balakrishnan et al., *J. Geophys. Res.*, 105, 18549-18555, 2000.
17. M. Gilibert et al., *J. Chem. Phys.*, 97, 5542-5553, 1992.
18. R. Sayós et al., *Chem. Phys. Lett.*, 284, 101-108, 1998.
19. N. Balakrishnan and A. Dalgarno, *Chem. Phys. Lett.*, 302, 485-488, 1999.
20. J. W. Duff et al., *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2043-2046, 1994.
21. R. D. Sharma et al., *J. Geophys. Res.*, 103, 14753-14768, 1998.
22. T. Nakayama et al., *Geophys. Res. Lett.*, 32, L24803, doi:10.1029/2005GL024609, 2005.
23. B. L. G. Bakker et al., *Chem. Phys. Lett.*, 294, 565-570, 1998.
24. S. F. Adams, *J. Phys. Chem.*, A105, 5977-5983, 2001.
25. T. Nakayama et al., *J. Geophys. Res.*, 108, Art.No. 4668, doi:10.1029/2003JD003709, 2003.
26. T. Nakayama et al., *J. Phys. Chem.*, A109, 10897-10902, 2005.
27. R. N. Zare and D. R. Herschback, *Proc. IEEE*, 51, 173-182, 1963.
28. Y. Matsumi et al., *J. Chem. Phys.*, 104, 7036-7044, 1996.
29. N. Taniguchi et al., *J. Phys. Chem.*, A104, 3894-3899, 2000.
30. K. Takahashi et al., *J. Geophys. Res.*, 107, Art. No. 4290, doi:10.1029/2001JD001270, 2002.

31. D. B. Oakes et al., *J. Geophys. Res.*, 99, 23249, 1994.
32. J. Bishop and R. Link, *J. Geophys. Res.*, 104, 17157-17172, 1999.
33. K. J. Castle et al, *J. Geophys. Res.*, 111, A09303, doi:10.1029/2006JA011736, 2006.