

4. 超高層大気と光化学

東大・理 地球物理研究施設 等 松 隆 夫

§ 1. ま え が き

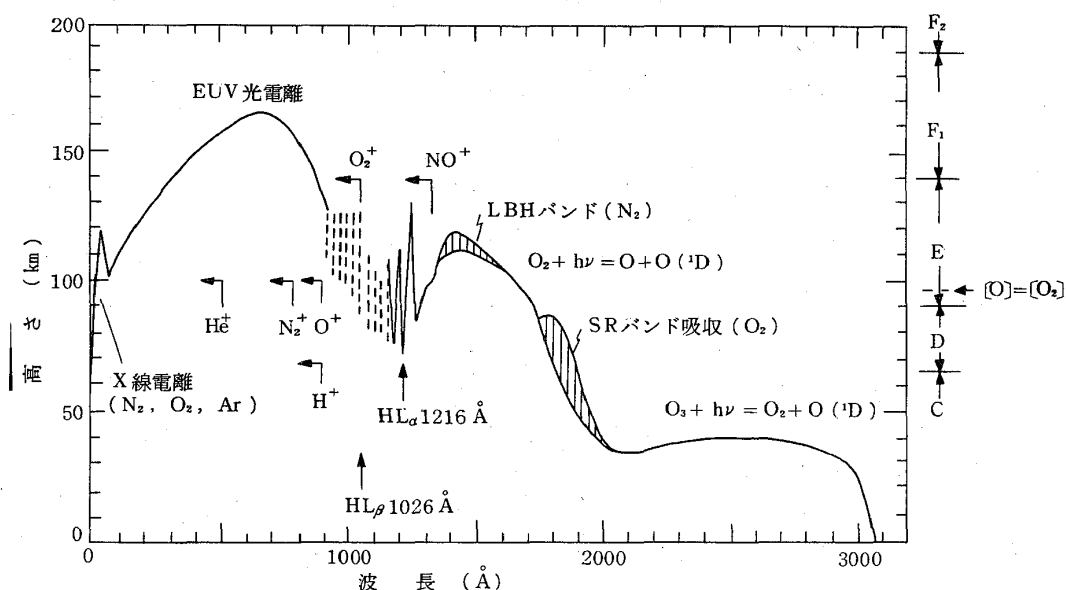
大気汚染の問題に関連して、大気の光化学という言葉が日常的にもちいられるようになってきた。人類の光化学的環境を調べることは最も現代的な課題であり、また手ごわい研究対象でもある。しかし、ここで紹介する話題としては地表面からの高さ20乃至数1000 kmの大気中での自然化学現象に限定することにする。それというのは、この領域の光化学現象が、われわれが生活をいとなんでいる対流圏内のそれにくらべて比較的単純であり、実験的にも、理論的にも知識が整理され、体系化されているからである。そしてこの大気領域、すなわち成層圏(20~50 km)、中間圏(50~80 km)および熱圏(80~数1000 km)の研究の方法論が、対流圏における諸問題の解決に大いに活用できそうに思われるからである。

光化学をもふくめて、地球の上層大気の物理・化学のことをエアロノミー(aeronomy)と専門的にはよんでいる。広義のエアロノミーは流体力学・電離現象などの巨視的な、連続体としての大気の研究をもふくむが、ここで定義するエアロノミーは大気を微視的な(量子論的な)観点にたってその物性を理解しようという学問である。本来エアロノミーは、無線通信の媒体としての電離層の生成・変化などの原因を追求する科学として発達し、その後宇宙開発時代に入ってから、宇宙飛しょう体の物理化学的環境を詳しく知る必要を大きな動機として飛躍的に発展した。もちろん、そこには未知の自然の探求という基礎科学としての立場が大きな原動力となっていたことは当然である。

§ 2. 太陽放射と地球上層大気の基本的構造

太陽放射と地球大気との相互作用は主として波長が $3000\text{\AA}$ 以下のスペクトル領域でおこる。第1図は太陽放射束が大気吸光によって、Beerの法則にしたがって e^{-1} に減少する高さ(透過高度)を波長の関数として模式的に描いたものである^[1]。この図から直ちに知れることは、波長 $1350\text{\AA}$ 付近を境にして長波長側と短波長側で著しいちがいが見られ

ることである。まず長波長側について見ると、吸光が主として酸素分子およびその同素体であるオゾン (O_3) の光解離によっておこなわれていることがわかる。 O_2 の解離は $1350 \sim 2200 \text{ \AA}$ のスペクトル域で、主として $40 \sim 100 \text{ km}$ の高さの領域でおこり、この結果生成する酸素原子はこの領域での光化学現象の始源物質として重要である。生成した酸素原子 (O) は軽いので重力拡散によって 100 km 以上の高さ領域に輸送されて、超高層大気の $300 \sim 1000 \text{ km}$ の高さ付近では大気主要成分となる。つぎに、成層圏内の高さ 25 km 付近を中心に存在するオゾン層によって $2000 \sim 3000 \text{ \AA}$ の紫外放射は完全に吸収される。大気中に存在する O_3 の量は気柱あたり $3 \text{ mm STP} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{column}$ にすぎないが、地表に棲息する生物は、このおかげで有害な紫外放射から保護されている。



第1図 地球大気による太陽放射の吸収〔文献1
について若干訂正を加えた〕。

つぎに、 $1350 \text{ \AA}$ 以下の波長域では、吸光は主として大気各成分の光電離というかたちでおこなわれ、このために、D, E, F 層などと呼ばれる電離領域が出現する。特に重要なのは、F 領域では O 、E では O_2 、 N_2 、D では NO の電離である。 NO (一酸化窒素) は O_3 とともに大気の微量組成成分であるが、低域電離層の生成と光化学現象に重要な役割を演じている。これらの微量組成成分は大気の恒常組成成分ではなく、ともに光学的な生成物である。

ソ連のヴェネラ探査船、また米国のマリナー宇宙船シリーズによる金星・火星の観測によって、これらの惑星大気の性質が次第に明らかにされている。その結果として、これら

の惑星と地球の大気が比較され、あらためて地球大気の不思議な性格が認識されている。観測資料が少いことをさしひいても、どうやらこれらの惑星大気にくらべて、地球大気は複雑であるらしい。少くとも、電離層の構造だらけからみても、金星・火星は多分一層のみからなり、地球電離圏のような多層構造はみとめられていない。

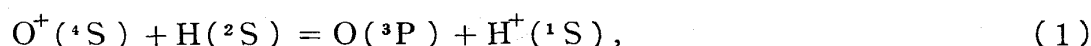
地球大気の構造を複雑にしている最大の要素は、多量の酸素と水蒸気存在である。酸素は地球大気の約 20 % を占めるのに対し、火星・金星大気の 95 % 以上が炭酸ガス (CO_2) であって、酸素含有量は 1 % 以下である。水蒸気量もこれらの惑星では地球の 1 % 以下であると考えられている。このような地球大気の特長事情は生物の存在と大きな関連がある。すなわち、海存在 (CO_2 固定作用, 炭酸同化生物) $\rightarrow$ 湿った酸素大気 (O_2 , O_3 の紫外放射遮蔽効果, 地表生物, 吸息作用) という CO_2 — O_2 サイクルの一環として大気存在である。実際超高層大気の構造は、生物の進化とともに地質時代を通じて大きく変化してきたと考えられる。

一方、電離層について見ると、上述の酸素存在と関連して、つぎにかかげる三つの自然界の偶然が問題を複雑にしている。

(1) 太陽のもっとも強い輝線である水素ライマンアルファ (HL_α) $1215.7 \text{ \AA}$ は偶然 O_2 のバンド吸収の窓にあたっている。このために太陽 L_α は大気深く侵透して NO を電離し電離 D 領域をつくる。

(2) O_2 の光電離端は $1027.8 \text{ \AA}$ で太陽 L_β ($1025.7 \text{ \AA}$) によってぎりぎりのところで電離される。 L_β 光電離は E 領域電離の 3 分の 1 以上を担っていると思われるので、E 領域の構造に重要な役割を果している。

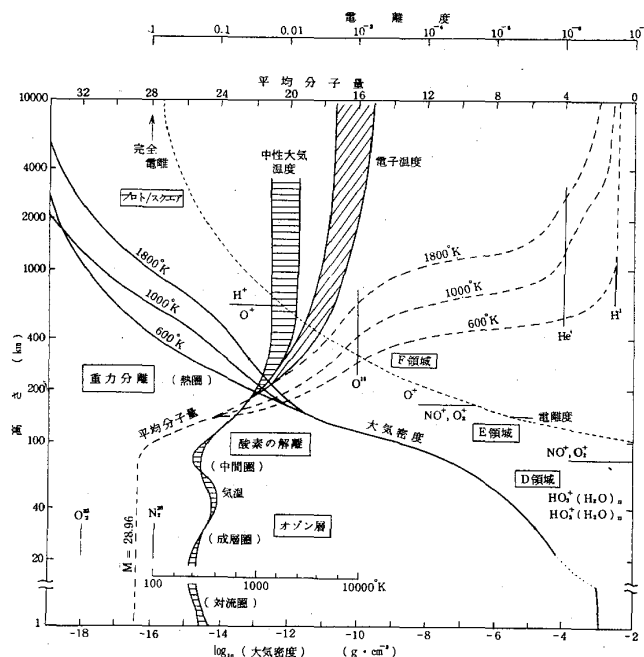
(3) O の電離ポテンシャル (13.614 eV) と H のそれ (13.595 eV) は 0.015 eV の差しかない。このため、荷電交換反応



は準共鳴的であり、正逆反応ともに急速に進行する。その結果として、水素の光電離がほとんどおこなわれないうちにもかかわらず、外圏大気中にプロトン主成分とした電離領域 (protonosphere) が生成される。

上述の諸事実を考慮しながら、第 2 図に描かれた上層大気的基本的構造について簡単に考察してみよう。まず気温の分布を見ると高さ 10 km 付近と 80 km 付近にそれぞれ、対流

圏界面および中間圏界面とよばれる極小温度の領域があらわれる。また50 km 付近に成層圏面という温度の極大があらわれる。このような気温分布は地球大気に固有なものであって、基本的には、対流圏では重力場での大気の断熱運動のために気温は高さとともに減少し、また中間圏においては CO_2 15 μ 赤外放射による大気の冷却が効果的に働いて低温となる。一方、成層圏では O_3 の太陽紫外放射の吸収で暖められる。高さ90 km 以上の熱圏領域では O_2 の解離にともなう太陽放射エネルギーの吸収、また大気の光電離にともなう熱化作用があり、高温となる。光電離に際しては、光子エネルギーと電離ポテンシャルの差は光電子の運動エネルギーとして放出されるから、電子ガスの温度は中性大気の温度よりも高くなる。光解離・光電離の際、光子エネルギーのすべてが熱化されるわけではなく、かなりの部分が生成粒子の励起エネルギーとして貯えられ、再放射として逃げていたり、あるいは二次的な化学反応によって化学ポテンシャルや分子・原子の励起エネルギーに転化する。このような原因でおこる超高層大気の発光現象を大気光 (airglow) とよんでいる。結局、吸収された太陽紫外放射の約30%が大気の熱化に役立つとみて良い、熱圏では大気が稀薄となって熱伝導が大きいので、気温は高さの増加とともにある一定値に収束する。これを熱圏界面温度 (thermopause temperature) とよぶが、太陽活動度によって紫外放射束が変動するので、また日射量の時間・緯度変化によって600~2200Kの大きな変動巾を持っている。



第2図 大気的基本的構造

つぎに大気密度分布に目を転じてみよう。大気粒子分布は基本的にはつぎの二つの方程式で表される。

$$\frac{dp}{dz} = - \left(\sum_i n_i m_i \right) g = - n \bar{M} m_H g \quad \text{〔静水圧平衡の式〕} \quad (2)$$

$$p = n k T \quad \text{〔理想気体の方程式〕} \quad (3)$$

ここに p は気圧, T は気温, g は重力加速度, k はボルツマン定数, n_i, m_i は夫々 i 番目の気体粒子種の数密度と粒子の質量, m_H は水素原子質量, n は全気体粒子数密度, また n および $\bar{M}$ は大気粒子の全数密度および平均分子量であって,

$$n = \sum_i n_i, \quad \bar{M} = \sum_i M_i n_i / n \quad (4)$$

で定義される。式 (2) および (3) より

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dz} = - \frac{1}{\bar{H}} \quad ; \quad \bar{H} = \frac{k T}{m_H \bar{M} g} \quad (5)$$

が得られる。 $\bar{H}$ は大気平均スケールハイトと呼ばれる長さの次元を持った量であり, $T, \bar{M}, g$ すべての高さの関数であるために, 考える高さによって値が変わってくるが, 高さ 90 km 以下では 6 ~ 8 km, 熱圏では数 10 km にも達する。大気密度分布は (5) を高さについて積分し, (3) に代入することによって求めることができる。第 2 図に示したように, 熱圏では気温の大きな時間・空間変化があるので, 大気密度もそれに応じて敏感に変化する。太陽放射束は波長 1500 Å 以北では安定しているので 100 km 以下の高度領域での大気密度変化は熱圏ほどは激しくない。 $\bar{M}$ の変化の原因は二つある。第一の原因は酸素の光解離によるもので高さ 90 km から始まる。第二は重力場での大気粒子の拡散分離によるものであり, この効果もほぼ 90 km 付近から顕著になる。中間圏以下の領域では大気の乱流運動によって大気は十分に攪拌され $\bar{M} \approx 29$ ではほぼ一定であるが, 熱圏においては質量の大きい粒子種から小さい粒子種へと次第に移行していく。第 2 図には三つの違った温度に対しての平均分子量の変化を描いてあるが, 大気組成が大気温度の分布, 換言すれば時刻, 季節, 緯度, 太陽活動度によって大きく変動することをあらわしている。たとえば, 高さ 1000 km において熱圏温度 600 K では大気主成分は He と H であるが, 1800 K ではほとん

どOになってしまう。

最後に大気の電離度について考察してみると、D領域では 10^{-7} 以下、E領域で 10^{-5} 程度、F領域でも1%以下で、この意味で通常の電離圏は弱電離プラズマである。したがって中性大気粒子とイオン・電子の相互作用が化学的にも力学的にも重要である。第2図の電離度の曲線には各領域での主要イオン組成を書き加えてあるが、これらのイオン組成が中性大気組成とどのように関連があるかをつぎに考察してみよう。

§ 3. 電離E, F領域のイオン化学

電離層生成のもっとも単純な理論は、太陽放射による光電離

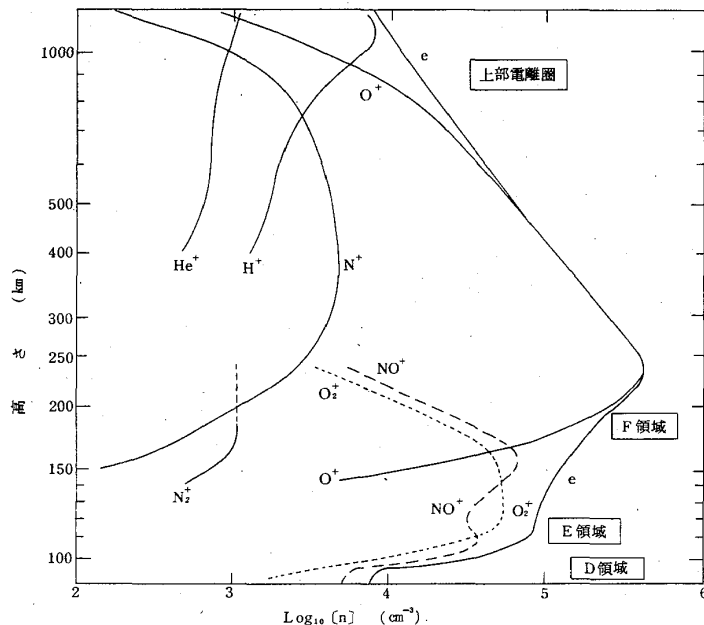


が、その逆反応としての放射再結合 (radiative recombination)



と釣合う考え方である。実際このような原始的な考え方でも、少なくとも現象論的にはE, F₁層の成層の日変化などある程度説明できる。しかし、このような単純な考え方がまちがいであることは種々の観測結果からすぐにわかる。

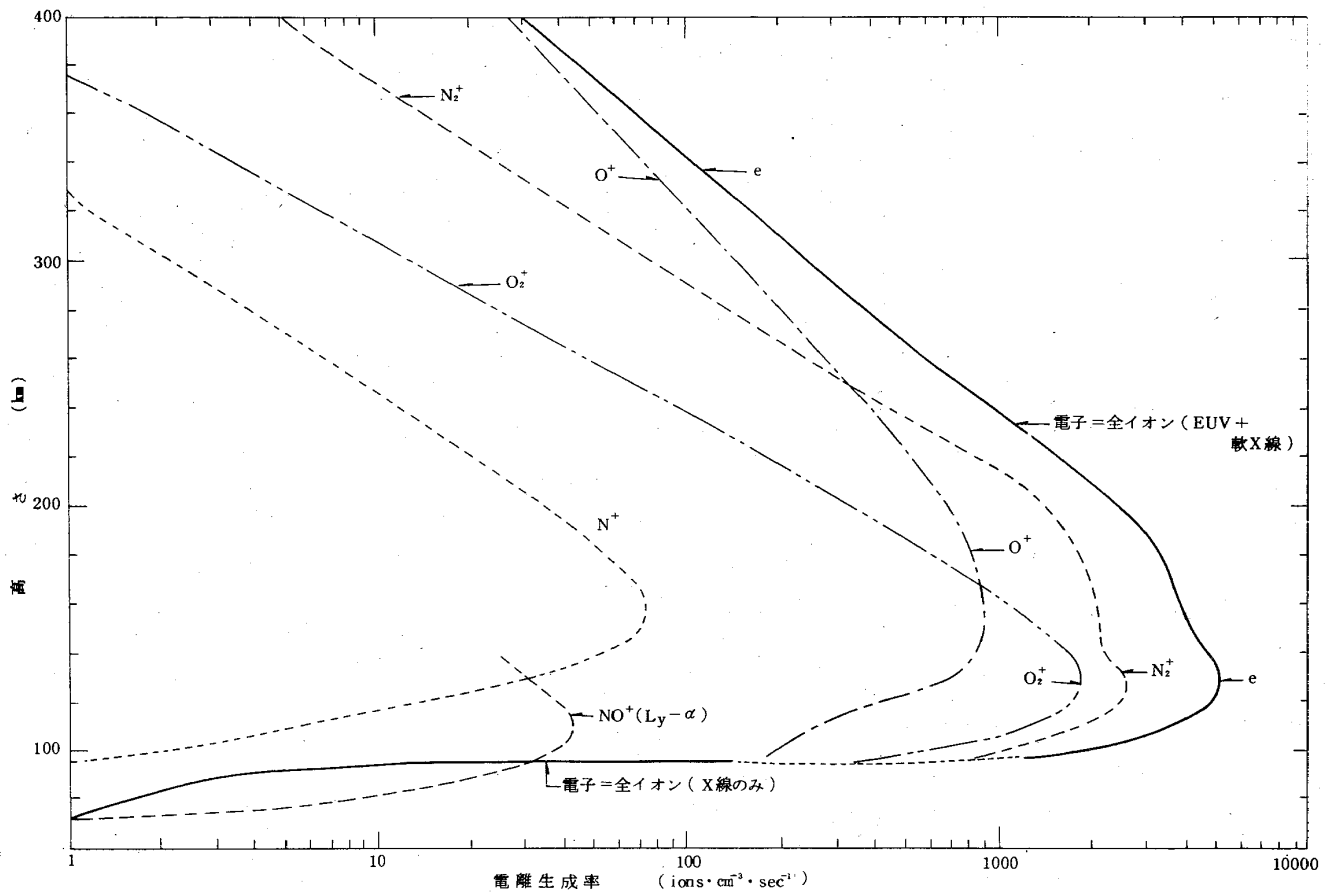
第3図は日中の中・高域電離圏の平均的な電子・イオン鉛直分布を描いたものである^[2]。これによってD領域80 kmより上からE領域全体にわたっては O_2^+ , NO^+ が、F領域から上部電離圏の底部では O^+ が、またそれ以上の高さ領域では H^+ が主要イオンとなっている。これにひきかえて、 N_2^+ , N^+ , He^+ などはどの領域をとっても主成分とはなっていない



第3図 電離領域の標準的な電離分布〔2〕

ないことがわかる。

すぐに考えつくことは、光電離する大気種のちがいによってE層、F層などの複数の層ができるのではないかということである。そこで、太陽放射による熱圏における光電離生成率を観測で求まっている放射束と実験室で求められている吸光断面積および電離能率をもっともらしい中性大気について求めたのが第4図である。



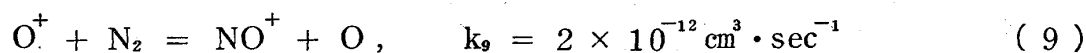
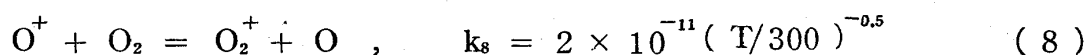
第4図 地球大気中での太陽放射によるイオン
電子生成率の高度分布〔3〕

たしかに、 O^+ 、 O_2^+ に関する限りこの仮説は正しいようであり、それぞれF層およびE層の主要電離源であり、また主要イオン組成となっていることがわかる。しかしながらほかのイオンについて比較すると、この仮説は大変まずいことになる。第一に、 N_2^+ はE、F領域では最大のイオン源であるのに、電離圏全体を通じて、 N_2^+ 組成比は1%を越えることはない。第二に、実測と理論から妥当と思われるNOの高さ分布から NO^+ の生成率を計算してみると、D領域を除いて他の電離領域ではごくわずかの寄与をしているにすぎない。

等松隆夫

ところが NO^+ は E 領域の主要イオンであり、特に夜間においては E 領域電離の 90% を占めることがわかっている。第三に、 H^+ は第 4 図では描くことができないほど電離生成率が小さいのに、上部電離圏の主要イオンである。これらの事実は電離領域の生成が (6), (7) 式の平衡で与えられるような単純なものではなく、イオン種相互間の転化がおこっていることを示唆している。

実際、地球電離層のイオンの反応についての室内実験の精度が向上し、これと種々の観測事実とをあわせて中・高域電離圏のイオン化学モデルをつくってみると第 5 図のような流れ図になる^[4]。この図の中で太線で書いた部分は主幹過程で、また点線で書いた部分はあまり重要でない反応過程である。まず上部電離圏の条件を考えてみると、 O^+ , H^+ はともに波長 910 Å 以下の EUV 放射の電離作用によって供給されるが、 O^+ の消滅はイオン・原子交換反応、



の進行速度は O_2 , N_2 の密度に依存するから、 O , H が主要組成である F 領域以上では主要イオンは O^+ と H^+ であり、その成分比は基本的には (1) 式から

$$k_1 [\text{O}^+] [\text{H}] = k'_1 [\text{O}] [\text{H}^+] \quad (10)$$

の化学平衡から決定されることがわかる、ここに k_1 , k'_1 は反応 (1) およびその逆反応の速度係数である。反応が共鳴的であることから、 k_1 , k'_1 の間には、反応系の統計的重みを g_1 , g'_1 として

$$\frac{k_1}{g_1} = \frac{k'_1}{g'_1} \quad (11)$$

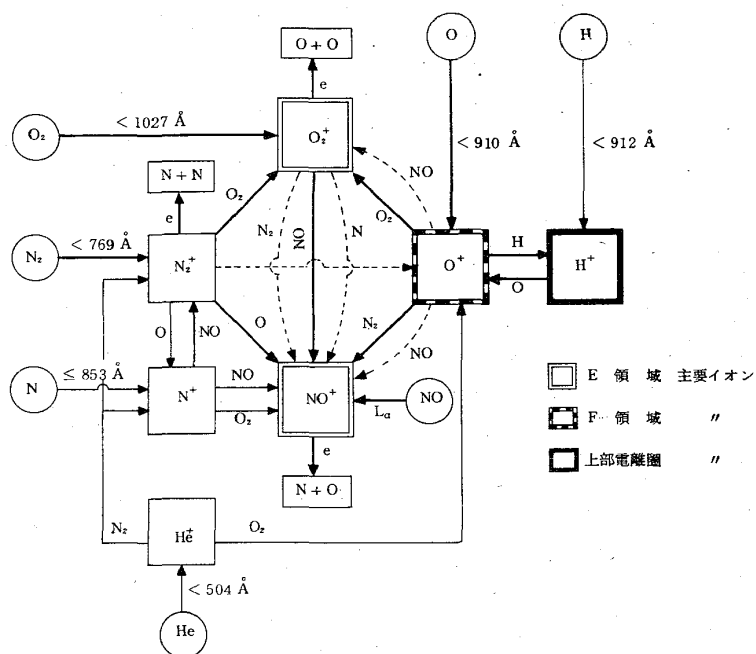
が成立するが^[5] $g_1 = 4 \times 2 = 8$, $g'_1 = 9 \times 1 = 9$ であるから、(10), (11) より

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{O}^+]} = \frac{8}{9} \frac{[\text{H}]}{[\text{O}]} \quad (12)$$

の関係が得られる。実際にはイオンの拡散効果があるから、イオン組成比は(12)式からはずれる。

E, F領域のイオン組成は第5図の中央の四種の主幹イオン O^+ , NO^+ , N_2^+ , O_2^+ をむすぶ反応群で理解することができる。図から明らかなように、 O^+ , N_2^+ は光電離以外の生成源はなく、つねに O_2^+ , NO^+ の供給源として働いている。一方 NO^+ は最終的なイオン種であって、つねに他種イオンと中性大気の組み替え衝突反応によって供給されており、

L_α 放射のNO光電離生成はE領域以上では重要ではない。 O_2^+ は中間的な役目を果しており、 O_2 の光電離によって生成される以外に、 O^+ , N_2^+ からは供給されていることがわかる。電荷の最終的な消滅は分子イオンの解離再結合、



第5図 中・高域電離圏での電子・イオンの流れ図
〔文献4を修正〕

によって生成される以外に、 O^+ , N_2^+ からは供給されていることがわかる。電荷の最終的な消滅は分子イオンの解離再結合、

$$\left. \begin{array}{l} NO^+ \\ O_2^+ \\ N_2^+ \end{array} \right\} + e = \left\{ \begin{array}{l} N + O + 2.76 \text{ eV}, \\ O + O + 6.96 \text{ eV}, \\ N + N + 5.82 \text{ eV}, \end{array} \right. \quad (13)$$

によっておこなわれる。この反応で生成されるO, Nは励起されているので、それらから放出される禁制線, $O_I 5577\text{\AA}$, $6300-644\text{\AA}$, $N_I 5200\text{\AA}$ などが大気光として観測されている。

要約すると、電離圏の荷電消滅機構は、

$$A^+ + BC = AB^+ + C, \quad r \quad (14)$$



の二段階からなり，中性分子密度が低い，F 領域では (14) が律速段階となって原子イオンが卓越する一方，分子密度が高い E 領域では (15) が律速段階となって分子イオンが主要イオンとなることがわかる。実際，光化学平衡状態では

$$[A^+] = q/\beta ; \beta = r [BC] \quad (16)$$

$$[AB^+] = \frac{q}{2\beta} \left[\left(1 + \frac{4\beta^2}{\alpha q} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (17)$$

$$[e] = [A^+] + [AB^+] \quad (18)$$

となるから，中性分子密度 $[BC]$ の大きさによって，

(i) E 層近似 ($[BC]^2/q \gg \alpha/(2r)$)

$$[e] \simeq [AB^+] \simeq (q/\alpha)^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

(ii) F 層近似 ($[BC]^2/q \ll \alpha/(2r)$)

$$[e] \simeq [A^+] = q/\beta \quad (20)$$

となる。(i)および(ii)は古典論でいうところの再結合型および付着型電離層と形式上一致するが，その物理的内容は著しく異っている。

§ 4. 低域電離層のイオン化学

高さ 90 km 以下の電離層は電子密度は 10^4 cm^{-3} 以下であるが，中性大気密度は著しく大きいから，この領域を通過する電波は電子と中性分子との衝突を介して減衰を受ける。D 領域，C 領域とよばれる弱い低域電離層は，電波科学的には電波の反射層としてよりもむ

しろ電波吸収層としての意義をもっている。

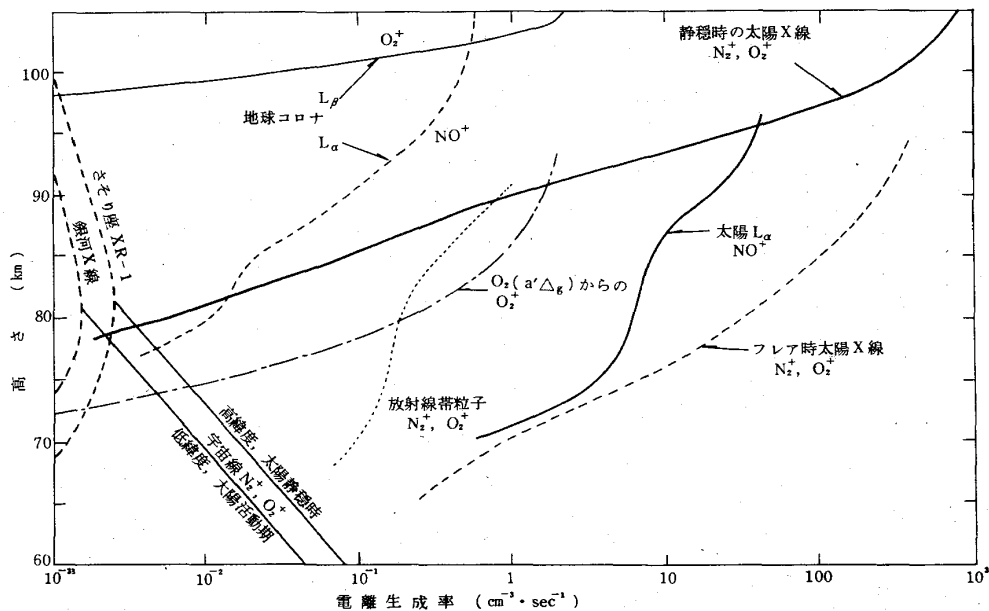
C, D 領域は地球最後の未開の電離圏といえる。この領域の変化を複雑にしている原因としては少なくとも次の三つの事実がある。

(i) この領域の大きな電離源として、太陽 L_α 放射による NO の光電離があるが、NO は微量成分であって光化学的、大気力学的に変動があるらしい。また別の電離源として太陽 X 線放射があるが、これは太陽のフレア活動状況で三桁以上も変化する。

(ii) D 領域 80 km 以下での荷電粒子には NO^+ , O_2^+ といった単純なイオンではなく H_3O^+ , $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ といったような複雑な水化イオンである。

(iii) 中性大気密度の高いこの領域では、電子は中性大気粒子に付着して負イオンをつくらしているが、負イオンの化学は O, O_3 , NO, CO_2 などの大気微量成分の存在で大きく支配されている。

第 6 図は低域電離圏における典型的な電離生成率の鉛直分布を示している。太陽が比較的に静かな中低緯度の昼間では、95 km 以上では太陽 X 線、65 ~ 95 km では L_α 、それ以下の高度では宇宙線が主要電離源になっていることが分る。しかしながら、太陽面爆発（フレア）にともなう強い X 線によって D 領域の電離は激しく増大し、いわゆる太陽フレア効果がおこり、異常電波吸収による無線通信障害がおこる。極域においては太陽フレア時には、異常に加速された太陽宇宙線（数 MeV ~ 数 10 MeV のプロトンなど）、あるいは極光を励起する加速電子の侵入にともなって低域電離の異常増加がおこる。



第 6 図 低域電離層の電離生成の鉛直分布

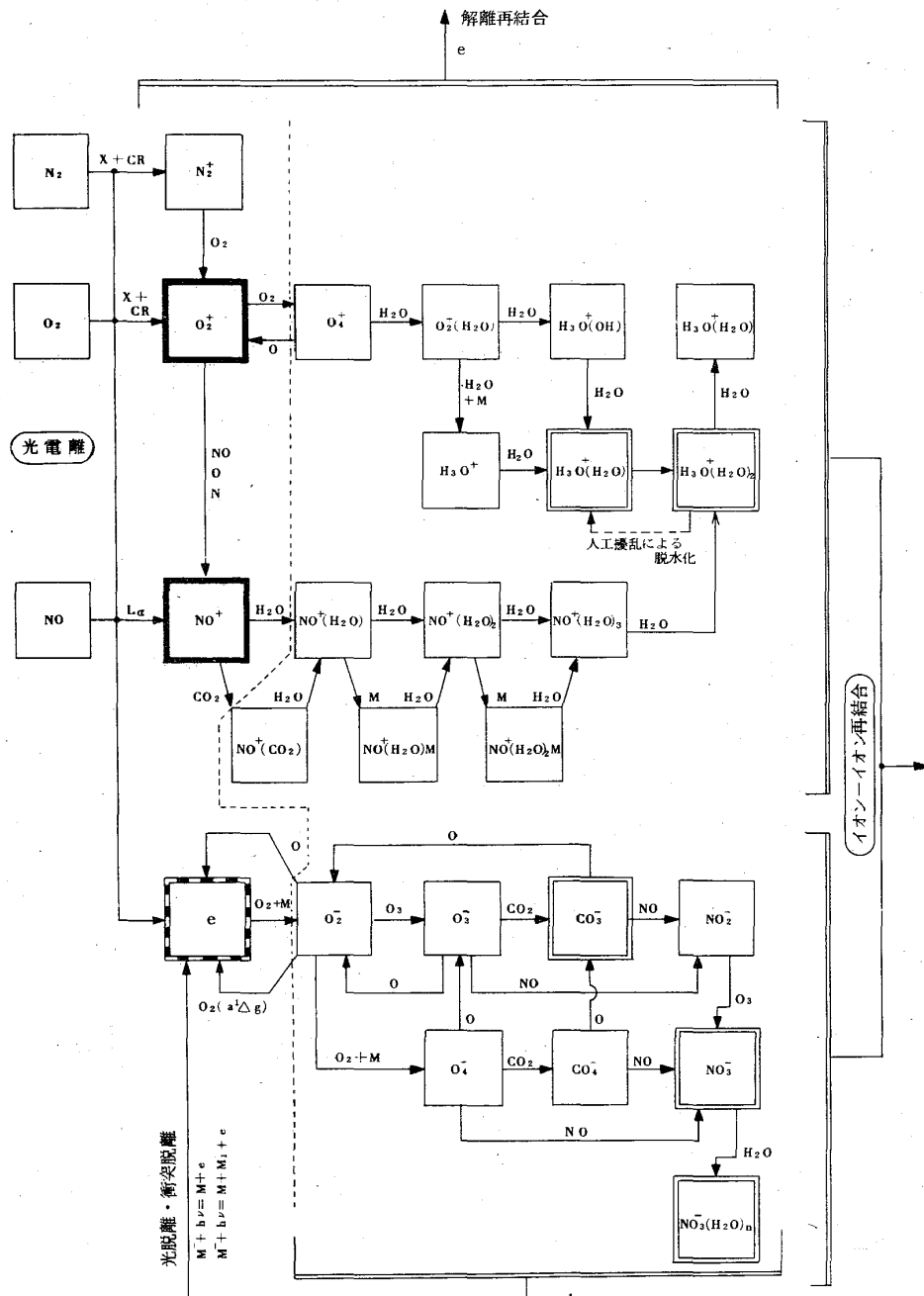
夜間にも微弱ではあるが若干の電離源があることが知られている。太陽の L_{α} , L_{β} 放射は地球の超高層の中性水素によって共鳴散乱され、多重散乱によって地球をとり巻く弱い発光雲をかたちづくる。これを地球コロナ放射とよぶ、地球コロナ放射 L_{α} , L_{β} によって夜間においても NO^+ , O_2^+ が生成され電離の維持がおこなわれていると思われる。またさそり座 XR-1 のような X 線星、銀河からの X 線放射も観測に充分かかる寄与をしている。このほか、放射線帯からの粒子の流入も中低緯度にでも重要かも知れないが十分な資料に乏しい。また O_3 の光解離の際生じる準安定分子 $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ は、基底状態より約 1 eV 高い準位にあるので、比較的透過度の高い 1050 ~ 1120 Å の EUV 放射で光電離が可能であるが、 CO_2 の吸光作用のために生成率はあまり有効ではない。

大気中の微量組成成分の存在によって、D 領域以下の高度でのイオン反応は大変複雑になる。第 7 図は現在の観測事実と室内基礎実験から推測されている低域電離圏のイオン化学反応の流れ図である。高度 80 km 以上では O の密度が高く、しかも H_2O 密度が小さいので、大体 E 領域と同様のイオン化学の法則に従うとみて良く、実側からもイオン種は NO^+ , O_2^+ が主体であり、負イオン密度も小さい。これに反して、高度 80 km 以下では、正イオンについては H_2O による水化反応の連鎖によって最終イオンとしては $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ が考えられている。室内実験によれば、D 領域の主要生成イオンである NO^+ からは $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ はつくられるが、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ は生成されない。しかしながら実測では $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ が主要イオンとして観測されている^[6]。一つの解釈としては、観測ロケットがつくる衝撃波や質量分析装置による電磁気的な擾乱によって、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ などが脱水されて $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ に還元されて、あたかもこれが主要イオンであるように見えることも考えられる^[7]。このように低域電離層については観測技術の面からも問題点が多い。

負イオンの化学反応で主役を演じるのは、O, O_3 , CO_2 , NO, H_2O などの微量大気成分である^[8]。これらの中性粒子との反応で生じた負イオンは、一般に 1 eV 以下の電子結合エネルギーを持つので、光脱離、衝突脱離などによって電子を再放出するか、或いは正イオンと負イオン-イオン再結合によって消滅する。観測によると高度 80 km 以下の主要負イオンは CO_3^- , NO_3^- , およびその水化物であるらしい。

D 領域の電離は、中高緯度にあられる成層圏の冬期突然昇温と関連して通常増加することが知られている。これはおそらく気象力学的な原因による NO, O_3 などの密度の変動

に原因があるらしいが、くわしい機構はわかっていない。

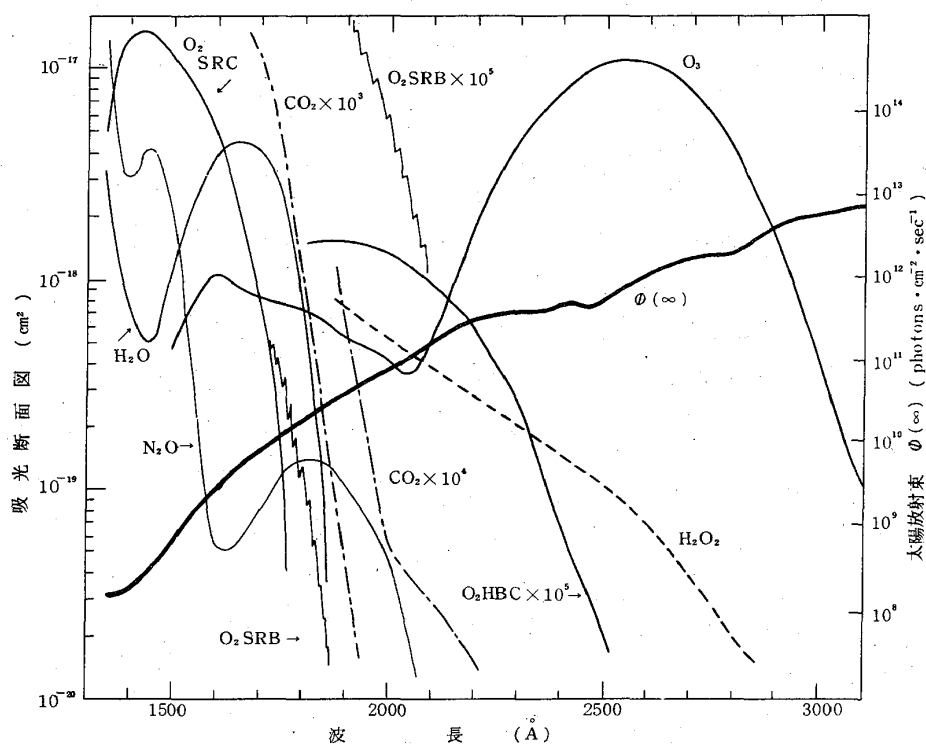


第7図 低域電離圏イオン化学反応，流れ図

§ 5. 中間圏・成層圏の化学

大気オゾンとは太陽中間紫外放射を強く吸収するので、成層圏の熱源として重要であり、気象学的な興味から古くから研究されてきた。 O_3 は O_2 とともに $1350 \sim 3000 \text{Å}$ 付近の太陽放射強度の高さ分布を支配し、成層圏や中間圏の光化学で重要な役割を演じている。第

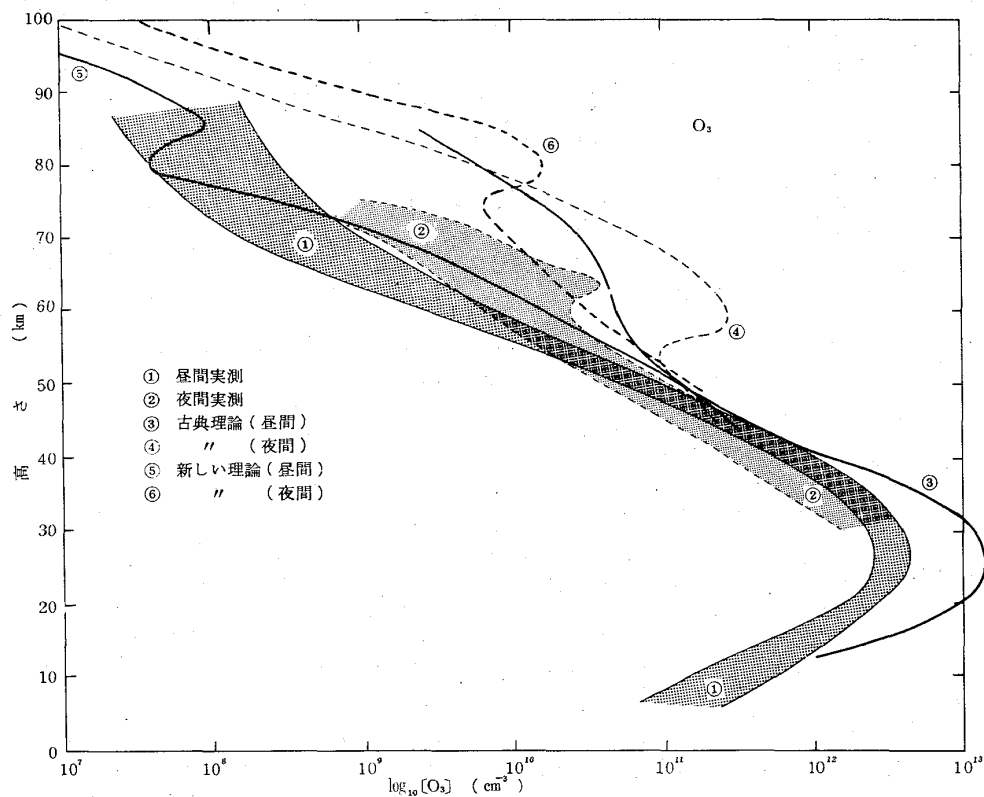
8図に大気圏外における太陽紫外放射のスペクトル($\phi(\infty)$)とおもな大気組成成分の吸光断面積を示した^[9]。O₂の吸光は主として3部分にわかれ、1350~1750ÅはSchuman-Runge連続体による光解離が80~120kmの高度でおこり、1750~2050ÅではSchuman-Runge bandsによる振動スペクトルによる複雑な吸光とそれにとまう前期解離、また2050~2500ÅではHerzberg連続帯による吸光がある。この二つの物質による遮蔽効果によってH₂O, CO₂, H₂O₂, N₂Oなどの光解離は著しく影響される。O₃の紫外光解離およびO₂のSR連続帯解離によって生成されるO原子は準安定状態2p⁴1Dにあり、その化学活性によって、光化学的に重要な役割を演じていると思われる。O₃の光解離によってO₂(a¹Δ_g)が生成され、これが発する禁制赤外放射、1.27μ帯は強い大気光として観測され、50km以上の高度でのO₃密度分布を推定するのに役立っている。昼間および夜間のO₃の平均的な高さ分布を第9図に示した。



第8図 太陽紫外放射束スペクトルと大気組成成分の吸光断面積 [9]

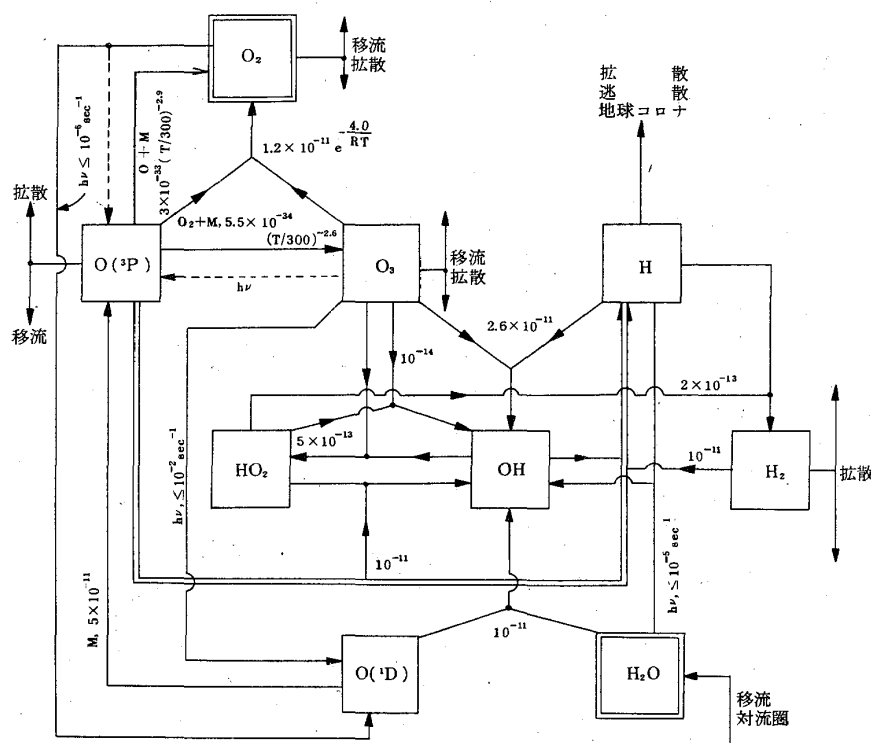
オゾンと酸素原子の光化学の古典理論は第10図の流れ図において、O₂, O₃, O(³P)およびO(¹D)をむすぶ反応系で代表される。これは主として酸素の同位体間の反応のみを考慮していることから、酸素大気理論とよばれている。第9図の実測と理論との比較によって、定性的には酸素大気理論は実際の大気オゾン密度の高さ分布を良く説明してい

る。高さ50 km以上では O_3 は太陽中間紫外放射の解離作用で急速に分解されるが、夜間はその効果が消失し、 O_3 の密度が著しく増加する。しかし、成層圏下部および対流圏においては、光解離作用は著しく弱まり、また O および O_3 の永久消滅はそれらの二体衝突によってのみおこるから、 O_3 は一種の保存物質としての性格を持つことが古典的には予想されていた。このことは、 O_3 の時間、空間分布が気象学的な輸送効果の影響を受けやすいことを意味し、事実、オゾン量の緯度分布、季節変化などは大気大循環の力学と関連してしばしば論じられている。



第9図 大気オゾン密度の平均高度分布

古典理論の難点は、一般に実測にくらべて著しく過大なオゾン量を与えることである。第9図に示されているように、古典理論で計算されるオゾン積分量は実測の約4倍にも達する。この難点を解消するために考えられたのが H_2O を主体とする化学反応群との結合であって、これが、第10図の残りの部分に相当する。このうち、 O_3 と H および HO_2 と O との反応は夜間大気光 OH 振動回転帯($5000\text{\AA} \sim 5\mu$)の励起機構として知られ、その重要性が立証されている。 H_2O の光学は成層圏以上の高度での水蒸気量が未知であること、光解離波長域が O_2 のそれと重複して計算が困難であることなどで未知の領域である



酸素原子やオゾンとならんで中間圏・成層圏で重要な微量成分として一酸化窒素（NO）がある。NOの低域電離層生成における役割については第4項で已に説明したが、成層圏以下の高度においては、宇宙用飛しょう体、超音速航空機（SST）などをふくめた交通機関や産業大気汚染物質の重要な組成成分として研究がすすめられている。NOはO₃と反応してオゾン層を破壊する効果も考えられるのでくわしい研究が望まれている。

- 317 -

滴に捕捉されて、降雨にともなって地圏に固定される考え方である。

§ 6. む す び

以上地球の高層大気の光化学について概説したのであるが、多量の酸素と水蒸気をふくんだ大気が他の惑星大気と比較して現象を非常に複雑にしている。地球大気は生物の発生とともにすでに“汚染”されたともいえる。ここで論じなかった問題としてO-N-C-Hをふくむ大気の光化学系があり、大気汚染の光化学と関連して近い将来に解決が望まれる問題である。エアロノミーの新しい動向として、比較惑星大気論および環境科学をふくめたより大きな立場で自然現象を理解してゆく必要があろう。

文 献

1. K. Watanabe, "Advances in Geophysics", Academic Press, New York, Vol. 5, p. 153, 1958.
2. C. Y. Johnson, J. Geophys. Res., **71**, 331, 1966.
3. T. Tohmatsu, T. Ogawa and H. Tsuruta, Rep. Ion. Space Res., Japan, **19**, , 1965.
4. T. M. Donahue, Science, **159**, 469, 1968.
5. 高柳和夫, 電子・原子・分子の衝突, 培風館, 1972
6. R. S. Narcisi and A. D. Bailey, J. Geophys. Res., **70**, 3687, 1965.
7. E. E. Ferguson, Rev. Geophys. Spae Phys., **9**, 997, 1971.
8. E. E. Ferguson, Mesospheric models and related experiments, ed. G. Fiocco, D. Reidel, Dordrecht, 188, 1971.
9. T. Shimazaki, in press.

参 考 書 解 説

1. R. C. Whitten, and I. G. Poppoff, Fundamentals of Aeronomy, John Wiley, New York, 1971.
2. 関口理郎, オゾン層の光化学理論, 化学の領域, **23**, 15, 1969.