

真空紫外レーザーによる原子・フリーラジカルの検出

松見 豊・高橋けんし

Detection of Atoms and Free Radicals Using Vacuum Ultraviolet Laser Systems

Yutaka MATSUMI and Kenshi TAKAHASHI

Recent techniques with tunable vacuum ultraviolet (VUV) lasers for detection of the atoms and radicals which are related to atmospheric chemical reactions are reported. Chemically produced species such as H, D, O(³P_j), O(¹D), Cl(²P_j), CO and ClO are measured directly using a VUV laser-induced fluorescence technique. The tunable VUV laser light is generated by a four-wave differential mixing ($2\omega_1 - \omega_2$) technique in rare gas media with dye lasers pumped by an excimer laser. The results of the experimental studies on the ozone destruction reaction, $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$, and on ozone photolysis in the UV region are described.

Key words: vacuum ultraviolet, tunable laser, atmospheric reaction, laser-induced fluorescence, radical

酸素原子、塩素原子や水素原子が関与する気相の反応は大気環境化学で非常に重要な役割を果たしている。しかしながら、実験室内でさえ酸素原子、塩素原子や水素原子を高感度に検出し、その反応生成・消滅過程を動的に解明することは最近まで困難であった。これらの原子がきわめて短い波長領域 (<150 nm) にしか強い吸収をもっていないからである。最近のレーザーの高出力化や波長変換技術の発展により、真空紫外領域 (100~200 nm) で連続的に波長可変でかつ波長幅の狭いレーザーが利用できるようになった。筆者らは、この波長可変真空紫外レーザーを用いて、大気化学反応に関与する原子・フリーラジカルの検出や状態解析の研究を行っているので紹介する。筆者らが検出している原子・分子と真空紫外レーザー波長を表1にまとめた。

1. 実験手法

筆者らは、大気化学反応あるいは光分解過程の反応物や生成物の検出に、真空紫外レーザーを光源にしたレーザー誘起蛍光 (LIF) 法を用いている。光分解過程の研究では、光分解用のパルスレーザーを低圧の試料ガスに照射して、短い遅延をおいて真空紫外のパルスレーザーを照射し誘起蛍光を観測する。化学反応、たとえば $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ の形の反応の研究では、反応物である活性種 A の発生に安定

な分子 (AX) の光分解 ($\text{AX} + h\nu \rightarrow \text{A} + \text{X}$) を用いる。AX と BC の混合気体にパルス光分解レーザーを照射し、その後遅延をおいて反応物 A または生成物 AB や C を真空紫外レーザーを用いて検出する。光分解レーザーと検出レーザーの間の遅延時間を変化させて反応の進行状況を観測する。

実験装置の一例を図1に示す。酸素原子基底状態 O(³P) を検出するために、2台の色素レーザーを1台のXeClエキシマーレーザーで励起し、Krを媒体とした四光波混合

表1 筆者らが真空紫外レーザー誘起蛍光法を使用して検出している原子・分子とその波長。

検出原子 分子	波長 (nm)	真空紫外レーザーの発生法、 媒体、使用波長 (nm)
O(³ P _j)	130	($2\omega_1 - \omega_2$) in Kr, $\omega_1 = 212.56$, $\omega_2 = 575$
O(¹ D)	115	3ω in Xe, $\omega = 345$
H(² S) D(² S)	122	($2\omega_1 - \omega_2$) in Kr, $\omega_1 = 212.56$, $\omega_2 = 847$
Cl(² P _j)	135	($2\omega_1 - \omega_2$) in Kr, $\omega_1 = 212.56$, $\omega_2 = 497 \sim 520$
ClO	170~184	($2\omega_1 - \omega_2$) in Xe, $\omega_1 = 249.62$, $\omega_2 = 390 \sim 470$
CO	155~174	($2\omega_1 - \omega_2$) in Xe, $\omega_1 = 249.62$, $\omega_2 = 440 \sim 640$

($2\omega_1 - \omega_2$): 光波差周波発生, 3ω : 3倍波発生。

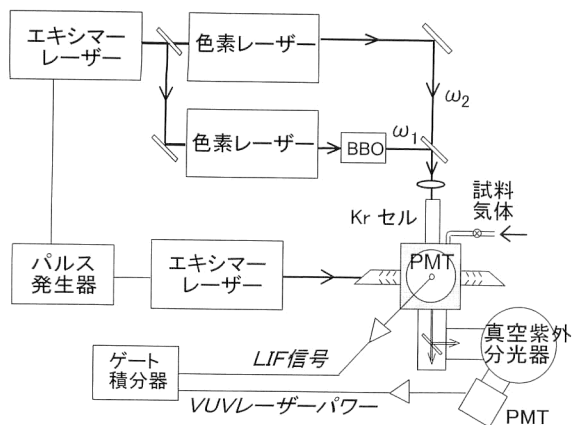


図1 筆者らが使用している真空紫外レーザーを用いた大気化学反応解析の実験装置の模式図。O(³P)を130 nmのレーザーで検出する例を示した。PMT：光電子増倍管，BBO：倍波発生用BBO結晶。

の差周波発生 ($2\omega_1 - \omega_2$) で130 nm 付近の連続波長可変レーザー光を得る。1つの色素レーザーは425.12 nmで発振させ、BBO結晶を用いて ω_1 光212.56 nmに変換している。この ω_1 光はKr原子の電子励起状態に二光子共鳴となっている。Krに入射するもう1つの色素レーザーの出力 ω_2 (~575 nm)を掃引することにより、130 nm 付近の波長可変光を得る。この差周波発生や3倍波発生の手法により、110~200 nmの範囲の連続波長可変で波長幅の狭く ($0.2 \sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$)、時間幅の狭い (数 ns) レーザーパルスを得ることができる。波長可変真空紫外レーザー光の発生と応用の詳細については、解説・総説がある^{1,2)}。

真空紫外発生用のKrあるいはXeガスのセルと反応セルはLiF結晶の窓で仕切られている。蛍光の検出には、LiF窓やMgF₂窓をもち、真空紫外領域にのみ感度があり紫外・可視に感度のないKBr光電面 (110~150 nm) やCsI光電面 (110~200 nm) の光電子増倍管を用いている。真空紫外レーザーの強度は分光器を通してモニターする。

2. 最近の研究結果

2.1 ClOラジカルの検出とオゾン層破壊反応の解析

ClOラジカルは、オゾン層を触媒的に破壊するClO_xサイクルの中心的な役割を果たす。しかしながら、ClOラジカルを高感度で検出する手段がなかった。ClOは300 nm 付近の紫外領域に強い光吸収 ($A^2\Pi - X^2\Pi$ 遷移) を有する。しかし、この光吸収を利用してレーザーで励起しても、電子励起状態 $A^2\Pi$ で前期解離を起こすので蛍光を観測することはできなかった。172 nm 付近の真空紫外レーザーを用いて、筆者らは初めてClOラジカルのLIF検出に成功した³⁾。この方法により、化学反応によるClOラジカル生成過程を詳細に調べることが可能になった。170 nm 付近の真

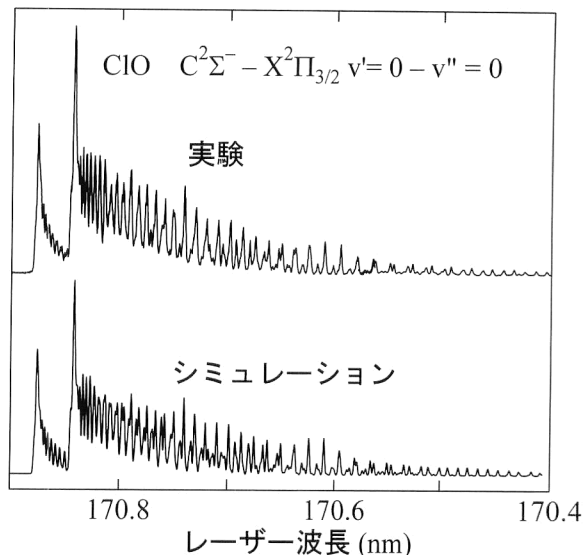
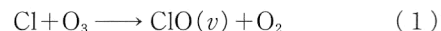


図2 ClOラジカル $C^2\Sigma^- - X^2\Pi$ 遷移 (0, 0) バンドのレーザー励起スペクトル。横軸は真空紫外レーザーの波長。上図はCl+O₃ → ClO+O₂の反応で生成したClOの実験スペクトル。下図は分子定数から計算したシミュレーションスペクトル。

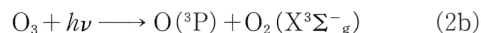
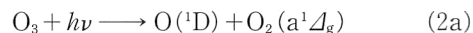
空紫外レーザー光は、Xeガスを媒体とした四光波混合の差周波発生 ($2\omega_1 - \omega_2$) で得た。図2に、ClOラジカルの真空紫外レーザー励起スペクトルの一例を示す。スペクトル測定から、CFCs(chloro-fluoro-carbons)を起源としたオゾン破壊反応：



で生成するClOラジカルの振動状態分布を求めている⁴⁾。

2.2 オゾンO₃の光分解過程

オゾンの紫外光分解過程には次の2つがある。



式(2a)と(2b)の光分解過程のエネルギー閾波長は、それぞれ309 nmおよび1180 nmである。光分解生成する酸素原子のうち、式(2a)のO(¹D)のみが水蒸気と反応してOHラジカルをつくる。OHラジカルは、大気化学できわめて重要なラジカルである。大気中のOHラジカルの生成量を見積もるうえで、オゾンが光分解する際の(2a)と(2b)の過程の比率が問題となる。300~330 nmの波長領域の分岐比が下部成層圏および対流圏において重要である。筆者らは励起状態酸素原子O(¹D)および基底状態にある酸素原子O(³P)をそれぞれ115 nmおよび130 nm 付近の真空紫外レーザーによりLIF測定し、この分岐比を直接測定している^{5,6)}。

以上のように、真空紫外領域のレーザー誘起蛍光法を用いて、原子やラジカルを検出することにより大気化学の重要な反応過程の知見を得ている。

文 献

- 1) 粕谷敬宏, 塚越幹郎 編著: 真空紫外域のレーザー分光, 日本分光学会測定法シリーズ 23(学会出版センター, 1991).
- 2) 築山光一, 稲垣陽介, 川崎昌博: “波長可変真空紫外レーザーを用いた化学反応ダイナミクス”, レーザー研究, **22** (1994) 380-392.
- 3) K. Takahashi, R. Wada, Y. Matsumi and M. Kawasaki: “Product branching ratios for O(³P) atom and ClO radical formation in the reactions of O(¹D) with chlorinated compounds,” J. Phys. Chem., **100** (1996) 10145-10149.
- 4) Y. Matsumi, S. Nomura, M. Kawasaki and T. Imamura: “Vibrational distribution of ClO radicals produced in the reaction $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$,” J. Phys. Chem., **100** (1996) 176-179.
- 5) A. R. Ravishankara, G. Hancock, M. Kawasaki and Y. Matsumi: “Photochemistry of ozone: Surprise and recent lessons,” Science, **280** (1998) 60-61.
- 6) N. Taniguchi, K. Takahashi and Y. Matsumi: “Photodissociation of O_3 around 309 nm,” J. Phys. Chem., **A104** (2000) 8936-8944.

(2001年7月12日受理)