

## 中間圏及び下部熱圏の炭酸ガス分布\*

岩坂 泰信 堀井 晴雄\*\*

### 要旨

高層大気中の炭酸ガス分布は、炭酸ガスの光解離反応によって等混合比を仮定した濃度分布と異なったものになる。筆者らは、1000 Å~2000 Å (1200 Å~1750 Å の太陽紫外光の寄与が大きい) の太陽紫外光による炭酸ガスの光解離反応を考えに入れた炭酸ガス分布を計算した。約 80 km の高度から、光化学反応による影響が明瞭にあらわれてくる。この傾向は Hays and Olivero (1970) によって求められたものと一致するが、筆者らの計算では、HLy- $\alpha$  等の輝線の効果も考えてあるため彼らの結果より光解離による影響が強くてい。さらに渦拡散係数のとり方によって分布が変化する程度も彼らのものより大きく出ている。これは酸素原子が渦拡散によって大きく濃度を変える効果が間接的に出ていると考えられる。

### 1. 序論

中間圏の炭酸ガスは、中間圏の熱構造を左右する物質としてよく知られているが、その分布については十分はつきりしていない。最近ではD領域のイオン化学反応中でもその重要さが指摘されており、CO<sub>2</sub> の濃度分布や分布の変動に関する正確な知識が必要とされている。CO<sub>2</sub> の分布を直接測定した例はきわめて少ない。最近、100 km 以上の CO<sub>2</sub> 濃度を質量分析器によって測定した結果が報告されているが、contamination の問題や結果がまだ十分そろっていないため観測から分布を決めるのはまだ先のことになりそうである (Offerman and Von Zahn, 1971)。高層大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を理論的に推定したものには、Hays and Olivero (1970)、及び Wofsy et al. (1972) がある。我々がここに提出する CO<sub>2</sub> 分布も大まかな点では、それらの研究者のものと一致しているが、かならずしも十分の一致を見ているわけではない。その原因は主として化学反応系の決め方と渦拡散係数のとり方による。化学反応系について言えば、反応式にでてくる多くの物質 (例えば、O や OH 等) は、中間圏では微量成分に属しそれらの濃度をきちんと決めねばならない。渦拡散係数もおおよそがこの程度であろうということは、多くの研究者の間で一致をみているが、細部にわたるまでは一致していない。Hays and

Olivero (1970) が CO<sub>2</sub> 分布を求める際に用いた O や OH の分布は、Hesstvedt (1967) の結果にもとづいているが、Hesstvedt が O, OH その他の成分を決める時に用いた拡散係数は Hays and Olivero (1970) のものと異なっている。Wofsy et al. (1972) のものは、中間圏や下部熱圏で最も大切な光化学反応、O<sub>2</sub>+h $\nu$ →O+O がぬけており 100 km 以上ではやや正確さを欠くモデルと思われる。この反応は、いわゆる Schumann-Runge bands (1250~1750 Å) の光を吸収し、この領域の波長帯の紫外光強度を大巾に減ずる。さらにここで作られた O は、渦拡散によって化学平衡論から予想されるものとは全く異なる濃度分布をする。この点は、CO<sub>2</sub> の生成反応、CO+O+M→CO<sub>2</sub>+M が、O の濃度分布を反映した生成率をもつことのために、考えるべき要素のひとつである。O<sub>2</sub> とならんで O<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Delta_g$ ) も又 CO<sub>2</sub> と重なる波長領域に吸収帯をもっており、ロケット観測によって濃度分布が測定されているので、ある程度定量的な推定ができるのだが、大巾に紫外光を弱めることはないが、無視できない影響を与える。この成分については、電離層D層の主要電離源として注目をあび (Hunten and McElroy, 1968)、以後多くの研究者によって電離過程が研究されている (Fehsenfeld and Ferguson, 1971; Huffman et al., 1971; Ferguson, 1972; Kamiyama, 1972)。しかし CO<sub>2</sub> 分布があまり正確にわからない 90 km 領域の反応であるため CO<sub>2</sub> の分布をどのようなものと考えるか大きく結果が変わりうる。今までのものは CO<sub>2</sub> の等混合比仮定にもとづいた分布を使用している。今回の計算では O<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Delta_g$ ) 分布も同時に考えて CO<sub>2</sub> 分布を決定し

\* CO<sub>2</sub> Density Profile in the Mesosphere and Lower Thermosphere

\*\* Y. Iwasaka and H. Horii 名古屋大学 理学部  
—1973年4月13日 受理, 1973年7月6日  
改稿受理—

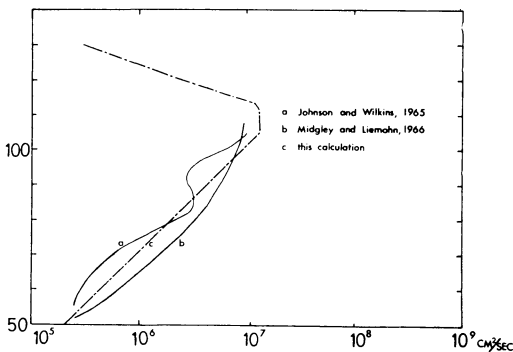
であり、計算の途中で得られた  $O_2(^1\Delta_g)$  分布は、観測と十分よい一致を示している。渦拡散分布は、Keneshea and Zimmerman (1970) の結果に従って 100 km 付近でピークを示しその後急速に減少するものを仮定した(第1図)。これについては、Shimazaki (1972) や Fukuyama (1972) によっても同様な指摘がなされている。

計算結果は、100 km 以上では、光解離の影響が顕著にみられ、等混合比仮定が成立し得ないことを示している。このような傾向は他の研究者の結果とくらべてみると大よそ似てはいるが、Wofsy et al. (1972) の結果とくらべると、より低い高度から混合比の減少を示している。

$CO_2$  15  $\mu$  帯の放射過程に与える影響を大ざっぱに見るために大気放射による加熱率を表わす式のうちの、いわゆる dominant term のみを用いて加熱率を計算した。下部熱圏では、ほぼ  $CO_2$  濃度に比例した傾向を示すため冷却率の減少がみられる。高層大気中の  $CO_2$  15  $\mu$  帯の放射過程に関しては種々の問題があるが、わかりやすい報告が山本と田中 (1970) によって出されているのでここでは重ねてふれない。

## 2. $CO_2$ に関する光化学

$CO_2$  に関する光化学反応についての研究が急速に進んだのは、つい最近であり、惑星大気の研究に関心が集まるようになってからである。なるべく複雑にならずか



第1図 渦拡散係数の高度変化。曲線Cは今回の計算に用いられたものである。Midgley and Liemon の曲線は、大気中の重力波伝播の様子を計算する際に用いられた kinematic eddy viscosity ( $cm^2/sec$ ) である。乱流場が等方的であり、均一であればこの値は eddy diffusion に等しくなる。Johnson and Wilkins の曲線は、渦熱伝導過程を説明する際に提案されたものである。

つ十分に関連する大気成分の影響を考慮して大よそ次のような方向で反応系を整理した。

- $CO_2$  の生成・消滅を左右する反応を考える。
- $CO_2$  の生成反応にあらわれる O, OH の分布を正しくきめるに十分な反応系を考える。

第1表

Part I	
$CO_2+h\nu \rightarrow CO+O(^1D)$	$R_1$
$CO+O+M \rightarrow CO_2+M$	$k_1=1.5 \times 10^{-34} cm^6/sec$
$CO+OH \rightarrow CO_2+H$	$k_2=1.5 \times 10^{-13} cm^3/sec$
$CO+HO_2 \rightarrow CO_2+OH$	$k_3=10^{-10} \exp(-2300/RT)$
Part II	
$O+O+M \rightarrow O_2+M$	$k_4=2.7 \times 10^{-33}$
$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$	$k_5=8 \times 10^{-35} \exp(890/RT)$
$O_2+h\nu \rightarrow O+O(^1D)$	$R_2$
$O_2+h\nu \rightarrow O+O$	$R_3$
Part III	
$O+O_3 \rightarrow 2 O_2$	$k_6=5.6 \times 10^{-11} \exp(-5700/RT)$
$O(^1D)+O_3 \rightarrow 2 O_2$	$k_7=10^{-11}$
$O(^1D)+M \rightarrow O+M$	$k_8=10^{-12}$
$O(^1D)+H_2O \rightarrow 2 OH$	$k_9=10^{-11}$
$OH+O_3 \rightarrow HO_2+O_2$	$k_{10}=5 \times 10^{-13}$
$HO_2+O_3 \rightarrow OH+2 O_2$	$k_{11}=10^{-14}$
$OH+O \rightarrow O_2+H$	$k_{12}=5 \times 10^{-11}$
$HO_2+O \rightarrow OH+O_2$	$k_{13}=10^{-11}$
$OH+OH \rightarrow H_2O+O$	$k_{14}=2.8 \times 10^{-12}$
$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$k_{15}=10^{-11}$
$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	$k_{16}=7.4 \times 10^{-32}$
$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	$k_{17}=3 \times 10^{-12}$
$OH+H_2O_2 \rightarrow H_2O+HO_2$	$k_{18}=4 \times 10^{-13}$
$O_3+h\nu \rightarrow O(^1D)+O_2(^1\Delta_g)$	$R_4$
$H_2O_2+h\nu \rightarrow 2 OH$	$R_5$
Part IV	
$O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2+h\nu$	$A_1=2.58 \times 10^{-4} sec^{-1}$
$O_2(^1\Delta_g)+M \rightarrow O_2+M$	$k_{19}=4.4 \times 10^{-19}$
$O_2(^1\Delta_g)+O_3 \rightarrow 2 O_2+O$	$k_{20}=3.5 \times 10^{-15}$
Part V	
$NO_2+h\nu \rightarrow NO+O$	$R_6$
$NO_2+O \rightarrow NO+O_2$	$k_{21}=3.2 \times 10^{-11} \exp(-530/RT)$
$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$	$k_{22}=1.7 \times 10^{-12} \exp(-1310/RT)$
Part VI	
$O_2+h\nu \rightarrow O_2^-+e, O_2^*$	$P_1$
$N_2+k\nu \rightarrow N_2^*$	$P_2$
$NO+h\nu \rightarrow NO^++e$	$P_3$
$O_2(^1\Delta_g)+h\nu \rightarrow O_2^++e$	$P_4$

反応係数は  $cm^3 sec^{-1}$  (2体衝突) 及び  $cm^6 sec^{-1}$  (3体衝突) の単位で示してある。光解離定数及び光電離定数は  $sec^{-1}$  である。

第2表 吸光係数と太陽紫外線強度

太陽紫外線強度		
920 Å~2000 Å		Prag and Morse., 1970
HLy α	1215.7 Å	Hinteregger et al., 1965
Si III	1206.5 Å	Hinteregger et al., 1965
1220 Å~1200 Å		Hinteregger et al., 1965
C III	1175.7 Å	Hinteregger et al., 1965
N II	1085.7 Å	Hinteregger et al., 1965
1090 Å~1040 Å		Hinteregger et al., 1965
O VI	1037.6 Å	Hinteregger et al., 1965
O VI	1031.9 Å	Hinteregger et al., 1965
1040 Å~1027 Å		Hinteregger et al., 1965
HLy β	1025.1 Å	Hinteregger et al., 1965
吸光係数と光電離断面積		
CO <sub>2</sub>	1200~2000 Å	Thompson et al., 1963
	1000~1200 Å	Nakata et al., 1965
	920~1000 Å	Nakata et al., 1965
O <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )	1027~1118 Å	Clarke and Wayne, 1970
O <sub>2</sub>	1325~1775 Å	Hinteregger et al., 1965
	~2000 Å	Blake et al., 1966
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO	920 Å~1027 Å	Hinteregger et al., 1965
NO	1215.7 Å	Watanabe et al., 1967
	1027~1340 Å	Watanabe et al., 1967
O <sub>3</sub>	2000 Å~3000 Å	Griggs, 1968

c. O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) の分布をちゃんと考える。

結果としては 90~80 km を境にしてそれより上の領域では O の分布をくわしく決めること、又それ以下の領域では O<sub>3</sub> の分布を正しく決めることがまず第一歩である。それが決まれば O の3体衝突より O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) の生成率が、又オゾン層では O<sub>3</sub> の光解離によって O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) が生成する割合が決められることになる。さらに OH については、いわゆる湿った大気中の O<sub>3</sub> の光解離反応の中で生成されるものでありこの点に関するかぎり従来から多くの人の研究があるので、それを基準に反応系を作ることは、たやすい作業である。OC<sub>2</sub> 分布を決定するために用いられた化学反応は、表1にまとめてある。Part I は、高層大気中での CO<sub>2</sub> の生成・消滅反応。Part II は、下部熱圏での O 濃度を定める反応であるが、同時に紫外線の吸収を行う O<sub>2</sub> の光解離反応を示している。Part III は、Part II と組み合わせて O, OH, O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) 等を定める為の O<sub>3</sub> を中心とした反応系である。Part IV は、O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) の脱励起反応をとり上げてある。Part V は NO の濃度を定める反応であるが、NO による HLy α 線の吸収は CO<sub>2</sub> の光解離反応にはほと

んど影響しないと思われるが、一応 CO<sub>2</sub> の吸収帯に重なる吸収領域をもつ物質として考えてある。Part VI では、1000 Å~2000 Å の太陽紫外光によって CO<sub>2</sub> の光解離反応と同時に起きる光化学反応を示してある。太陽紫外光や吸収係数については表2に示してある研究者のものによつた。

3. 渦拡散方程式

下部熱圏は、高さに対する温度の増加率は 2.6°K/km にも達し、大い力学的な乱れは浮力効果のためにおさえられていると考えられるが、実際には、80~110 km の領域では常に乱流が存在することが知れている。観測は、流星、人工化学雲、人工電離雲、夜光の動き、夜光雲のうごき、電離層のドリフト等を追跡することによって行われている。この高度をこえると大気運動の乱れは急速に減少して行く。同時に分子拡散と乱流拡散の大きさがほぼ等しくなる。不活性ガスのように単に拡散平衡のみで分布が決まるようなものはそうむずかしい議論なしで分布曲線を決めることが出来るが、この領域で化学反応を活発に行っている成分は、上むきの流束は分子拡散流束によって規定されるが、下むきの流束は乱流拡散によって支配されると言った傾向をもつ。典型的な例は O<sub>2</sub> と O の分布であろう。これはちょうど 100 km ぐらいの高度で O<sub>2</sub>+hv→O+O の反応がきわめて活発に行われ、しかも、O が(下層大気とちがって) O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> につぐ主成分であることも加わって顕著に渦拡散の影響をうけることがわかる。それ故 turbopause の構造を決める為のひとつの指標のように O の分布があつかわれることさえある。CO<sub>2</sub> の場合も大気の主成分ではないが事情は同じで 80 km ぐらいから除々にはじまる解離反応は、100 km をこえた所で大きな CO<sub>2</sub> の消滅率を示し、ちょうど turbopause にひっかかるようになる。なお turbopause 近くの O-O<sub>2</sub> 分布に関しては多くの研究者が報告を出しているのでこれ以上の議論はそれにゆずりたい (Kockarts, 1966, Colegrove et al., 1966, Johnson, 1967, Shimazaki, 1967, Keneshea and Zimmerman, 1970, Iwasaka 1973)。非平衡状態にある一般的な分子拡散過程を考える。i 粒子に関する(分子レベルの)運動方程式は (Chapman and Cowling, 1958),

$$\rho_i \frac{D\bar{C}_i}{Dt} = \rho_i F_i - \frac{\partial p_i}{\partial r} + \sum_j \rho_{ij} (\bar{C}_j - \bar{C}_i) n_{ij} \quad (1)$$

ここに  $\bar{C}_i$  : i 粒子の平均速度

$\rho_i$  : i 粒子の密度

$F_i$  :  $i$  粒子に働く外力

$r$  : 場所の座標

$p_i$  :  $i$  粒子の分圧

$n_i, n_j$  :  $i$  及び  $j$  粒子の数密度

$\theta_{ij}$  は相互拡散係数  $D_{ij}$  に関係する量で次のように与えられる

$$\theta_{ij} = \frac{kT}{n_i + n_j} \frac{1}{D_{ij}} \quad (2)$$

又,  $D_{ij}$  は

$$D_{ij} = \frac{3}{8 \sigma_{ij}^2 (n_i + n_j)} \left\{ \frac{kT(m_i + m_j)}{2 \pi m_i m_j} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

で示され,  $i$  粒子と  $j$  粒子の衝突半径  $\sigma_{ij}$  と分子 (又は原子) 質量  $m_i, m_j$  が与えられれば決まる. (1) 式で外力は重力を考え, 定常状態でしかも左辺の慣性項  $\bar{C}_i \nabla \bar{C}_i$  を無視する. 又  $H_i = kT/m_i g$ ,  $p_i = n_i kT$  を用いて整理すると

$$\frac{dn_i}{dz} + \frac{n_i}{H_i} + \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dz} + \sum \frac{kT}{n_i + n_j} \frac{1}{D_{ij}} \cdot n_i n_j (\bar{C}_i - \bar{C}_j) = 0 \quad (4)$$

ここで  $i$  成分の分子拡散流束  $\phi_i^m$  を

$$\phi_i^m = n_i \bar{C}_i \quad (5)$$

で定義すると, (4) 式は,

$$\frac{dn_i}{dz} = -\frac{n_i}{H_i} - \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dz} + \sum_{j=i} \frac{n_i \phi_j^m - n_j \phi_i^m}{N D_{ij}} \quad (6)$$

ここに  $N = \sum_i n_i$

ここで, もし化学反応もなく生成消滅がなく, (それ故物質の移動もなく), さらに等温の大気を考えると

$$\frac{dn_i}{dz} = -\frac{n_i}{H_i} \quad (7)$$

となり, 静圧条件下の成分の分布を与える式

$$n_i = n_{i0} e^{-\frac{z}{H_i}} \quad (7')$$

が得られる. 又何らかの原因で流束が生じておりしかも等温で重力の効果が無視できる場合は

$$\frac{dn_i}{dz} = \sum_{j=i} \frac{n_i \phi_j^m - n_j \phi_i^m}{N D_{ij}} \quad (8)$$

わかりやすくするため 2 成分系を考え成分 1 は圧倒的に濃度が多くしかもとまっており, 成分 2 がその媒質中を動くような場合を考えると,  $N \approx n_1$ ,  $\phi_1^m \approx 0$  が成立し, 成分 2 については,

$$\frac{dn_2}{dz} \approx -\frac{\phi_2^m}{D_{12}} \quad (8')$$

となり, 流束 = 濃度勾配  $\times$  拡散係数という巨視的表現 (Fick の第一法則) につながる.

一方大気中の乱流拡散過程は Lettau によって研究され, 乱流拡散流束  $\phi_i^e$  は次のように与えられる (1958),

$$\phi_i^e = -K \left( \frac{dn_i}{dz} + \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dz} + \frac{n_i}{H_{ave}} \right) \quad (9)$$

ここに  $K$  は渦拡散係数,  $H_{ave}$  は平均的な scale height を示す.

ここで (9) 式より  $\frac{dn_i}{dz}$  を出し, (6) 式を加え  $\frac{dn_i}{dz}$  を左辺にもってきて整理する. このとき実効的分子拡散係数  $D_i$  を次のように定義する

$$D_i = \sum_{j=i} \frac{n_j}{N} D_{ij} \quad (10)$$

(6) と (9) より全流束  $\Phi_i$  は

$$\begin{aligned} \Phi_i = \phi_i^e + \phi_i^m = & -K \left( \frac{dn_i}{dz} + \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dz} + \frac{n_i}{H_{ave}} \right) \\ & - D_i \left( \frac{dn_i}{dz} + \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dz} + \frac{n_i}{H_i} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

となり, これよりたやすく

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dz} = & -\frac{n_i}{D_i + K} \left\{ \frac{D_i}{H_i} + \frac{K}{H_{ave}} \right\} \\ & - \frac{n_i}{T} \frac{dT}{dz} - \frac{\Phi_i}{D_i + K} \end{aligned} \quad (12)$$

が得られる. もしここで

$$\sum_{j=i} \frac{n_j \phi_j^m}{N D_{ij}}$$

を無視しない場合にはさらに (12) の次に修正項がつく.

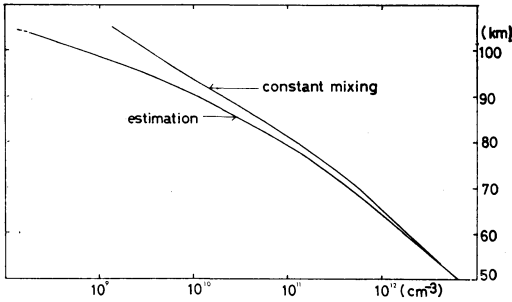
さらに  $i$  成分に関する連続の式を考えると定常状態で  $z$  方向のみを考える

$$\frac{dn_i}{dz} Q_i(z) - L_i(z) \quad (13)$$

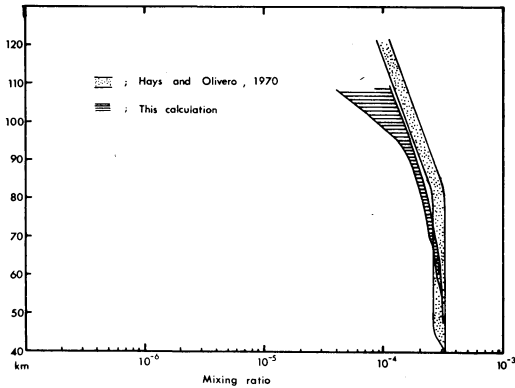
が得られる, ここに  $Q_i, L_i$  はそれぞれ  $i$  成分の生成率, 消滅率を示す. 計算するにあたっては U. S. standard atmosphere model に従って全粒子密度  $N$ , 温度分布  $T$  を仮定した.

#### 4. 中間圏・下部熱圏の炭酸ガス分布

第 2 図は, 計算結果の一部で, 第 1 図で与えた渦拡散係数と U. S. standard atmosphere model にもとづく温度分布・全粒子密度分布を与え, 太陽天頂角度が 0 の



第2図 CO<sub>2</sub> の濃度分布 (/cm). 等混合比仮定による曲線は, 314 ppm を仮定している. 計算条件は, 太陽天頂角度 = 0, 50 km での CO<sub>2</sub>, CO の濃度は,  $6.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ,  $5 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ , オゾンに関係する成分を算出する際の水蒸気の混合比は  $5 \times 10^{-6} \text{g/g}$ , 50 km の CO<sub>2</sub>, CO の全流束は  $10^8 \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  及び  $10^{-8} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  である.



第3図 混合比. Hays and Olivero の分布は渦拡散係数をパラメタライズして変化させてある. 我々の計算は, 境界条件をみたくものをすべて選び, さらに渦拡散係数の大きさを変化させたものである.

場合である. 第3図は, Hays and Olivero (1970) のものとくらべたものである. 我々の結果は, 彼らのものとくらべてかなり低いところから混合比が減少している. 又パラメータとして渦拡散係数を第1図で与えたものを基準にしてその0.8倍したものと1.1倍したものと重ねて書いてある. さらに境界条件として  $\Phi_{\text{CO}}(z) + \Phi_{\text{CO}_2}(z) = 0, \Phi_{\text{CO}_2}(z_T) - \Phi_{\text{CO}_2}(z_0) = \int_{z_0}^{z_T} (Q_{\text{CO}_2}(z) - L_{\text{CO}_2}(z)) dz$  をみたくものをすべて重ねてあるが, 分布の形に影響するのは渦拡散係数の方であり, 境界条件でのある程度の中は大きな影響を与えず, 濃度変化の大きい所で5%ぐらいであり図の変動巾を生じる最大原因は渦拡散

係数である. Hays and Olivero 達の計算結果も渦動拡散係数をパラメータとして動かしてあるものだが, この時0の分布は Hesstvedt (1967) のモデルを固定して採用しているため, 0の分布もそれによって変化する効果が無視されている. CO<sub>2</sub> の光解離に必要な光源は太陽の連続光以外に HLy $\alpha$  線等いくつかの輝線の効果も考慮してあり, その為光解離反応による混合比の減少が Hays and Olivero (1970) のものとくらべややひくい高度から始まっている. かつて Nicolet (1966) も HLy $\alpha$  線のみによって中間圏で  $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{sec}^{-1}$  の光解離定数が期待出来ることを指摘しており, 80~90 km 以下では連続光よりも輝線の光解離が重要になる.

5. CO<sub>2</sub> 分布と 15 $\mu$  バンド放射

CO<sub>2</sub> 15 $\mu$  バンドは, 高層大気熱構造を左右する重要な成分であり, その濃度変化が放射過程にどのような影響を与えるか大ざっぱにあたっておくことは大切であろう.

大よそ 75 km 以上の高度では, 分子間の衝突回数が少なくなり, 振動エネルギー分布は Boltzman 分布からずれたものになる. このような領域では, 放射伝達式にあらわれる Source function  $J_\nu$  と Planck function  $B_\nu$  の間に次のような関係が成立する (Goody, 1964).

$$J_\nu = B_\nu + \frac{h}{4\pi S[\text{CO}_2]} \frac{\tau_c}{\tau_r} \quad (14)$$

ここで  $h$  は単位体積あたりの加熱率である.  $S$  は molecular band intensity,  $\tau_c, \tau_r$  はそれぞれ衝突及び放射の寿命である,  $[\text{CO}_2]$  は CO<sub>2</sub> 濃度.

放射による加熱率を大ざっぱに見積るためにいわゆる dominant term のみを考える.

$$-h = \int_{\nu} \pi J_\nu \frac{dT_\nu(z, 00)}{dz} d\nu \quad (15)$$

ここに,  $T_\nu(z, 00)$  は透過関数であり, 次のような近似的な表現が知れている.

$$T_\nu(z, 00) = \exp\left(-\int_z^{00} 1.66 k_\nu [\text{CO}_2] dz\right) \quad (16)$$

(14) と (15) から  $J_\nu$  を消去すれば  $B_\nu$  は知れている関数であるから, 透過関数 (すなわち  $[\text{CO}_2]$ ) を知れば  $h$  が推定できる.

Houghton (1969) によれば, 大気圧  $p < 10^{-6} \text{atm}$  が成立する領域では (14) と (15) より次の近似式が成立することが示されている.

$$-h \approx [\text{CO}_2] \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_c} \quad (17)$$

第3表 CO<sub>2</sub> 分布モデル

	C.	H.O.	I.H.
$\frac{\partial T}{\partial t}$ $z=100\text{km}$	~8.5°K/day	~5.4°K/day	~2.5°K/day

C.=等混合比モデル (315 ppm)

H.O.=Hays and Olivero (1970)

I.H.=今回の計算の平均的分布

ここで、 $g_1$ ,  $g_2$  は CO<sub>2</sub> の基底状態と振動励起状態の統計的重みである。

高層大気中の CO<sub>2</sub> 15  $\mu$  バンドを推定するにあたって CO<sub>2</sub> の濃度とならんで  $\tau_c$  の大きさや温度依存性が明確になっていない量である。CO<sub>2</sub> 濃度が十分小さければ  $\tau_c$  は CO<sub>2</sub> 濃度によらないと考えられるから (17) より加熱率は、[CO<sub>2</sub>] に比例することが近似的に考えられる。約 100 km ぐらいの高度では、 $T=210^\circ\text{K}$ ,  $\tau_c=6 \times 10^{-6}/p$  を用いて温度変化率を求めてみると

$$-\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{h}{\rho C_p} \quad (18)$$

の値はそれぞれ第3表のようになる。

近似的な計算のためはっきりした結論は、さらに正確な放射伝達式を解いて確める必要があるが、一応 factor のちがいが生じる可能性がある。

### 6. O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) のイオン化と CO<sub>2</sub>

従来電離層D層の主要イオン源は NO の HLy $\alpha$  線によるイオン化反応とされていた。Hunten and McElroy は、O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) のイオン化が 1027 Å~1118 Å の太陽紫外光によっておこされることを報告し、さらに大気光 1.27  $\mu$  帯のロケット観測から推定される O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) の濃度分布はD層の電子密度を維持するに十分であることを指摘した。すなわち主要電離源は NO よりむしろ O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) である可能性を指摘したのである。このような考え方はD層中にある O<sub>2</sub><sup>+</sup> イオン濃度の説明にも都合のよいものであるが、決定的な弱点をもっていた。それは、CO<sub>2</sub> がやはりその波長帯はちょうど CO<sub>2</sub> の吸収帯でもあるので CO<sub>2</sub> の存在により O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) の電離率が低下する点を見のがしていたことである(1968)。Huffman et al. によって新たに測定しなおされた電離断面積や太陽紫外光強度を用い、CO<sub>2</sub> の紫外光吸収の効果を入れ O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) の電離率の推定がなされた。その結果は O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) がD層を作るに十分な電子を供給できないというものである (1971)。しかしこのときの CO<sub>2</sub> 分布は等混合比を仮定したものであり、議論の焦点が 90 km~70 km

におかれていることから考え CO<sub>2</sub> の分布がどのようなものであるかによって議論が大きく変わる可能性がある。くわしい議論はここでふれないが、Huffman et al. が示した O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) のイオン生成率が 1/cm<sup>3</sup>sec になる高度は、80 km 程度であるが我々の計算はそれより約 5 km ぐらいい下がった所がイオン生成率=1/cm<sup>3</sup>sec になる高度である。しかし 1 NO のイオン生成率を越えることはない (Iwasaka)。

### 7. 結論と問題点

CO<sub>2</sub> の濃度は 80 km ぐらいいから混合比を減じて行く。今後上部中間圏で CO<sub>2</sub>15  $\mu$  帯の放射過程を考える場合には考慮すべき要素のひとつになり得る。渦拡散係数の大きさもしくは turbopause の高さは CO<sub>2</sub> 分布を支配する要因であり、もしこの値がこの計算で与えたものよりずっと大きいものであれば、光解離反応によって失われた CO<sub>2</sub> を下からの拡散流束によっておぎなって余りあるものとなり、等混合比仮定は 100 km 領域でも十分成立し得ることになるがそのような可能性はなきさうである。いずれにしろ渦拡散係数に関する知識は一番信頼度のひくいものでありこの点の研究が必要である。観測については質量分析器によるものが一番可能性のあるものであるが、壁にしみ込んだ CO<sub>2</sub> はなかなかとれず多くの場合地上からもち込んだ CO<sub>2</sub> に妨害されて失敗する例が多く、壁をなるべく少なくしたタイプの測機によるデータの積み上げが必要である。CO<sub>2</sub> の濃度分布は中・低緯度では、第3図の結果のうちのあまり端によっていない部分に示されるものに近いと考えている (端の方は、やや強調した渦拡散分布と考えられるので)。

最後に筆者らの研究について平素から討論の相手になっていただいている磯野教授をはじめ研究室のメンバーに感謝の意を表します。

### 文 献

- 1) Blake, A.J., J.H. Carver and G.N. Haddad, 1966: Photoabsorption cross sections of molecular oxygen between 1250 and 2350 Å, J. Quant. Spectrosc. Radiant Transfer, **6**, 451-437.
- 2) Chapman, S. and T. G. Cowling 1952: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, London.
- 3) Clark, I. D. and R. P. Wayne, 1970 a: Photoionization cross section of O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>D<sub>g</sub>) at wavelengths between 1035 and 1118 Å, J. Geophys. Res., **75**, 699-710.

- 4) Clark, I. D. and R. P. Wayne, 1970 b: The absolute cross section for photoionization of  $O_2(^1\Delta_g)$ , *Mol. Phys.*, **18**, 523-531.
- 5) Colegrove, F. D., F. S. Johnson and W. B. Hanson, 1966: Atmospheric composition in the lower thermosphere, *J. Geophys. Res.*, **71**, 2227-2236.
- 6) Fehsenfeld, F. C. and Ferguson, E. E., 1971: Recent laboratory measurements of D- and E-region ion-neutral reactions, COSPER symposium on D- and E-region ion chemistry, Urbana, Illinois, July 6-8.
- 7) Fukuyama, K., 1973: Master Thesis of Kyoto University.
- 8) Goody, R. M., 1964: *Atmospheric Radiation*, 40, Oxford University Press, London.
- 9) Griggs, M., 1968: Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible region, *J. Chem. Phys.*, **49**, 857.
- 10) Hays, P. B. and J. J. Olivero, 1970: Carbon dioxide and monoxide above the troposphere, *Planet. Space Sci.*, **18**, 1729-1733.
- 11) Hesstvedt, E., 1967: On the effect of vertical eddy transport on atmospheric composition in the mesosphere and lower thermosphere, *Geophys. Publ.*, **17**, 1-35.
- 12) Hinteregger, E.I., L.A. Hall and G. Schmidke, 1965: Solar XUV radiation and neutral particle distribution in July 1963 thermosphere, *Space Research V*, 1175-1190.
- 13) Houghton, J. T., 1969: Absorption and emission by carbon-dioxide in the mesosphere, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **95**, 1-20.
- 14) Huffman, R.E., D.E. Plaulson, J.C. Larrabee and R.B. Cairns, 1971: Decrease in D-region  $O_2(^1\Delta_g)$  photoionization rate resulting from  $CO_2$  absorption, *J. Geophys. Res.*, **76**, 1028-1038.
- 15) Hunten, D. M. and M. B. McElroy, 1968: Metastable  $O_2(^1\Delta_g)$  as a major source of ions in the D-region, *J. Geophys. Res.*, **73**, 2421-2428.
- 16) Iwasaka, Y.,:  $CO_2$  distribution and  $O_2(^1\Delta_g)$  ionization in the lower thermosphere (to be published).
- 17) Johnson, F. S. and E. M. Wilkins, 1966: Thermal upper limit on eddy diffusion in the mesosphere and lower thermosphere, *J. Geophys. Res.*, **70**, 4063.
- 18) Kamiyama, H., 1972: Theoretical estimate of the effective recombination coefficient in the D-region, *J. Geomag. Geoelect.* **24**, 1-17.
- 19) Keneshea, T. J. and S. P. Zimmerman, 1970: The effect of mixing upon atomic and molecular oxygen in the 70-100 km region of the atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, **27**, 831-840.
- 20) Lettau, H., 1951: Diffusion in the upper atmosphere, in *Compendium of Meteorology* edited by T. F. Malone, American Meteorological Society, New York.
- 21) Nakata, R. S., K. Watanabe and F. M. Matsunaga, 1965: Absorption and photoionization coefficients of  $CO_2$  in the region 580-1970 A, *Sci. Light*, **14**, 54-71.
- 22) Nicolet, M., 1964: Chemical reactions in the atmosphere, *Dis. Faraday Soc.*, No. 37, 7.
- 23) Offerman, D. and U. vonZahn, 1971: Atomic oxygen and carbon dioxide in the lower thermosphere, *J. Geophys. Res.*, **76**, 2520-2522.
- 24) Shimazaki, T. and A.R. Laird, 1972: Seasonal effect on distribution of minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere, *Radio Sci.*, **7**, 23-43.
- 25) Thompson, B. A., P. Harteck and R. R. Reeves, Jr. 1963: Ultraviolet absorption coefficients of  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ,  $SO_2$  and  $CH_4$  between 1850 and 4000 A, *J. Geophys. Res.*, **68**, 6431-6436.
- 26) Watanabe, K., F. M. Matsunaga and H. Sasai, 1967: Absorption coefficient and photoionization yield of  $NO$  in the region 580 A-1350 A, *Appl. Optic.*, **6**, 391-406.
- 27) Wofsy, S. C., J. C. McConnell and M. B. McElroy, 1972: Atmospheric  $CH_4$ ,  $CO$  and  $CO_2$ , *J. Geophys. Res.*, **77**, 4477-4493.
- 28) 山本義一, 田中正之, 1970: 中間圏・電離圏大気力学とエネルギー収支に関するシンポジウム (東大宇宙研), 88-107.