

オゾン層における励起原子・分子*

岩 坂 泰 信・堀 井 晴 雄**

論文要旨

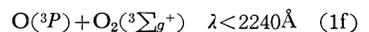
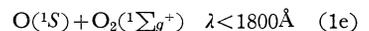
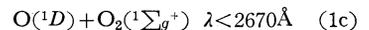
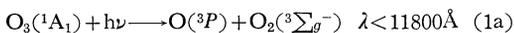
オゾン層内で起きている一連の光化学反応と、熱源の生成過程を論じたものである。

筆者らは、特に励起原子・分子の脱励起過程が、熱源生成に大きな寄与していることを主張したい。得られた結果は、とりわけ $O(^1D)$ の脱励起による加熱率が大きいことを示している。高度 30km 領域では、その値は $10^{10} \sim 10^{11} \text{eV/cm}^3 \text{sec}$ となり、 O_3 によって吸収された太陽紫外光のうち直接熱エネルギーになるものにくらべ倍以上の加熱率になる。

大気オゾン、成層圏や中間圏の熱構造を支配する大きな要素であることはよく知られている事実である。とりわけ、 O_3 による太陽紫外線の吸収が、主要な熱源として考えられているが、現在まで、太陽の輻射線がどのようにして大気を加熱するかという問題はかなりあいまいにされてきた。多くの場合、 O_3 によって吸収された太陽紫外光のエネルギーが、すべて、その場で、大気を加熱するのに使われると考えたり (cf. Leovy, 1964)。あるいは、何割かがその場で加熱に使われるとしながら表現があいまいだったり、他のエネルギーに関してどのように評価するのかについてふれてなかったりする (cf. Kondratyev and Shved, 1967)。これらは、熱源の生成過程を考える立場からすれば、きわめて不十分なものである。とりわけ励起原子・分子の反応素過程が明らかにされつつある現在、 O_3 の光解離につづく化学反応をくわしく検討し、それらがどのように熱源の生成にかかわっているかを明らかにすることは、かなりの所まで可能な作業である。本論文では、エネルギー変換過程を明確にする目的で、 O_3 の太陽紫外線吸収とそれにつづく一連の励起原子・分子をふくむ化学反応を検討する。

1. 太陽紫外線吸収とそれにつづく素過程

大気オゾンが、光を吸収して解離する場合、次のような反応が可能である (反応の可能性は、とりうるエネルギーレベルやスピン相関則から予想する)。



以上の反応のうち、(1f) は、 $O_3(^1A_1)$ が点群 C_{2v} に属することから考えて、生成物としては $O(^3P)$ 、 $O_2(^3\Sigma_g^-)$ をとる可能性は少ない。80km 以上の O_2 による紫外線の吸収のため、(1c) (1d) の反応をひきおこすのに必要な紫外線は、80km 以下ではきわめて弱い。反応 (1a) は、(1b) や (1c) とくらべてみるときわめて小さい解離率を示すので無視して考える。30km 以下では、長波長による光解離率も大きくなるが、エネルギー的にみれば紫外線の光による解離反応が主役を演じる。言いかえると、30~70 km 領域の光解離反応は、Hartley bands (3100~2000 Å) の吸収によって行なわれる (反応 (1b), (1c))。

これらの反応に関する実験的研究はきわめて少ないが、最近の実験結果によれば、波長 $\lambda = 2537 \text{Å}$ の吸収によって O_3 を解離させた場合、 $O_2(^1\Delta_g)$ に対する量子効率率は、ほぼ 1 である (Wayne, 1969; Gauthier and Snelling, 1970; Jones and Wayne, 1970)。このことは、エネルギー的には (1c) の反応がおきるような波長の領域についても、(1b) の反応がおきていることを示している。一方実験室の研究とは別に、大気光の研究からこれらの機構に関する知識を得ることが出来る。励起酸素分子による Infrared Atmospheric bands ($^1\Delta_g \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$) 大気光の昼間の強度は、 O_3 の光解離によって生じる生成物は、Hartley bands 領域ではすべて $O(^1D)$ と $O_2(^1\Delta_g)$ になることを仮定して一応つじつまのあう値に

* Excited State Atoms and Molecules in the Ozonosphere

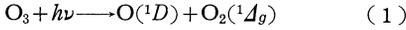
** Yasunobu Iwasaka and Haruo Horii

名古屋大学 理学部 水質科学研究施設

—1971年11月4日受理, 1971年1月25日改稿受理—

なっている (cf. Evans and Devellyn, 1970). このことは逆に, O_3 の光解離反応によってつくられたものが, $O(^1D)$, $O_2(^1\Delta_g)$ であることを間接的に証明していることになる).

以上をまとめてみると, O_3 の主たる光解離反応は, 次のように考えてよいだろう.



この解離反応にひきつづいて起る過程は, 次のようなものである.

(a) $O(^1D)$, $O_2(^1\Delta_g)$ が光の放射によって基底状態に

入る.

(b) $O(^1D)$, $O_2(^1\Delta_g)$ が, 他の原子・分子と衝突して脱励起する. この際励起エネルギーは衝突した原子・分子の運動エネルギーとなる.

(c) $O(^1D)$, $O_2(^1\Delta_g)$ が他の原子・分子と反応し励起エネルギーを新しく出来た反応物質の結合エネルギーに変換する.

(d) 解離反応とバランスする再結合反応.

これらの一連の反応をエネルギーの流れと関連させて検討してみる.

Energy transport through chemical reaction in ozonosphere

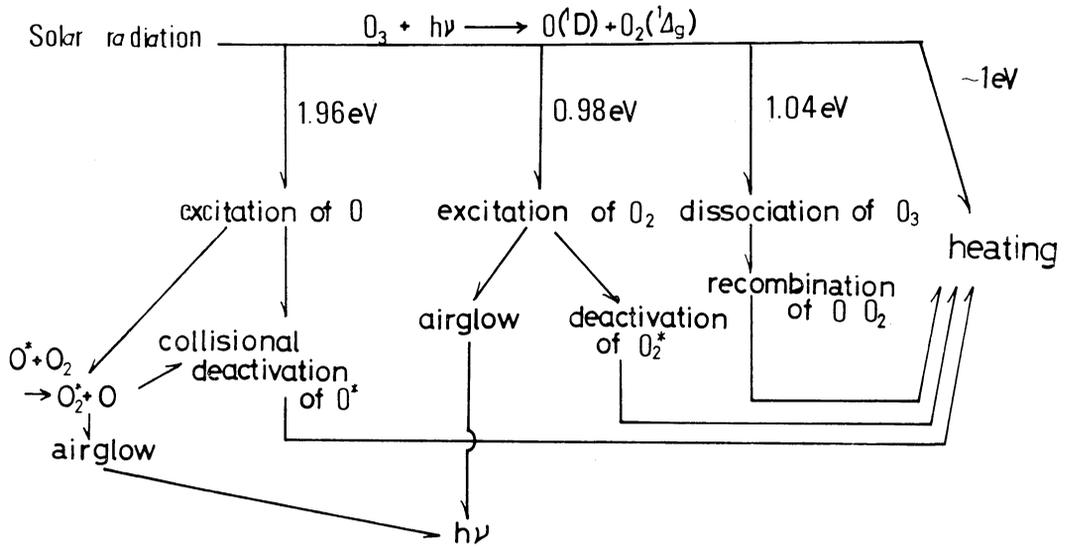


図 1. 太陽紫外線が O_3 に吸収されたあとのエネルギーの流れを示す. $O(^1D)$, $O_2(^1\Delta)$ の脱励起あるいは, O と O_2 の再結合過程を通して熱になる過程と, O_3 の光解離の際直接に熱になる過程がある.

表 1

Energy values of chemical processes

Dissociation energy of O_3	$O_3 \longrightarrow O + O_2$	1.04 eV	E_1
Excitation energy of $O(^1D)$	$O(^3P) \longrightarrow O(^1D)$	1.96 eV	E_2
Excitation energy of $O_2(^1\Delta_g)$	$O_2(^3\Sigma_g^-) \longrightarrow O_2(^1\Delta_g)$	0.98 eV	E_3
Excess energy		1.0 eV	E_4

(1)の反応では太陽入射光のエネルギーは次のようにわけられる. 図1に流れを示した.

O_3 の解離 (E_1 eV)

$O(^3P)$ の励起 (E_2 eV)

$O_2(^3\Sigma_g^-)$ の励起 (E_3 eV)

生成物 $O(^1D)$, $O_2(^3\Sigma_g^-)$ の加熱 (E_4 eV)

ここに、エネルギー $E_1 \sim E_4$ と、 O_3 に吸収され光のエネルギーの間には次のような関係がある。

$$E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = h\nu \quad (2)$$

O_3 によって吸収された太陽紫外光のうち直接熱エネルギーに交換される部分は E_4 である。各プロセスのエネルギー値は表1に示してある。

E_4 による加熱率は次のように与えられる。

$$q_p = \int_{\nu_1}^{\nu_2} J_\nu n(O_3) E_4 d\nu$$

$$= \int_{\nu_1}^{\nu_2} J_\nu n(O_3) (h\nu - E_1 - E_2 - E_3) d\nu \quad (3)$$

ここで $J_\nu = J_\nu^0 \exp(-A_\nu \int_z^\infty n(O_3) dz \sec \chi)$

J_ν^0 は大気の上における光解離率； $n(O_3)$ は O_3 の数密度； A_ν は吸収断面積； χ は太陽天頂角度。

この加熱につかわれたエネルギー E_4 と他の E_1, E_2, E_3 のエネルギーをくらべてみると、それらは必ずしも小さいものではない。励起状態の $O(^1D)$ 、 $O_2(^1\Delta_g)$ の脱励起プロセスが、エネルギー輸送の面からは無視できない根拠がここにある。

解離エネルギー E_1 は、 O と O_2 の再結合過程を通じて、熱の形でき出される。主要な反応は、



であり、この反応を通じて行なわれる加熱は次のような加熱率をもつことになる。

$$q_4 = k_4 n(O)n(O_2)n(M) \cdot E_1 \quad (5)$$

表 2

Transition probability and life time

atom, molecule	transition	probability (sec ⁻¹)	life time (sec)
O	$1D \rightarrow 3P$	9.1×10^{-2}	110
O_2	$1\Delta_g \rightarrow 3\Sigma_g^-$	3.7×10^{-4}	2.7×10^3

k_4 は、反応(4)の反応係数で、実験値は表2に示してある。この加熱率をみつめる際に注意しなければならないのは、 O の分布は、化学平衡から大きくずれていることが、80km 以上では、起きており、渦拡散の影響を考えに入れねばならないことである。中間圏における O の分布は、どの程度あるかは全く不明であり、多くの場合 O_3 の分布から間接的に推定されている。この問題は、論文の主旨とややずれる所もあるので稿を改めて論じたい。

E_2, E_3 は、 $O(^1D)$ 、 $O_2(^1\Delta_g)$ の励起レベルが、準安定状態であり、遷移の life time がきわめて長いため、発光によってエネルギーを失う前に、他の原子・分子との衝突によって、励起エネルギーに変換する可能性が大きい。表3は、 $O(^1D)$ 、 $O_2(^1\Delta_g)$ の遷移の確率及び life

表 3

Reaction rate constant of $O + O_2 + M = O_3 + M = O_3 + M$ (cm⁶molecule⁻²sec⁻¹)

$8 \times 10^{-35} \exp(890/RT)$		Benson and Axworthy, 1965
$5 \times 10^{-35} \exp(1000/RT)$		Jones and Davidson, 1962
$4.6 \pm 2.6 \times 10^{-34}$	M=He	Donovan, Husain and Kirsch, 1970
$5.0 \pm 1.2 \times 10^{-34}$	M=Ar	
$4.4 \pm 0.6 \times 10^{-34}$	M=Ar	
$7.1 \pm 1.0 \times 10^{-34}$	M=N ₂	Slanger and Black, 1970

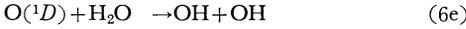
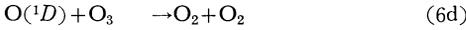
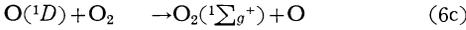
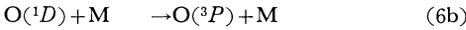
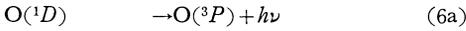
time を示している。もちろんこれらの原子・分子はきわめて反応性が高いので、化学反応を通じて新しく出来た反応生成物の結合エネルギーに変換される過程も無視できない。

2. $O(^1D)$ の脱励起プロセス

大気中の $O(^1D)$ の生成源を考えてみると、オゾン層の他に 100km の所に O_2 の光解離によって作られるものがある。大気光の観測結果から考えると、 $O(^1D)$ によ

る 6300\AA の強度分布は、200km ぐらゐのところに幅のひろい peak をもっている。これは $O(^1D)$ の遷移の life time がきわめて長いこと、及び脱励起反応が速いことが原因となり、100km 以下の高さでは、ほとんど脱励起されてしまうからである(高柳, 1969)。このことはオゾン層で生成された $O(^1D)$ についてもそのまま言えることであり、(1)によってつくられた $O(^1D)$ の励起エネルギーは、ほとんど放射以外の過程で輸送される。

O(¹D) の脱励起過程は次のようなものが考えられる.



(6a) は放射, (6b) は物理的な衝突過程で, 励起エネルギーは衝突後運動エネルギーに変換される, (6c) は, 交換反応で O の励起エネルギーが O₂ の励起エネルギーに交換される, (6d), (6e) も交換反応であり, 生成物の結合部に振動エネルギーがたくわえられる可能性がある. 振動エネルギーの輸送をも今後考える必要があると思われるが, ここではふれないでおく. いずれにして (6d), (6e) の反応の寄与は, きわめて小さい, (6c) の反応は, 酸素-水素大気モデルによって O₃ の分布を決定する際, 重要な反応である. それぞれの反応係数は, 表 4 に示してある. O(¹D) の消滅過程は, 圧倒的に (6b) によっている. (6c) の反応率はそれより 1 桁程小さい.

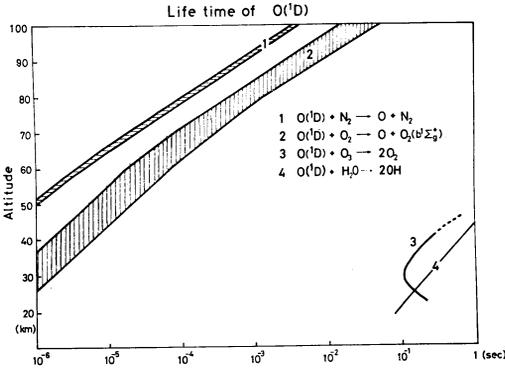


図 2. O(¹D) の衝突によって反応が起きる際の寿命, 1 及び 2 は, それぞれ反応定数の実験値が異なる場合をかさねて書いてある. 反応係数は, $k_{6b} = 5 \times 10^{-11} \sim 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$; $k_{6c} = 4 \times 10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$; $k_{6d} = 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$; $k_{6e} = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sec}$ を用いた.

図 2 は, それぞれの反応の特性時間を示してある. 数時間程度の変動を論ずるのであれば, 反応(1), (6b), (6c) の間で O₃ と O(¹D) が, 平衡関係にあることを仮定しても, 十分よい近似でできられる.

$$n(O(^1D)) = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} J_\nu n(O_3) d\nu}{k_{6b}n(M) + k_{6c}n(O_2)} \quad (7)$$

図 1 を見れば, 主な加熱は (6b) によって行なわれることがわかる. 加熱率は次のように与えられる.

$$q_{6b} = k_{6b} n(O(^1D))n(M)E_2 \quad (8)$$

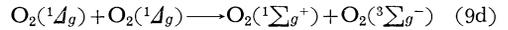
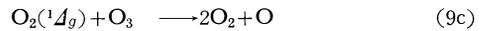
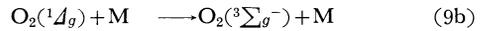
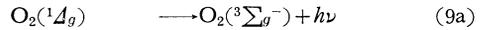
もし (6c) の反応の寄与を無視するなら, (7)・(8)より

$$q_{6b} \approx \left(\int_{\nu_1}^{\nu_2} J_\nu n(O_3) d\nu \right) E_2 \quad (8')$$

となり, 形式的には, オゾン濃度のみによって決まるようになるが, 式 (8') の意味は, あくまで O(¹D) の励起エネルギーが, 衝突反応 (6b) によって, 運動エネルギーに変換されることによる加熱率ということである.

3. O₂(¹Δ_g) の脱励起プロセス

O₂(¹Δ_g) の脱励起プロセスとして考えられるのは次のものである.



反応 (9a) は放射, (9b) は物理的衝突を示す. 反応 (9d) は, Atmospheric bands の大気光の励起プロセスのひとつとして関心と呼んでいる反応である. それぞれの反応係数は, 表 4 に示してある. 図 3 は, 反応の特性

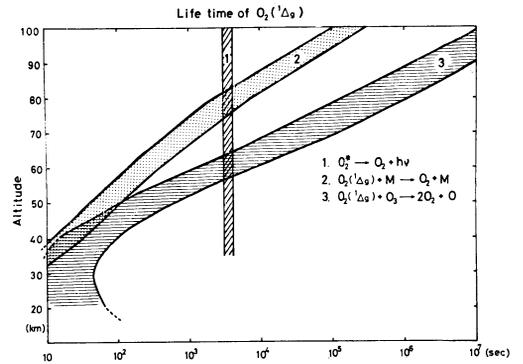


図 3. 反応係数は, $k_{9b} = 10^{-18} \sim 4.4 \times 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{sec}$; $k_{9c} = 1.5 \times 10^{-14} \sim 3.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{sec}$

時間を示してある. これによって次のことが言える.

- a. 70km 以上の領域では (9a) の放射過程が卓越する.
- b. 70~30km では, 衝突によって加熱が行なわれる領域になる.
- c. 30km 近くでは, O₃ との反応が目立ってくる. エネルギー的に考えると, (9a) の反応は, エネルギーを光として放出し, 地上へくる成分については, 考えて

表 4

Rate constant of quenching reaction of $O_2(^1D_g)$ ($cm^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)

$O_2(^1D_g) + M = O_2(^3\Sigma_g^-) + M$	4×10^{-19}	for $M = N_2$	Evans et al., 1968
	2.5×10^{-18}	for $M = O_2$	Clark and Wayne, 1969
	1.1×10^{-19}	for $M = N_2$	Clark and Wayne, 1969
	10^{-16}	for $M = \text{air}$	Jones and Gattinger 1963
$O_2(^1D_g) + O_3 = 2O_2$	10^{-13}	Mørch et al., 1965	
	1.5×10^{-14}	Mathias et al., 1965	
$O_2(^1D_g) + O_2(^1D_g) = O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2(^3\Sigma_g^-)$	3×10^{-14}		Young et al., 1965
$O_2(^1D_g) = O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu$	transition probability = $1.9 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$		Nicholls et al., 1964
	= $2.6 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$		Badger et al., 1965

いる領域 70~30km では、ほとんど吸収なしに運こばれる。この光は、前にも述べたように、大気光の Infrared Atmospheric bands として有名であり、Evans のグループによって精力的の研究が行なわれている (1968, 1969, 1970a, 1970b)。 (9b) の反応は、 $O_2(^1D_g)$ の励起エネルギーを、衝突によって原子・分子の運動に変える。(9c) の反応は、励起エネルギーを結合エネルギーに変え、熱的な出入は無視できる。(9d) の反応は、反応速度が小さいことから無視できる。

1 時間以内のこまかい変動を無視するなら $O_2(^1D_g)$ は、 O_3 との間に化学平衡を仮定して濃度を決めることが出来る。

$$n(O_2(^1D_g)) = \frac{\int_{\nu_1}^{\nu_2} J\nu \ n(O_3) d\nu}{k_{9b}n(M) + k_{9c}n(O_3) + A_{9a}} \quad (10)$$

ここでは、主な反応は (9a), (9b), (9c) と (1) であることを仮定している。

ロケットやバルーンによる Infrared Atmospheric bands の測定が行なわれてからは、 $O_2(^1D_g)$ の分布や、大気光度も精密に測定されている。観測からは、昼間は 10~20MR、夜間では 50KR 程度の大气光強度が得られている。すなわちエネルギーにして $10^{13} \text{ eV/cm sec column}$ 程度のものが地上へ来ていることになる(昼間)。Hunt の O_3 分布をもとにして (10) 式にしたがって $n(O_2(^1D_g))$ を決定し、実際に大気光 Infrared Atmospheric band の強度を推定することが出来る。

$$\int_0^{\infty} A_{9a} n(O_2(^1D_g)) dZ / 10^6 \quad (R) \quad (10)$$

図 4 は、 $n(O_2(^1D_g))$ の分布を示している。(10) によって得られる大気光の強度は、 $10^7 R$ であり観測値と良い一致を示す。このことは一連の $O_2(^1D_g)$ の脱励起プロ

セスの妥当性を裏づけているように思われる。 $O_2(^1D_g)$ の脱励起による加熱は、反応 (9b) によって行なわれ、加熱率は

$$q_{9b} = k_{9b} n(O_2(^1D_g)) n(M) E_3 \quad (11)$$

で与えられる。又 $O_2(^1D_g)$ の励起エネルギーのうち熱

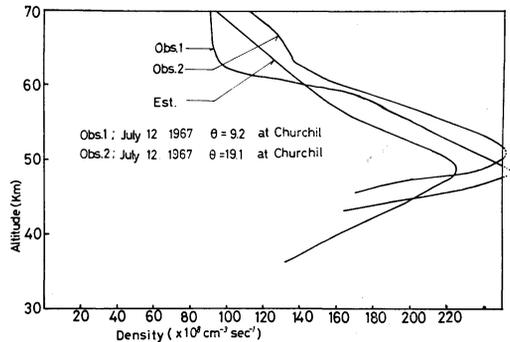


図 4. $O_2(^1D_g)$ の分布

になる割合 η は、次式によって決定される。

$$\eta = \frac{k_{9b} n(M)}{k_{9b} n(M) + k_{9c} n_3(O) + A_{9a}} \quad (12)$$

表 5 には η が示してある。これをみてもわかるように、 $O_2(^1D_g)$ の脱励起による加熱は、50km の所で一番効率よく行なわれている。

表 5

Efficiency of heating due to deactivation of $O_2(^1D_g)$						
Altitude (Km)	70	60	50	40	30	20
Efficiency	0.75	0.86	0.91	0.87	0.82	0.82

4. 熱源生成過程に関するいくつかの問題

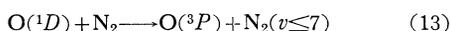
まず $O_2(^1\Sigma_g^+)$ のふるまいについて考えてみる。こ

の励起酸素分子から放射される大気光は、観測がむずかしく、又放射伝達の機構も Infrared Atmospheric bands とは異って、自己吸収プロセスがあるので複雑である。現在までの所、次のような観測事実がある。

- 地上観測では、(0, 0) band は観測されず、(0, 1) band が観測されており、その強度は 1KR 程度である (夜間)。
- ロケットによる観測では、(0, 0) band は 300 KR, (0, 1) band については 15KR 程度の値が得られている。

以上の観測結果をみても、(0, 0) band に関する問題は、励起エネルギーの伝達機構を微視的にしらべる必要があると思われるが、それに加えて、 $O_2(^1\Sigma_g^+)$ の生成プロセスがかなり複雑であることが考えられる。それ故、反応 (6C), (9d) と大気光 Atmospheric band 強度を直接むすびつけることは、ひかえなければならぬだろう。いずれにせよ、この大気光が、単位気柱あたりに出すエネルギーは、 $4 \times 10^{11} \text{eV/cm}^2 \text{sec column}$ であり、 $O_2(^1D_g)$ から放射される大気光より 1桁小さい値であり、大まかな輸送を論ずる場合は、無視しうる程度である。ただし、(0, 0) band の自己吸収過程が、40km 以下のせまい領域で集中的に行なわれた場合、単位気柱あたりにしてしまおうと大きな値にならない場合でも、単位体積あたりのエネルギーが大きくなる場合もあり得ることから今後さらにくわしく研究される必要があろう。 $O_2(^1\Sigma_g^+)$ の生成プロセスとしては、反応 (6c), (9d) 以外に太陽光の共鳴散乱、あるいは、もしかしたら O_3 の光解離 (1c) が考えられる。

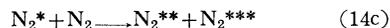
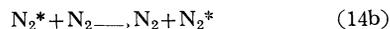
反応速度論の研究がすすむにつれて、反応とエネルギーのむすびつきは次第に明らかになってきている。とりわけ、高層では、振動励起状態のエネルギー輸送が関心の対象になる。それは、高層でよく見られる3体衝突反応 ($A+B+M \rightarrow AB+M$) の際、AB の生成過程、あるいは N_2 や O_2 の振動励起反応、交換反応 ($A+BC \rightarrow AB+C$) の際の AB の生成過程で、生成物が振動励起する場合がきわめて多い。とりわけ筆者らが注目したいものは、 $O(^1D)$ と N_2 の反応である。この反応は



である (Benesh et al., 1965; Walker 1968)。

中性大気の圧倒的な部分を占める O_2 や N_2 は electric dipole moment をもっていないために、振動励起エネルギーを光の形で出すことが出来にくい。そのため振動励起状態を緩和するのに衝突を通して行なうしかない。こ

のことが、衝突回数の少ない高層では、きわめて重大な影響をもつことになる。振動励起エネルギーが変換されるタイプは、大きくわけて2通りある。 N_2 についてみれば、



である。(14a) は励起エネルギーをすべて運動エネルギーに変える反応。(14b) と (14c) は、励起エネルギーを相手に与えたり、再配分する反応である。(14a) の確率は、(14b), (14c) とくらべるとききわめて小さくそれらの特性時間は、高層では有意な長さになりうる (Walker, 1968; Iwasaka, 1971)。振動励起状態にある N_2 の緩和時間を、大気が、 N_2 と O_2 のみから出来ていること、及び遷移確率の計算には、Rapp らの two state 法 (1964) を仮定して推定したものが、図5である (Iwasaka, 1971)。図より、振動エネルギーが、衝突によって原子・

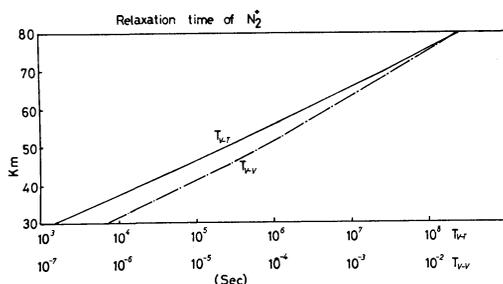


図 5. 振動励起した N_2 の緩和時間、 T_{v-v} は振動エネルギー交換によって振動エネルギーの分布が、ほぼボルツマン分布になる時間。 T_{v-r} は、振動エネルギーの間に平衡が成立するまでに必要な時間。

分子の運動エネルギーになるには、かなり時間を必要とし、その過程が終らぬうちに振動エネルギーが、まわりの原子・分子に伝えられて行くことになる。但しこのプロセスについてもさらに研究される必要があり、緩和のプロセスについても CO_2 , H_2O 等の影響を入れて再検討する必要がある。

O の分布が、上部中間圏、熱圏では化学平衡から大きくずれており、力学的なプロセス (渦拡散、大気循環等) の影響を大きくうけている。それ故、再結合反応(4)による熱源生成過程は、それらを考へに入れて論じる必要がある (Iwasaka, 1971)。この問題は光解離反応が起きない、極域の dark winter にも O が存在すると言う

ような問題ともからんで、極域での熱構造を考える上で重要である。化学平衡を仮定すれば、再結合過程による加熱率は、40km で約 $10^6 \text{eV/cm}^3 \text{sec}$ となる。

4. ま と め

オゾン層における、熱源生成過程を化学反応を通してみると、図1のようになるわけだが、 $\text{O}(^1D)$ については N_2 の振動励起を無視するなら、その場で $\text{O}(^1D)$ の励起エネルギーは熱源生成につかわれる。 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ については、励起されて、励起エネルギーを熱として放出するまで 10^2sec 程度のおくれをもつ。もし $\text{O}(^1D)$ と N_2 の衝突で、 N_2 が振動励起された場合は、励起エネルギーは、約 $10^3 \sim 10^4 \text{sec}$ 程度の遅れをもって熱に転化する。図6には、励起原子・分子の加熱率がまとめて示してある。 $\text{O}(^1D)$ による加熱が、きわめて重要であることがわかる。

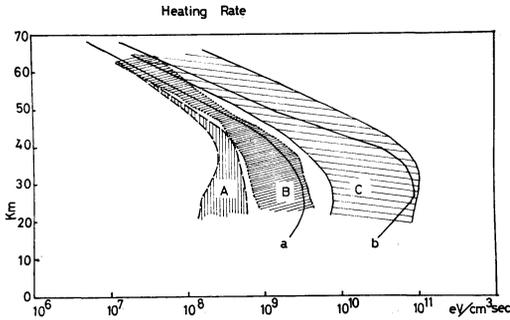


図 6. 加熱率。a はエネルギー E_4 によるもの b はエネルギー E_1 によるものを示し、Hunt の O_3 分布 Model をもとにして推定した。A は E_2 による加熱であり、 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の分布は、Evans らの測定値(天頂角の高いもの)をもとにしてある。B, Cはそれぞれ、 O_3 の観測値をもとにして計算した値。

付 記

$\text{O}(^1D)$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の濃度を推定する際は、Hunt の O_3 分布をもとにした。

J_v を計算する際は、太陽入射光束は、Tousey (1963) 及び Prag and More (1970); 吸収断面積は、Inn and Tanaka (1953) によった。

$n(M)$ は、CIRA (1965) 及び U.S. standard model (1962) より決めた。

参 考 文 献

Badger, R.M., A.C. Wright and R.F. Whitlock,

1972年2月

1965: Absolute intensities of the discrete and continuous absorption bands of oxygen gas at 1.26 and 1.065 and radiative life time of the $^1\Delta_g$ state of oxygen, J. Chem. Phys., **43**, 4345-4350.

Benesch, W., J.T. Vanderlice, S.G. Tilford and P.G. Wilkinson, 1965: Potential curves for the observed state of N_2 below 11eV , Astrophys. J., **142**, 1227-1240.

Benson, S.W. and A.E. Axworthy, 1965: Re-consideration of the rate constants from the thermal decomposition of ozone, J. Chem. Phys., **42**, 2614-2615.

Clark, I.D. and R.P. Wayne, 1969: Collisional quenching of $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, Proc. Roy. Soc. London, **A314**, 111-127.

Donovan, R.J., D. Husain and L.J. Kirsch, 1970: Reactions of atomic oxygen, Trans. Faraday Soc., **66**, 2551-2559.

Evans, W.F.J., D.M. Hunten, E.J. Llewellyn and Jones A. Vallance, 1968: Altitude profile of the infrared atmospheric system of oxygen in the dayglow, J. Geophys. Res., **73**, 2885-2896.

Evans, W.F.J., E.J. Llewellyn and A. Vallance Jones, 1969: Observation of the temporal variation of the infrared atmospheric oxygen bands in the airglow, Planet. Space Sci., **17**, 933-947.

Evans, W.F.J., H.C. Wood and E.J. Llewellyn, 1970a: Transmission of the 1.27 band through the atmosphere, Can. J. Phys., **48**, 5.

Evans, W.F.J. and E.J. Llewellyn, 1970b: Molecular emission in the airglow, Ann. Geophys., **26**, 167-178.

Gauthier, M. and D.R. Snelling, 1970: Mechanism of singlet molecular oxygen formation from photolysis of ozone at 2537A, J. Chem. Phys., **54**, 4317-4325.

Inn, E.C.Y. and Y. Tanaka, 1953: Absorption coefficient of ozone in the ultraviolet and visible region, J. Opt. Soc. Am., **43**, 870-873.

Iwasaka, Y., 1971: Doctor Thesis, Univ of Tokyo.

Jones, W.M. and N. Davidson, 1962: The thermal decomposition of ozone in a shock tube, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 2868-2878.

Jones, I.T.N. and R.P. Wayne, 1970: The photolysis of ozone by ultraviolet radiation: Effect of photolysis wavelength on primary step, Proc. Roy. Soc. London, **A319**, 273-278.

Kondratyev, K.Y. and Shved, G.M., 1967: The part of radiation in the heat regime of the atmospheric layer from 30 to 100km, Space Research VII, 289-310.

- Leovy, C., 1964: Simple models of thermally driven mesospheric circulation, *J. Atmos. Sci.*, **21**, 327-341.
- Nicholls, R.W., 1964: Transition probabilities of aeronomically important spectra, *Ann. Geophys.*, **20**, 144-181.
- March, R.E., S.G. Furnival and H.I. Schiff, 1965: Paper presented of Symposium on Chemiluminescence, held at Durham, N.C., between 31 March and 2 April, 1965.
- Mathias, A. and H.I. Schiff, 1964: Role of excited molecules in a state of electronically discharged oxygen, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3118-3119.
- Prag, A.B. and F.A. Morse, 1970: Variations in the solar ultraviolet flux from July 13 to August 9, 1968, *J. Geophys. Res.*, **75**, 4613-4621.
- Slinger, T.G. and G. Black, 1970: Reaction rate constants of $O(^3P)$ atoms by resonance fluorescence 1, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3717-3721.
- 高柳和夫, 1969: 宇宙空間の原子・分子, *科学*, **39**, 114-119.
- Tousey, R., 1963: The extreme ultraviolet spectrum of the sun, *Space Sci. Rev.*, **2**, 3-69.
- Rapp, D. and P. Englander-Golden, 1964: Resonant and near-resonant vibration energy transfer between molecules in collisions, *J. Chem. Phys.*, **40**, 573-575.
- Walker, J. C.G., 1968: Electron and nitrogen vibrational temperature in the E-region of the ionosphere, *Planet. Space Sci.*, **16**, 321-367.
- Wayne, R.P., 1966: Singlet molecular oxygen, *Advan. Photochem.*, **7**, 311-316.
- Young, R.A. and G. Black, 1965: Measurements of the rate coefficient of $O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Delta_g) = O_2(b^1\Sigma) + O_2(X^3\Sigma)$, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3740-3741.

気象学会および関連学会行事予定

行 事 名	開 催 年 月 日	主 催 団 体 等	場 所
北海道支部研究発表会	昭和47年 3月22日	日本気象学会	北大理学部2-301号室
春季講演会	" 3月23日	日本気象学会	気象庁
春季大会	" 5月16日 ~16日	日本気象学会	気象庁・気象大学校
International Radiation Symposium	" 5月26日 ~6月2日	IUGG, 日本気象学会等	仙台市
秋季大会	" 10月24日 ~27日	日本気象学会	新潟市
理工学における同位元素研究発表会	" 4月13日 ~15日		東京, 国立教育会館

(アメリカの大学における気象部門の概要 100頁より続く)

大気中の放射, 雲物理学, 気象測器, 熱帯気象学, 海洋物理学 I, II, 一般気象学 I, II, 気候力学 I, II, 生物気候学, 農業気候学, 微気候学, 地球物理流体力学, 大気科学の諸問題, 測量への電子学利用, 氷河学, 海洋学 I, II, 上級優等論文, 自主リーディング特論, 気象力学特論 I, II, 海洋学の諸問題, 大気

乱流, 大気科学, 衛星気象学, 大陸の気候, 古気候学, 粘性流出諸問題, 乱流諸問題, 気象学セミナー, 力学セミナー, 総観諸問題セミナー, 局部気象学セミナー, 雲物理学セミナー, 高層大気セミナー, メソ・微気象学セミナー, 大気化学セミナー, 気候学セミナー, 海洋学セミナー, 研究, 自主研究特論.