

熱圏・中間圏の窒素酸化物の化学

中山 智喜 [1]; 高橋 けんし [2]; 松見 豊 [3]
 [1] 名大 STE 研; [2] 京大次世代ユニット; [3] 名大 STE 研

NO_x chemistry in the mesosphere and thermosphere

Tomoki Nakayama[1]; Kenshi Takahashi[2]; Yutaka Matsumi[3]
 [1] Nagoya Univ.; [2] KUPRU, Kyoto Univ.; [3] STE Lab., Nagoya Univ.

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

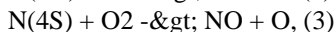
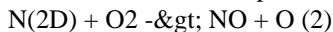
In the mesosphere and thermosphere, nitric oxide (NO) is one of the most important constituents. The escaping 5.3 micrometer NO radiation contributes significantly to cool the thermosphere. The reaction of NO with O₂⁺ and the photoionization of NO by solar Lyman-alpha emission controls the ion composition of the D- and E-region of the ionosphere. In addition, the downward flow of NO_x (NO+NO₂) from the lower thermosphere to the upper stratosphere may cause significant loss of O₃, especially in the polar night regions.

The sink of the NO_x in the mesosphere and thermosphere is the reaction of the ground state nitrogen atom, N(4S), with NO:

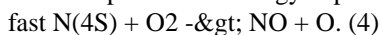
$$\text{N}(4\text{S}) + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(3\text{P}). \quad (1)$$

Although a number of kinetic studies of the reactions involving N(4S) atom have been reported at room temperature, agreement among them is relatively poor. In previous kinetic studies, several techniques such as microwave discharge of N₂, vacuum ultraviolet (VUV) flash photolysis of N₂O, and pulsed radiolysis of N₂, were employed to generate the N(4S) atoms. For N(4S) detection, mass spectrometry techniques were used in several studies. With nitrogen atom lamps, resonance fluorescence detection and resonance absorption detection of the N(4S) atoms were also used. In the present study, it is demonstrated that the laser flash photolysis/VUV-laser induced fluorescence (LIF) detection technique is a powerful tool for the study of the kinetics of the reaction (1). The N(4S) atoms produced following 193.3-nm laser irradiation of NO were directly detected by the VUV-LIF technique at 120.07 nm which corresponds to the N(2p²3s 4P^{1/2} - 2p³ 4S^{3/2}) transition. The tunable VUV laser around 120.07 nm was generated by four-wave sum frequency mixing in Hg vapor. The rate constants for the reactions of N(4S) with NO was determined to be 3.8×10^{-11} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.

The sources of thermospheric nitric oxide are the chemical reactions (2) and (3).



Reaction (2) is thought to dominate the NO production in the lower thermosphere, while the contribution of reaction (3) to NO production was thought to be small because the reaction rate is small at the temperatures encountered in the lower thermosphere. Atmospheric models including the reaction (2) and (3) underestimate the observed NO density in the lower thermosphere around 105 km. As an additional source, it has been suggested that suprathermal (or fast) N(4S) atom can react with O₂ to form NO in the thermosphere at an energy depend rate, which is considerably faster than that at thermal equilibrium for gas temperature:



The model calculations have extensively been performed to evaluate the translational energy distributions of N(4S) and the formation efficiency of NO through reaction (4) in the thermosphere. The suprathermal N(4S) atoms subsequently collide with ambient molecules (N₂ and O₂) in addition to reaction (4). The thermalization cross sections of N(4S) with ambient gases are crucial to evaluate the NO formation in the thermosphere. In the present study, the first experimental determination of the collisional relaxation rates of suprathermal N(4S) in collisions with N₂ and O₂ has been reported. A small amount of NO₂ diluted in an excess amount of bath gases (N₂ and O₂) is photolyzed at 193 nm, and the suprathermal N(4S) atoms produced are detected by a technique of VUV-LIF. Measurements of time-resolved Doppler profiles of the suprathermal N(4S) atoms enable us to evaluate the time-dependent translational energy distributions of the N(4S) atoms in bath gas. From the experimental results and Monte-Carlo calculations based on an elastic hard-sphere model, the collision radii between N(4S) and the bath gas molecules are determined to be 3.2 and 2.8 in units of 10⁻¹⁵ cm² for the bath gas of N₂ and O₂, respectively.

NO_x(NO+NO₂) は、1) NO の 5.3 μm の赤外放射が下部熱圏の主要な冷却機構である、2) NO による Lyman-alpha 線の吸収や NO と O₂⁺イオンとの反応が、D 領域や E 領域の重要なイオン生成過程である、3) NO_x 触媒反応により O₃ を消失させることから、中間圏や熱圏におけるエネルギー収支やイオン・化学組成の決定に主要な役割を果たしている。本研究では、中間圏および熱圏における NO_x の生成・消失過程として重要な電子基底状態窒素原子 N(4S) の化学反応過程について、実験的研究を行った。

中間圏および熱圏において、NO_x は主に、N(4S)+NO 反応により消失すると考えられている。従来、N(4S) 原子の反応計測においては、N₂ のマイクロ波放電を利用して N(4S) を生成する方法が用いられてきたが、様々な電子励起種やイオンが同時に生成し、N(4S) の反応計測に干渉する可能性があった。また、N(4S) の検出には、質量分析法や原子共鳴蛍光法が用いられてきたが、感度が十分ではなかった。そのため、大気化学的に重要であるにもかかわらず、N(4S) の反応過程に関する詳しい知見は得られていない。本研究では、NO への 193 nm レーザー光照射を用いた新しい N(4S) 生成

法を開発した。また、N(4S) 検出には、我々が開発した真空紫外レーザー誘起蛍光 (VUV - LIF) による高感度検出法を用いた。これらの新たな N(4S) 生成・検出法を用い、反応計測を行った。N(4S) は、 $2p^2 3s^4 P_{1/2} - 2p^3 4S_{3/2}$ 遷移を用いた 120.07 nm での VUV-LIF 法により検出した。120.07 nm 付近の真空紫外光は、Hg 蒸気を用いた四光波混合和周波発生により発生させた。NO が過剰に存在する擬一次反応条件で、光分解光と検出光の照射時間間隔を変化させ、反応にともなう N(4S) の LIF 信号の減衰を観測した。本研究の結果、N(4S)+NO 反応の 295K における速度定数 3.8×10^{-11} ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を決定した。

熱圏において、NO は、第一電子励起状態窒素原子 N(2D) と O₂ との反応により生成すると考えられてきた。近年、人工衛星により観測された下部熱圏における NO 存在量が、大気モデリングによる予測よりも多いことが報告され、観測された NO 存在量を説明するための新たな NO 生成過程として、高速な N(4S) と O₂ との反応による NO 生成が提案されている。高層大気において、並進励起した N(4S) は、N₂ が主に太陽極端紫外線の吸収や高エネルギー電子との衝突により解離し、生成すると考えられている。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が、これまでに実験がなされていなかった。本研究では、N₂, O₂ との衝突における 高速な N(4S) の並進エネルギー緩和過程について、初めて実験的研究を行った。実験は、衝突相手 (N₂, O₂) が 1 Torr 存在する条件下において、NO₂ に 193 nm レーザー光を照射し、並進励起した N(4S) を生成した。検出レーザー光の波長を N(4S) の共鳴波長付近で掃引し、N(4S) のドップラープロファイルを観測した。N(4S) 生成のための分解光と、検出光間の遅延時間を変化させつつ、各遅延時間における N(4S) のドップラープロファイルを計測した。実験的に求められた平均並進エネルギーの時間変化をよく再現する並進緩和断面積を、モンテカルロシミュレーションを用いて計算し、N₂, O₂ との衝突に関して、それぞれ $3.2, 2.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ を得た。本研究で得られた並進緩和断面積は、高層大気における N(4S) のエネルギー分布関数を求める上で、有用である。