

Title	3.地球大気の中間圏・下部熱圏における中性大気組成と光化学・化学反応(地球と天体の物理(1),<特集>境界領域II)
Author(s)	福山, 薫
Citation	物性研究 (1972), 18(6): 287-301
Issue Date	1972-09-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/88522
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

3. 地球大気の中間圏・下部熱圏における 中性大気組成と光化学・化学反応

京大・理 福山 薫

§ 1. はじめに

地球大気中間圏(約50~85 km)・熱圏(約85 km以上)では、我々の生活圏である対流圏とは異なり、光化学・化学過程が卓越している。

中間圏・下部熱圏は、地上にくらべて大変低圧^{*)}であるために、地上付近では一般に見られない遊離原子・遊離基・準安定励起状態の原子・分子が存在している。これらの組成は反応鎖の形成等、また大気光^{**)}等の現象に関しても重要である。

近年、ロケット・大気球等によるこれらの高度領域での中性大気組成の鉛直分布の測定は漸増しているが、まだ十分ではない。濃度分布が未知の成分もまだ多くあり、中間圏・下部熱圏での熱収支の季節・緯度変化の決定に対して必要な中性微量成分の分布は、観測からはまだ決定できない段階である。それに対して、今まで得られた室内実験・観測等からの結果を利用して、光化学・化学反応理論にもとづき、さらに分子拡散等による輸送効果を含めた理論的な中性大気モデルを作り上げるための努力がなされてきている。

ここでは、この理論大気モデルから得られた中性大気組成や、超高層大気で重要な準安定・励起状態の成分について簡単に述べる。

§ 2. 中性大気組成の鉛直分布

高度約90 kmまでの多量成分は図1で示すようにO₂とN₂である。成層圏(高度約15~50 km)以上では、図1では判別できないが、O₃や水素組成等の化学的に活性な微量成分が重要である。特に高度20~30 kmには、O₃が比較的多量に存在し、一

*) 地上付近では気圧は約1000 mb, 粒子の衝突頻度は約10⁸回/秒であるのに対して、高度100 kmでは気圧は約3×10⁻⁴ mb, 粒子衝突頻度は約10²回/秒である。

***) 地球大気の励起分子・原子が発する光。光学的には極光と大差ないが、極光は高緯度でのみ見られるのに対して、大気光は地球上どこでも見られ、強度は極光より弱い。

般にオゾン層と呼ばれている領域がある(図2)。

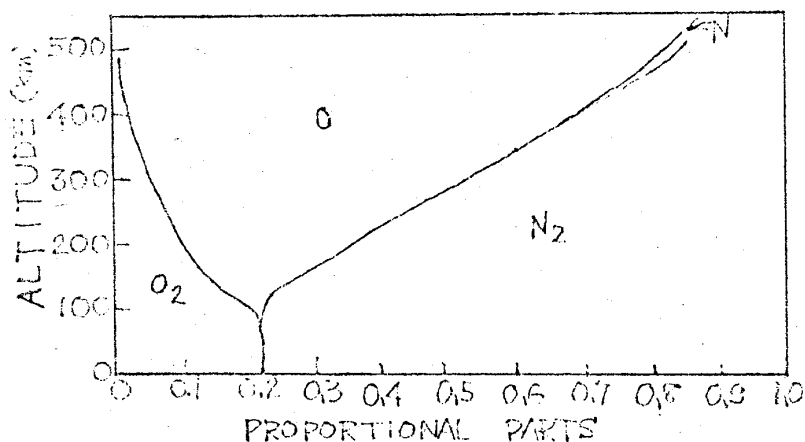


図1 高度500 kmまでの多量成分の相対的な割合
[HANDBOOK OF GEOPHYSICS
AND SPACE ENVIRONMENTSより]

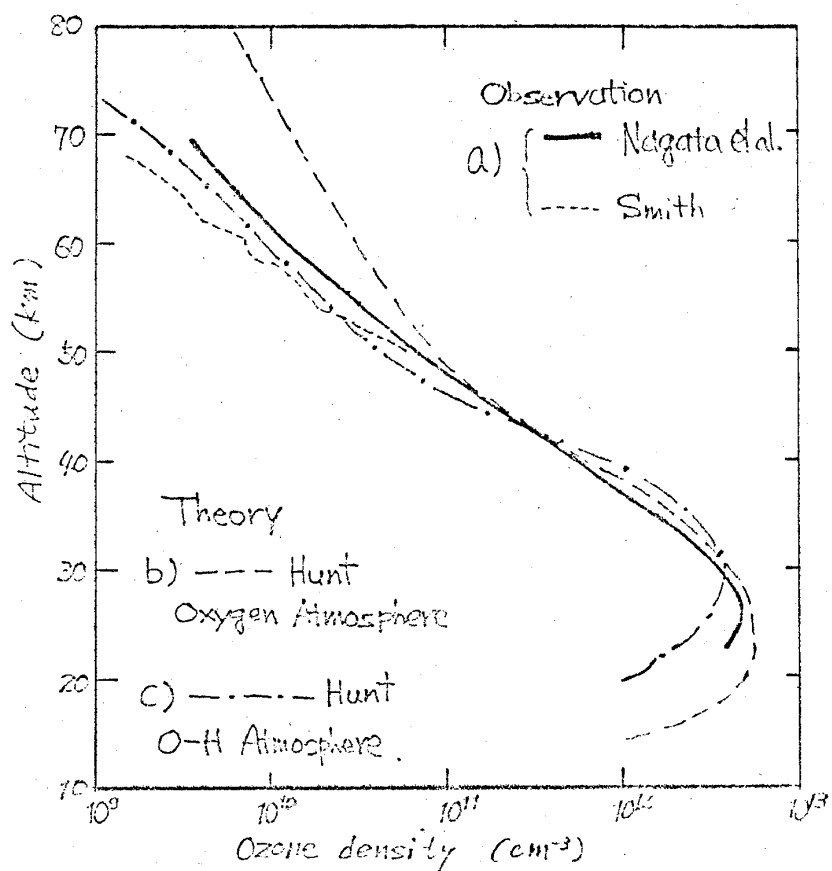


図 2

超高層大気はこのオゾン濃度分布を説明する最初の「古典的」光化学理論は、1930年代初めに Chapman¹⁾より出された。それに含まれた反応は、酸素同素体(O, O₂, O₃)からなっている。この「古典的」理論は成層圏の光化学を説明し得ると一般に考えられてきた。しかしながら、実験室で得られた最近の反応速度係数から「古典的」反応機構にもとづいて O₃ の濃度を計算すると、観測される濃度(図2の曲線a)より約1桁大きい(図2のb)。そこで、酸素原子・オゾンが高度約60 km以上でH, OH, HO₂との反応により減少することに注意をむけた Bates と Nicolet²⁾ の議論にもとづいて、水素成分を含めた大気でのオゾン光化学についてより詳しい研究が行なわれてきた³⁾。その光化学平衡モデルによると、主に水素原子との反応



によって、酸素大気モデルにくらべオゾン濃度の著しい減少がみられる(図2のc)。

70 km以下の昼間での O₃ の鉛直分布については、この酸素-水素大気的光化学平衡理論から得られたものと、観測から得られる分布とはかなりよく一致しているが、その高度領域以上、特に下部熱圏での中性微量成分の高度分布は、後に述べる窒素成分を含めた酸素-水素-窒素大気モデルによっても完全には説明し得ない。特に、酸素原子・分子について、O₂ の光解離



と、O の3体結合



(Mは第3体を示す)の間の光化学平衡から予想される濃度比 $[\text{O}]^2 / [\text{O}_2]$ は、高度120 kmで約 10^{17} cm^{-3} であるが、観測によるとその高度では 10^{10} cm^{-3} であり、光化学平衡理論からの大きなずれがある⁴⁾。この大きな違いから輸送過程が $[\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ ($[\]$ は濃度 $\text{particles} \cdot \text{cm}^{-3}$ を示す)の高度変化の決定に重要な役割を演じていることが予想される。そこで熱圏において最も重要な輸送効果である分子拡散を考えに入れると、この比は約 10^{11} cm^{-3} に減少し、さらに種々の大気運動によって生ずる渦拡散(乱流混

地球大気の中間圏，下部熱圏における中性大気組成と光化学，化学反応合)^{*}の効果を導入すると，観測との差はより小さくなる。つまりこれはO₂，Oの解離・再結合過程を含めたO，O₂の分布を考慮すると，酸素分子の光解離率は約90 km以上の全高度で酸素原子の再結合率より大であるために，渦混合によってOの下向き輸送・O₂の上向き輸送が存在することによって説明される。

最近では，これらの渦，分子拡散を含めて各組成の連続方程式（質量保存則）を数値的に解くことが試みられている。それによって，酸素-水素大気⁵⁾，さらに窒素成分を含めた酸素-水素-窒素大気⁶⁾や，中間圏において水蒸気と同様に，水素成分の重要な生成源と考えられるCH₄をも含めた大気モデル⁷⁾に対して，各組成の濃度分布が求められつつある。

この鉛直方向の連続方程式は，n_iをi番目の組成の粒子密度，Q_i，L_iをそれぞれ化学反応による生成・消滅率，Φ_iを鉛直方向のフラックスとすると，次のように書かれる。

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = Q_i - L_i - \frac{\partial \Phi_i}{\partial z} \quad (2.4)$$

またフラックスΦ_iは

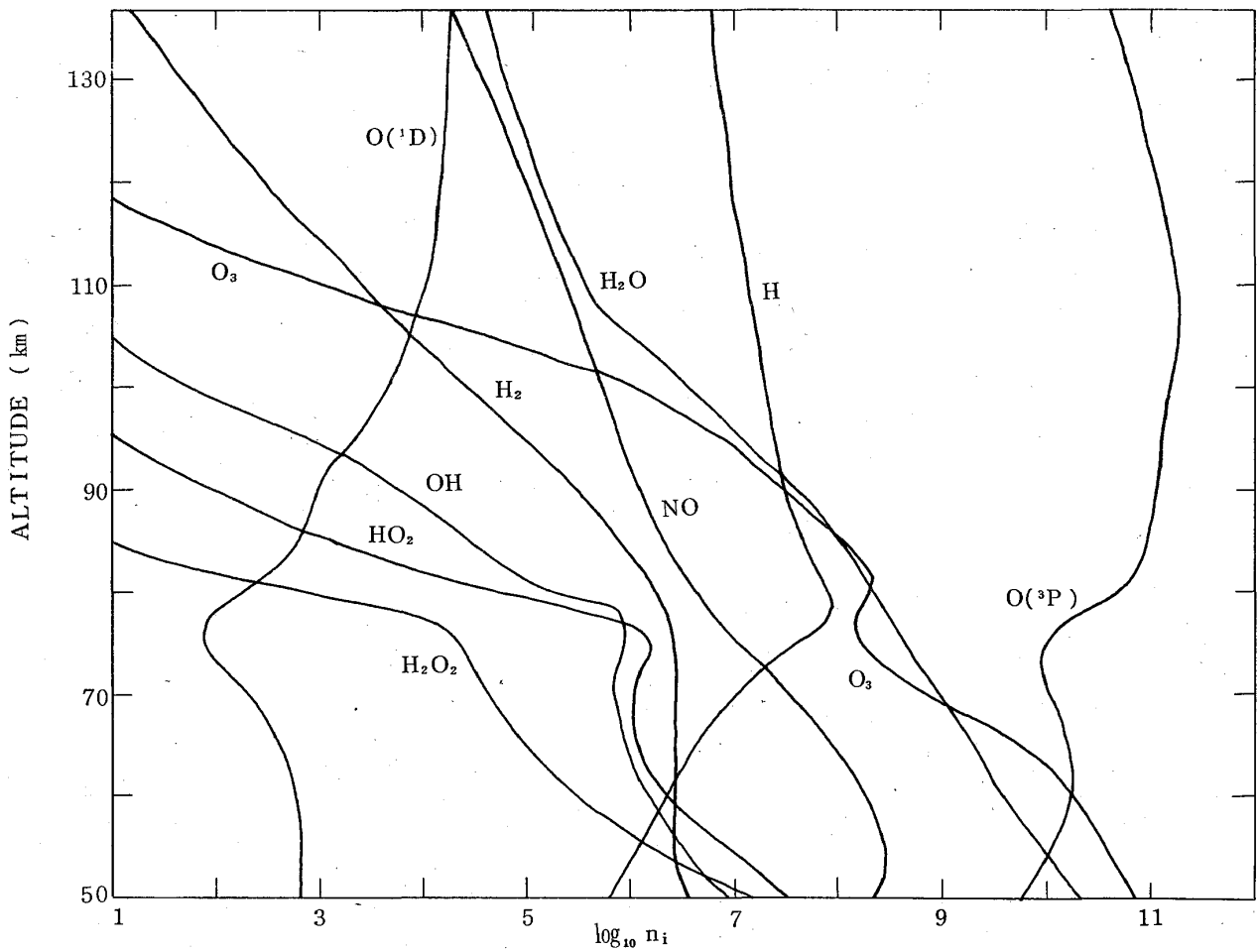
$$\Phi_i = -D_i \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{n_i}{H_i} + \frac{n_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] - D_{\text{eddy}} \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{n_i}{H_{\text{mix}}} + \frac{n_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] \quad (2.5)$$

により与えられる。ここで，D_i，D_{eddy}はそれぞれ分子拡散係数，鉛直渦拡散係数である。H_i，H_{mix}はそれぞれi番目の組成のスケールハイト，混合大気のスケールハイトで，Tは絶対温度である。

図3はこれらの計算から得られた各組成の昼間での鉛直濃度分布である。

次に，理論的大気モデルに含まれる酸素・水素・窒素の各成分の特性について簡単に述べる。

*) 観測によると，乱流混合の効果は高度約120 km以下で有効。約100～110 kmで最大で有効鉛直渦拡散係数の直は，10⁷ cm² sec⁻¹程度である。この高度領域での酸素原子に対する分子拡散係数の値は～5×10⁶ cm² sec⁻¹である。



2.1 酸素成分

酸素成分は高度90km以上では、太陽紫外線を Schumann-Runge 連続(1290 - 1750 Å)で吸収して解離され、 $O(^1D)$ 、 $O(^3P)$ を生成し90~70kmでは Schumann-Runge 帯(1759 - 1950 Å)での前駆解離により、70km以外では Herzberg 連続(1850 - 2600 Å)で、2つの $O(^3P)$ を生成する。

オゾンでは中間圏で、主に Hartley 帯(2000 - 3100 Å)により、 $O(^1D)$ 、 $O_2(^1\Delta_g)$ または $^1\Sigma_g^+$ に解離される。成層圏以下では Huggins 帯(3200 - 3600 Å)と可視領域の弱い Chappuis 帯(4400 - 7400 Å)の光解離によって、 $O_2(^3\Sigma_g^-)$ 、 $O(^3P)$ を形成する。

O_2 、 O_3 の生成反応の主要なものとしては、3体結合反応





と、



がある。(2.6)は下部熱圏・上部中間圏で、(2.7)、(2.8)は下部中間圏で重要である。

O_2 に対しては、中間圏・下部熱圏を通じて鉛直上向きフラックスが存在し、熱圏へ輸送された O_2 は、Schumann-Runge連続で解離され、 O を生成し、 O の下向き輸送に伴って生ずる3体結合反応(2.6)で O_3 を形成するという一つの循環が存在する。

一方、 O_3 に対する渦拡散輸送効果は小さいが、 $[\text{O}_3]$ 分布は $[\text{O}(^3\text{P})]$ に強く依存しているために、 $\text{O}(^3\text{P})$ への輸送効果から間接的に影響され、 $[\text{O}(^3\text{P})]$ の分布と同様に80-85 km付近に $[\text{OH}]$ 、 $[\text{H}]$ 等の極大に対応して、極小があり、この高度付近で不規則な変化が生じている。

2.2 水素成分

中間圏での H_2O 、 H 、 H_2 、 OH 、 HO_2 、 H_2O_2 、 CH_4 を含む主な反応機構について図4に示した。水素成分の主な生成源は H_2O 、 CH_4 の紫外線及び $\text{O}(^1\text{D})$ による解離である。

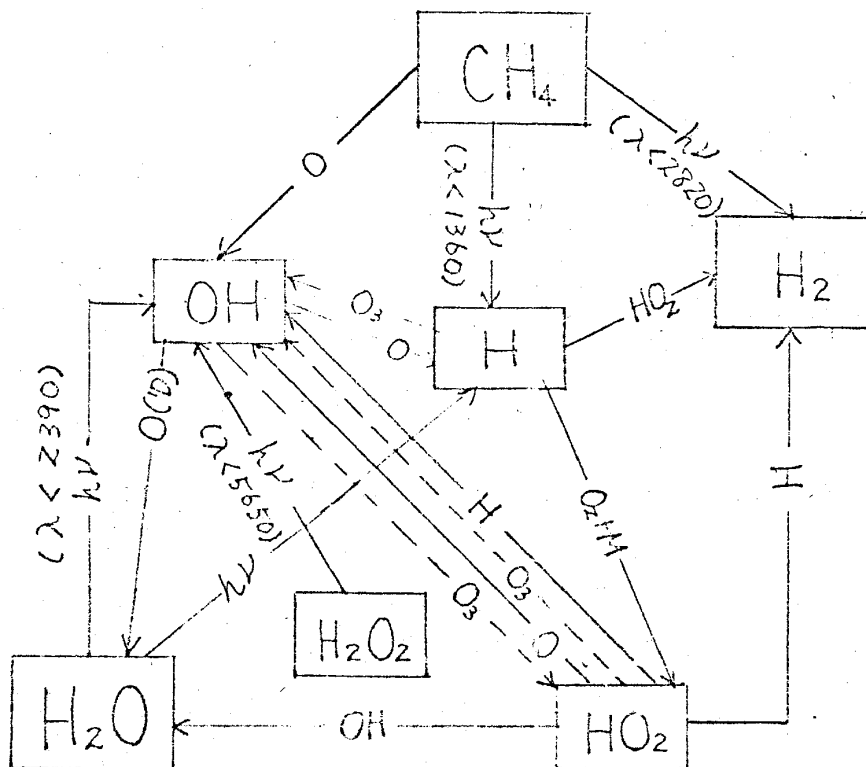


図 4

中間圏での水蒸気の濃度測定はほとんどないが、成層圏での気球を利用した露点ゾンデや放射による観測では、 H_2O の混合比は $(1.0 \sim 3.5) \times 10^{-6} \text{g H}_2\text{O/g air}$ であり⁸⁾、高度とともに増加する傾向を示している(図5)。この増加の原因としては、水素成分の重要な生成源として最近注目されてきている CH_4 と、 H_2 の酸化が考えられる⁹⁾。この CH_4 は生物に関連した物質により下層大気内で生成されて上層へ輸送されたものと考えられる。観測によると、 CH_4 は高度44-62kmの間で $0.25 \pm 0.02 \text{ ppmv}$ 存在しており、これは対流圏での20%にしかすぎない¹⁰⁾。

高度約75km以上では、 H_2O の生成率は解離による消滅率より小さいために、この消失を補償する拡散による上向き輸送が存在すると考えられる。 OH 、 HO_2 に対しては輸送効果は小さく、反応の特性時間も短いために光化学平衡が成立している。また、90km以下で $\text{O}(^3\text{P})$ 、 O_3 との反応により、 $\text{O}(^3\text{P})$ 、 O_3 の濃度を減少させる効果があり、75km以上での $[\text{OH}]$ 、 $[\text{HO}_2]$ の急激な減少のために80km付近で、 $[\text{O}(^3\text{P})]$ 、 O_3 の顕著な濃度傾向がみとめられる。

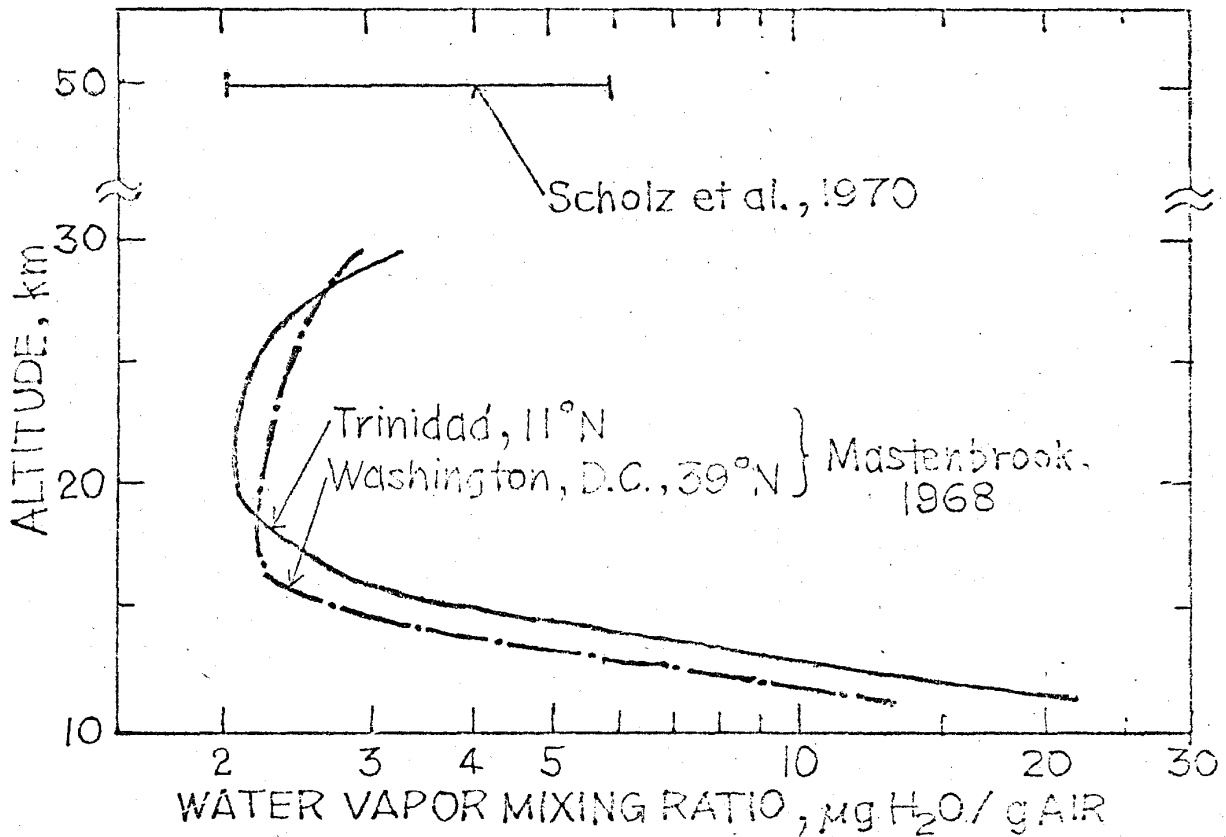


図 5

味ある O, O₂, N, OHの準安定・励起状態の成分について簡単に述べる。

3.1 生成過程

超高層において、酸素原子・分子の準安定励起状態で重要であるのは O(¹S), O(¹D), O₂(³Σ_u⁺), O₂(¹Σ_g⁺), O₂(¹Δ_g) である。これらは昼間ではいずれも、オゾンの Hartley 帯及びそれ以下の波長域の太陽紫外線吸収による光分解で形成されると考えられる。また、¹D, ¹S 状態の原子は酸素分子の Schumann - Range 連続とそれ以下の波長での光解離によっても形成される。

オゾンは赤外から遠紫外までの幅広い波長域で光解離されて、酸素原子・分子を生成する。エネルギー的に可能な生成物は表 1 に示した。

表 1 オゾンの光解離によるエネルギー的に可能な生成物
波長の単位は Å, () はスピン禁制遷移

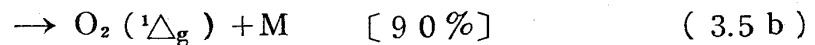
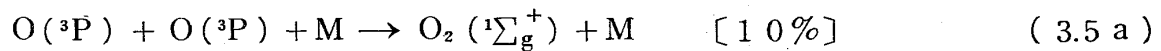
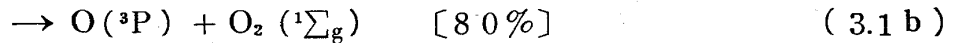
O \ O ₂	³ Σ _g ⁻	¹ Δ _g	¹ Σ _g ⁺	³ Δ _u	³ Σ _u ⁺
³ P	11798	(6113)	(4631)	2336	2300
¹ D	(4108)	3103	2670	(1705)	(1685)
¹ S	(2366)	1995	1806	(1306)	(1294)

これらの生成物のうちどれが現実にそれぞれの波長域で形成されるかということはまだ問題がある。Hartley 帯吸収が最大である 2500 Å 付近で生成される酸素原子は ¹D 状態であることは一般に一致しているが、その長波長側の 3100 Å においても、³P 原子が生成されることが確かめられている¹²⁾。長波長側では、吸収断面積が減少するが、太陽紫外線強度の増加が急激であるために、この長波長側の端での O(¹D) の量子効率¹²⁾は超高層大気において重要である。一方、1995 Å 以下の短波長側では、生成される O₂ が ¹Δ_g 状態の場合、O はエネルギー的に ¹S 状態の可能性はあるが、現在のところまだ詳しく研究されていない。また、酸素分子に関しては、¹Δ_g 状態は Hartley 全領域で、¹Σ_g⁺ 状態は 2670 Å 以下で生成可能である。Hartley 吸収の最大付近の 2540 Å で O₂(¹Δ_g) の量子効率はほぼ 1 であり¹³⁾、O₂(¹Δ_g) の生成は主に 3130 - 2400 Å の O₃ の光分解によることが見出されている。

酸素分子の光解離では、Schumann - Runge 連続での吸収で O(¹D), O(³P), 1300 Å 以下で O(³P), O(¹S), 923 Å 以下で 2 個の O(¹S) の形成がエネルギー的に可能であ

る。

準安定状態の O, O₂ の生成としては，この他に再結合過程によるものがある。



等がえられるが，これらの量子効率についてはほとんど研究されていない。((3.1)¹⁴⁾，(3.5)⁷⁾ について暫定的な比率を示した。) 高度 120 km 以上では (3.1 b) が，90 km 以下では (3.2 a) が O₂ (^1Σ_g⁺) の主要な生成機構であろう。

3.2 脱励起過程と大気光

100 km 以下では主にオゾンの光分解によって生成される O (^1D) は準安定状態であり，遷移平均寿命 (約 110 秒) が長いために，発光によってエネルギーを失う前に，他の粒子との衝突により脱励起される。100 km 以上では主に Schumann-Runge 連続吸収での O₂ の解離により生成されるが，その遷移 (³P - ¹D) により，6300 Å の赤色の大気光として観測される。その強度分布は高度 200 km 付近に幅広い極大をもち，その天頂強度は 3 - 60 kR (R : rayleighs) である。

O (^1S) は主として Chapman 反応として知られている (3.4) によって生成される。

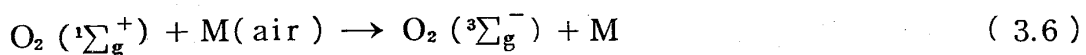
酸素原子濃度が日中極大になる100km付近で、その遷移($^1D-^1S$)による5577Åの緑色の大気光が観測される。(遷移に対する平均寿命は約0.73秒)

O(1D), O(1S)に対して中間圏・下部熱圏では水蒸気との反応が重要である。特にO(1S)は空気に対する脱励起反応は、比較的遅いが、(反応速度定数 $\approx 10^{-13}$:単位はcm \cdot molecule \cdot sec系, 以下同じ), H₂Oとの反応はO(1D)より速いか, 同程度である(O(1D)のH₂Oに対する脱励起率は $(0.8\sim 5)\times 10^{-10}$ ¹⁴⁾)。また, O(1D)とH₂, H₂Oの反応率は大体同じ($\approx 10^{-11}$)であるのに対して, O(1S)とH₂Oとの反応率はO(1S)とH₂との反応率より約 10^5 倍速い。そこでO(1S), O(1D)の濃度は, 中間圏での[H₂O]と[H₂]の比に影響を与えることが予想される。

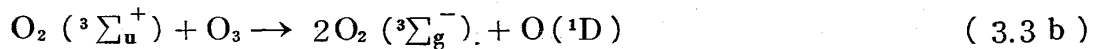
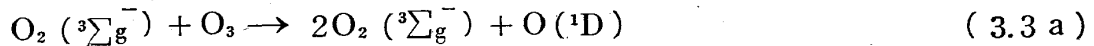
O₂($^1\Delta_g$)は中間圏に存在する準安定分子のうちで、その濃度分布¹⁵⁾に関しては航空機・ロケット等によって、脱励起反応定数¹⁶⁾に関しては室内実験において最もよく調べられている組成である。 $^1\Delta_g-^3\Sigma_g^-$ の遷移は $^1\Sigma_g^+-^3\Sigma_g^-$ と同様、電気双極子放射について選択則により禁制であるが、スピン-軌道の相互作用のための遷移が生じ、O₂($^1\Delta_g$)は磁気双極子放射によって1.27 μ (0,0)帯, 1.58 μ (0,1)帯の赤外大気放射を生ずる。

1.27 μ 帯の観測によると、その全強度は夜間で90kR, 日中は20~50MR程度で、最も強い赤外放射を与える。O₃濃度が高い成層圏上部で、最も強いが、高度85km付近に1.27 μ 放射の強い層が存在する¹⁵⁾。高度70km以上ではこの放射過程が卓越しており、相対的な冷却が行なわれるが、準安定状態であり、放射寿命(約45分)が長いために、70km以下では発光よりも空気分子との衝突によって加熱が行なわれる領域になる¹¹⁾。

O₂($^1\Sigma_g^+$)の生成過程はかなり複雑であるが、3.1で述べたように主に励起状態の酸素原子・分子、オゾンの相互反応による生成の可能性が大きい。その大気光7619Å(0,0)帯の観測¹⁷⁾によると、全強度は昼間で300kR程度である。高度90km以上では放射により(遷移寿命は約7秒), それ以下では、反応



(速度定数 $\approx 2\times 10^{-15}$ ¹⁴⁾)により脱励起される。夜光の観測によるとO₂($^1\Sigma_g^+$)は夜間においても存在するがO₂($^1\Sigma_g^+$)の生成に重要な寄与をしていると考えられるO(1D)が有意な濃度で夜間に存在しているかという問題がある。昼間はO₂, O₃の光解離による生成からO(1D)の濃度は説明し得るが、夜間におけるO(1D)の可能性としては次のような反応が考えられよう¹⁸⁾。



これらの反応の量子効率についても，今後詳しく研究される必要がある。

3.3 OH^{*}，N(²D)

励起状態の水酸基 OH^{*} の振動-回転帯は，一般に Meinel 帯の大気光として知られている。その振動-回転励起準位に対応して可視から赤外までの幅広いスペクトルにひろがっている。超高層大気での励起状態の OH の生成源としては多くの可能性がある。しかしながら，OH の双極子モーメントについて未知の点が多いために確定的ではないが，水素原子を介した一連の反応



における (3.7) の反応が最も有力である。OH^{*} の脱励起過程に関しても，その振動準位によって反応の選択性，及び反応速度係数の差がある。(例えば，OH^{*} + O₃ → 2O₂ + H の反応において，振動励起準位 v = 2 に対して反応速度定数は 1.9 × 10⁻¹²，v = 9 では (7.7 ± 0.3) × 10⁻¹² ¹⁹⁾。v < 2 ではこの反応は生じない ²⁰⁾。) 実験室において OH^{*} についての反応速度定数・エネルギー分布・双極子モーメントについての研究がさらに望まれる。

NO の生成に重要であると考えられる準安定状態の窒素原子 N(²D) は，N₂⁺，NO⁺ の解離再結合反応



N₂ と電子との衝突



により生成される ²¹⁾。昼間においては，波長 800 - 1000 Å の N₂ 吸収帯での前駆解離が最も重要な生成源である。N(²D) は波長 5199 Å の大気光で観測されるが，O₂ との脱



によって、下部電離層の電離源として重要なNOを生成する。またN(²D)は電子との衝突



により脱励起され、電子を加熱するが、計算によると日中の電離層の熱源のうち約15%をこのN(²D)が与えることが示されている²²⁾。

§4. おわりに

中間圏・下部熱圏での熱収支を与える際には、光化学過程では今まで述べてきたように太陽紫外線吸収による加熱や、再結合・脱励起過程での化学エネルギーの解放に伴う加熱が重要である。これらはもっぱら太陽輻射に依存しているために、太陽活動による変化が考えられる。太陽輻射束の太陽活動に対応したより詳しい観測が必要である。

光化学反応については、3.1で述べたようにO₂、O₃の光分解による生成物質の量子効率が未知であるものが多くあり、これらを波長の函数としてより詳しく研究されることが望まれる。化学反応については、基底状態の反応物質の反応速度定数・温度係数は、主な過程のほとんどに関してはよく知られているが、励起状態についてはこれらの量はほとんど研究されていない。

この高度領域のエネルギー収支に関しては、この他に(CO₂、H₂O等の赤外輻射過程での冷却・加熱、大気運動のエネルギー逸散による力学的な加熱・熱圏内からの熱伝導等が考えられる。特に、力学的な加熱は光化学・化学反応に伴う加熱と同程度重要であろうと考えられている。

また中間圏・下部熱圏での赤外輻射に関してはCO₂、H₂O等の吸収物質の分布や量がほとんどまだ知られていないこと他に、この高度領域では粒子の衝突頻度が小さいために局所的熱力学平衡が成立せず、下層大気での赤外輻射輸送の議論²³⁾がそのまま適用でき

ない困難性がある*)。

参 考 文 献

- 1) S. Chapman, *Qurt. J. Roy. Met. Soc.* **3**, (1930) 103.
- 2) D. R. Bates and M. Nicolet, *J. Geophys. Res.* **55**, (1950) 301.
- 3) B. G. Hunt, *J. Geophys. Res.* **71** (1966) 1385.
C. B. Leovy, *J. Geophys. Res.* **74**, (1969) 417.
- 4) T. Shimazaki, *J. Atmos. Terr. Phys.* **29**, (1967) 723.
- 5) 例えば
E. Hesstvedt, *Geofys. Publik.* **27**, (1968) No.4
M. R. Bowman, L. Thomas and J. E. Geisler,
J. Atmos. Terr. Phys. **32**, (1970) 1661.
- 6) E. Hessvedt, "Mesospheric Models and Related Experiments" ed. Fiocco,
D. Reidel Publishing Co. (1971) 52.
T. Shimazaki and A. R. Laird, *J. Geophys. Res.* **75**, (1970) 3221, *Radio Sci.*
7, (1972) 23.
- 7) B. G. Hunt, *J. Atmos. Terr. Phys.* **33**, (1971) 1869.
- 8) H. J. Mastenbrook, *J. Atmos. Sci.* **25**, (1968) 299.
E. J. Williamson and J. T. Houghton, *Qurt. J. Roy. Met. Soc.* **91**, (1965) 330.
T. G. Scholz, D. H. Ehhalt, L. E. Heidt and E. A. Martell, *J. Geophys. Res.*
75, (1970) 3049.
- 9) E. A. Martell, (1970) unpublished
- 10) D. H. Ehhalt, L. E. Heidt and E. A. Martell, *J. Geophys. Res.* **77**, (1972) 2193.
- 11) 岩坂泰信・堀井晴雄, *天気* **19**, (1972) 77
- 12) W. B. DeMore and O. F. Raper, *J. Chem. Phys.* **44**, (1966) 1780.
- 13) M. Gauthier and D. R. Snelling, *Chem. Phys. Lett.* **5**, (1970) 93.

*) 例えば, 低圧では分子の振動励起状態の衝突による緩和時間は気圧に逆比例して長くなる。

CO₂, H₂O, H₃に関して, この衝突緩和時間と放射緩和時間は高度約 65 ~ 70 km で等しくなり, この高度領域以上では放射に関する Kirchhoff の法則が適用できない。

- I. T. N. Jones and R. P. Wayne, Proc. Roy. Soc. (London) A321 (1971) 409.
- 14) H. I. Shciff, Ann. Géophys. 28, (1972) 67.
- 15) 例えば
W. F. J. Evans and E. J. Llewellyn, Radio Sci. 7, (1972) 45, Ann. Géophys.
26, (1970) 178.
- 16) 例えば
F. O. Findley and D. R. Snelling, J. Chem. Phys. 55, (1971) 545.
- 17) L. Wallace and D. M. Hunten, J. Geophys. Res. 73, (1968) 4813.
- 18) M. N. Vlasov, Geomag. Aeronomy 10, (1970) 831.
- 19) A. E. Potter, R. N. Coltharp and S. D. Worley, J. Chem. Phys. 54, (1971) 992.
- 20) K. F. Langley and W' D. McGrath, Planet. Space Sci. 19, (1971) 413.
- 21) D. F. Strobel, Radio Sci. 7, (1972) 1.
- 22) A. Dalgarno, Ann. Géophys. 26, (1970) 601.
- 23) 例えば
W. M. Elsasser and M. F. Culbertson, Meteor. Monographs 4, (1960) No.23.