大氣中オゾン層の形成に關する光化學的理論*

三宅泰雄**, 猿橋勝子**

§ 1. 緒言

大氣中には、全體として標準状態で約 0.8cm の厚さに相當するオゾンが存在することは、太陽輻射の紫外部吸収スペクトルの觀察からたしかめられている。光學および化學的方法による測定によれば、地上附近にはオゾンはきわめて少いので、オゾンは主として數 10Km 以上の高空に存在すると考えられている。Cötz⁽¹⁾らは、天空輻射の短波長部における反轉現象を、オゾンが層狀に分布していると考えて説明した。この考えはさらに、Chapman⁽²⁾によつて理論的に發展された。アメリカの Explorer 號による觀測によつて、太陽紫外線輻射は地上 20km 附近から急激に増加することがみとめられた。Götz 等の計算によるとオゾンの極大は 20km~25km 附近に存在するといふ結果が得られた。

從來、音響の異常傳播の説明のために 50km 附近に高溫度の層の存在することが豫想され、これはオゾンによる輻射吸収の結果と考えられた。したがつて、オゾン層もまた 50km 附近に存在するとも豫想されたが、分光學的測定の結果は、現在では 20~25km に極大が存在することは、ほぼ確實になつたと考えられる。

オゾン層の形成については光化學的な説明が Chapman⁽³⁾, Mecke⁽⁴⁾, Wulf-Deming⁽⁵⁾ 等によつて試みられているが、未だ完全なものとは思われない。著者らは、彼等と同様に光化學の見地からオゾン層形成の理論をつくり、大氣中オゾン層の高度分布を合理的に求めることができたので、ここに報告する。

§ 2. オゾンの生成、分解の基本反應

Chapman, Wulf-Deming および Nicolet⁽⁶⁾ はオゾンの生成、分解の基本反應を次の如く假定した。

* Y. Miyake and R. Saruhashi: A Photochemical Theory on the Formation of Ozone in the Atmosphere.

** 氣象研究所, 氣象化學研究室

酸系分子が酸系原子に解離する光化學反應は、 $1750\text{\AA}$ より短い波長の吸収か、もしくは Herzberg 吸収帶の部分によつてのみ可能である。しかるに、 $1750\text{\AA}$ より短い波長をもつ光は、すでに地上 80km 位のところまでの大氣によつて吸収され、それより低いところにはほとんど到達しない。

Herzberg 吸収帶は、吸収係数がきわめて小さいので、(1) 式の解離反應がオゾン生成の基本反應になると考えるのは不自然である。⁽⁷⁾

Mecke は次のように考えた。

分解: (3) および (4) 式による。

著者らは、上にのべた理由から、Mecke の假定の方が正しいと思う。

われわれは Mecke の考えをとり入れ、次のような基本反應を假定した。

ここに M はいかなる分子、或は原子でもよく、 M が化學反應のエネルギーを受け入れて、反應が進行する。

§ 3. 光化學平衡の式

Mecke は次のような光化學平衡の式を提出した。

$$\frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = K \cdot p \cdot \frac{\alpha I_2}{\beta I_3} \quad (10)$$

ここに α , β はそれぞれ酸系及びオゾンの光吸収係数である。 I_2 はオゾンの生成に有効な光の強さ、 I_3 はオゾンの分解に有効な光の強さで、それぞれ、

$$I_2 = I_0 e^{-\int_0^\infty \alpha(O_2) d\lambda} \quad (11)$$

$$I_3 = I_0 e^{-\int_0^\infty \beta(O_3) d\lambda} \quad (12)$$

で與えられる。Mecke の誤りは大氣外の光の強さの波長分布を考えないで、これを單に I_0 とおいたことと、 α , β に對して無理な假定をおいて、これを最後の結果において消去してしまつたことである。したがつて、Mecke の得た結果は大して物理學的意味をもち得ないこととなつた。

われわれは、次のような光化學的平衡の式をみちびいた。酸素原子の生成と消滅については、(7), (3) および (8), (9) により

$$k[O_2] \cdot \alpha[O_2]q \cdot p + \beta[O_3]q' = k'[O_2][O]p + k''[O][O_3] \cdot p \quad (13)$$

オゾンの生成と消滅については、(7), (8) および (3), (9) によつて、

$$k[O_2] \cdot \alpha[O_2]q \cdot p + k'[O_2][O]p = \beta[O_3]q' + k''[O][O_3]p \quad (14)$$

ここで $[O_3]$, $[O_2]$, $[O]$ はそれぞれ、オゾン、酸素原子の壓力、 p は全壓、 k , k' , k'' はそれぞれ化學反應定數、 q 及び q' はそれぞれ酸素の勵起及びオゾンの分解に有効な光量子數である。

(13), (14) の兩式から $[O]$ を消去し、次の光化學平衡の基本式を得る。

$$\frac{[O_3]^2}{[O_2]} = K \cdot p \cdot \frac{\alpha q}{\beta q'} \quad (15)$$

$$K = \frac{k k'}{k''}$$

上式は形式においては Mecke の式と同じであるが、 αq および $\beta q'$ はいづれも波長の函數として有效波長範圍について積分される。

一方、Wulf-Deming の結果を、われわれの記號を用いて示すと、

$$[O_3] = K'[O_2] \cdot p \left(\frac{\alpha[O_2]q}{\beta[O_3]q' + \alpha[O_2]q} \right) \quad (16)$$

この式は複雑で、この式からオゾンの高度分布を一義的に求めることはむづかしい。また、先にのべたように、彼らの假定した基本反應は適當ではないから、この式から正しいオゾン分布が求められるとは考えられない。

§ 4. 光量子の計算

q および q' はそれぞれ次のようにおく。

$$q_\lambda = q_{0\lambda} e^{-\int_h^\infty \alpha(O_2) d\lambda} \quad (17)$$

$$q'_\lambda = q_{0\lambda}' e^{-\int_h^\infty \beta(O_3) d\lambda} \quad (18)$$

ここに q_λ , q'_λ は波長 λ を有し h の高さまで透過した光の量子數、 q_0 , $q_{0\lambda}'$ はそれぞれ大氣外における光量子數である。

太陽を $6000^\circ K$ の黒體と考えると、その單位表面から輻射される光量子數 Q_λ および $Q_\lambda/Q_{\max}$ は Planck の式から計算できる。 $Q_{\max}$ は光量子數の極大を示す波長における Q の値を意味する。

計算の結果によれば $6000^\circ K$ の黒體輻射の全エネルギー E は

$$E = \int_0^\infty E_\lambda \cdot d\lambda = \sigma T^4 = 1.78 \times 10^3 \text{ cal. cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$Q_{\max} = C_1 (B/T)^4 \left(e^{\frac{C_2}{B}} - 1 \right)^{-1} = 2.647 \times 10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$Q_\lambda/Q_{\max}$ の値は Mizuno⁽⁸⁾ の表から求めることができる。

實際に地球に到達する太陽輻射のエネルギーは，太陽常數によつて表わされ，Abbot および Aldrich⁽⁹⁾ によれば $1.893 \text{ cal. cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ であるから，太陽常數の E に對する比は 1.776×10^{-5} となる。したがつて，地上に到達する太陽輻射の極大光量子數は，

$$q_{\max} = 4.701 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

とすることができる。これらの値から， $q_{0\lambda}$ ， $q_{0\lambda}'$ を計算することができる。次に，光化學反應に有效な波長範圍について積分を行う。

ここに

$$\int_h^\infty \alpha[O_2] dh = \alpha'[O_2] \cdot H \quad (19)$$

の關係を入れる。 H は標準大氣の厚さ (7.99km) である。空氣の組成は 20km までは地上の組成に等しいとし，それより上では 1km につき 1.6% の割合で酸素が減少して行くと考え，

$$[O_2] = 0.21 \{1 - 0.016 (h - 20)\} \cdot p \quad (20)$$

によつて酸素原子の壓力を求める。

(17) 式は解析的に積分することが不可能であるから， $\lambda_2 - \lambda_1 = 100\text{\AA}$ の範圍で $q_{0\lambda}$ の平均値， $\bar{q}_{0\lambda_1\lambda_2}$ により，次式を圖式的に積分する。

$$q_{\lambda_1\lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_\lambda \cdot d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \bar{q}_{0\lambda_1\lambda_2} e^{-\alpha(O_2)H} d\lambda \quad (21)$$

第 I 圖
Distribution of q

つぎに $\bar{\alpha}_{\lambda_1\lambda_2}$ をもとめ，波長 $\lambda = 1600\text{\AA} \sim 2460\text{\AA}$ の範圍にわたり，高さは 10km から 80km までになつて，種々の高さについて次式によつて αq を求める。

$$\alpha q = \left(\sum \bar{\alpha}_{\lambda_1\lambda_2} \cdot q_{\lambda_1\lambda_2} \right)_h \quad (22)$$

計算によつて求めた q の高度分布は第 1 圖のようになる。

q' については次のような計算を行う。 $[O_3]$ と h の關係は未知であるから

$$x = \int_h^\infty [O_3] dh \quad x; \text{cm} \quad (23)$$

とおき， q の場合と同様に次式の計算を圖式法によつて行う。

$$q'_{\lambda_1 \lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q' \cdot d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1}{q_{0\lambda_1\lambda_2}} \cdot e^{-\beta q' x} \cdot d\lambda \quad (24)$$

$$\beta q' = \left(\sum \beta_{\lambda_1\lambda_2} \cdot q'_{\lambda_1\lambda_2} \right)_x \quad (25)$$

ここで波長範囲は $\lambda = 1900\text{\AA} \sim 3400\text{\AA}$ とし, x は $0.001\text{cm} \sim 0.3\text{cm}$ の間の種々の厚さについて $\beta q'$ の値を求める. q' の x についての分布は第2圖に示す

第 2 圖
The relation between x and q'

酸素とオゾンの光吸収が重っている波長領域については, それぞれ他分子の吸収を計算に入れた.

酸素の光吸収の $1700\text{\AA}$ と $1900\text{\AA}$ の間の値は内挿法によつて求めた.

§ 5. オゾンの高度分布

酸素の光吸収は 40km 附近に一つの極大をもつ高度分布をもっているから, 勵起酸素分子によつて生成されるオゾンも, 層狀分布をもつことが豫想される. オゾンの重心がいかなる高さかを決定するために次のような假定をおいた. すなわち, 地上における x の値を 0.26cm とし, 極大を示す高さにおいては, 地上の $1/2$, すなわち 0.13cm になると考える. この假定は近似的には大きい誤りではないと思

う. この假定の下に極大の條件は次式によつて與えられる.

$$\frac{(p[O_2]^3 \cdot \alpha \cdot q)_h}{(\beta q')_{x=0.13}} > \frac{(p[O_2]^3 \cdot \alpha q)_{h'}}{(\beta q')_{x \neq 0.13}} \quad (26)$$

ここで, $x > 0.13$ のときは $h' < h$ であり, $x < 0.13$ のときは $h' > h$ である. 計算の結果, 上の條件を満足する高さは

$$h = 25\text{km}$$

すなわち, オゾンの極大層は地上 25km の附近にあらわれることとなり, 従來の觀測とよい一致を示す

x と h の關係は次のようにして求めることができる.

$$\frac{dx}{dh} = [O_3] \quad (27)$$

であるから (15) 式に入れて次の式を得る.

$$\int_x^0 (\beta q')^{\frac{1}{2}} \cdot dx = K^{\frac{1}{2}} \int_h^\infty [O_2]^{\frac{3}{2}} \cdot p^{\frac{1}{2}} \cdot (\alpha d)^{\frac{1}{2}} dh \quad (28)$$

第 3 圖
Relation between α and h

第 4 圖
Distribution of q'

第 5 圖
Distribution of ozone

上の式は解析的に積分することがむづかしいから、圖式法によつて積分を行う。ここで $x=0.13$ cm のとき $h=25\text{km}$ の条件を入れ、

$$K^{\frac{1}{2}}=3.54$$

が得られる。この値を入れ積分した結果の x と h の関係は第3圖の如くなる。これを實驗式で表わせば次のようになる。

$$x = Ae^{-Bh} + Ce^{-Dh^2} \quad \begin{array}{l} A; 3.16 \\ B; 0.128 \\ C; 2.90 \\ D; 0.011 \end{array} \quad (29)$$

こうして、 x と h の関係を知れば、オゾンの高度分布が明らかになる。オゾンの分布は次式によつて計算される。

$$[O_3] = K^{\frac{1}{2}} [O_2]^{\frac{1}{2}} \cdot p^{\frac{1}{2}} (\alpha q)^{\frac{1}{2}} (\beta q')^{-\frac{1}{2}} \quad (30)$$

計算の結果は第5圖に示す。このオゾン分布は從來の觀測の結果とよく一致している。第4圖に q' の高度による分布を示す。

§ 6. オゾンおよび酸素による光吸収の高度分布

q および q' はいづれも高さについて求めることができたから、これからオゾンおよび酸素による光吸収の高度分布をもとめることができる。結果は第6圖に示す如くであつて、この場合、光吸

收エネルギーの勾配をもつて示してある。この結果からいえることは、オゾンの極大は25km 附近に出現するにかかわらず、光のエネルギー吸収の極大は40km 附近にあるということである。この吸収エネルギーが温度上昇に用いられるとすれば、温度上昇は40km 附近から顯著になることが豫想される。したがつて、從來考えられていたように、オゾン層と高温層とは一致する必要はなく、高温層はオゾン層の上に出現すべきことが結論される。高温の温度分布理論については次報にゆずる。

§ 7. 結 び

以上はすべて鉛直に入つて来た直射光のみ

を考へており、また、温度の影響、光の散亂の影響については考へていない。これらの場合については、次第に明らかにしてゆくつもりである。しかし、本報においてのべたところにより、オゾン層の形成と高度分布の問題は一應合理的な結論を得たと考へることができるであらう。

(昭和 24 年 7 月 25 日受理)

参 考 文 献

- (1) F. W. p. Götz, A. R. Meetham and G. M. B. Dobson: Proc. Roy. Soc. A **145**, 416 (1934).
- (2) S. Chapman: Phil. Trans. Roy. Soc. London, **234** 205 (1935).
- (3) S. Chapman: Phil. Mag. **10** 353, 365 (1931). Proc. Roy. Soc., A **132**, 353 (1931).
- (4) R. Mecke: Trans. Faraday Soc., 1931, The Photochemical Processes, A General Discussion.
- (5) O. R. Wulf and L. S. Deming: Ter. Mag. **41**, 299 (1936). **42**, 195 (1937).
- (6), (7) M. Nicolet: L'ozone et ses relations avec la situation atmosphérique, 1944, Inst. Roy. Met. de Belgique Mis. Fasc. XIX.
- (8) Z. Mizuno: Proc. Phys. Math. Soc. Japan **20**, 951 (1938).
- (9) Humphreys: Physics of the Air p. 84 1940, New York and London.

自由大氣中の擾亂の増減に對する Richardson の判定條件について*

狩 野 京 一**

§ 1. 緒 言

Richardson⁽¹⁾ は 1920 年大氣中の擾亂のエネルギーが時間と共に増減するか否かに對する一つの判定條件を出した。即ち U , V を平均水平速度成分, θ を溫位とし z 軸を上方にとるとき,

$$\left(\frac{dU}{dz}\right)^2 + \left(\frac{dV}{dz}\right)^2 > \frac{g}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial z}$$

に従い亂れが増大又は減小することを述べた。彼はこの際或る區域内の流體の種々のエネルギーの收支を考へ小さい量を省略して上式を求めた。Prandtl⁽²⁾ は 1929 年に Richardson の結果を知らずに、獨立に同じ様な式を出した。たゞ彼の式には上式右邊に $1/2$ の因子がある。Goldstein⁽³⁾ の有名な著書によると、彼の考へ方は少し誤りがある様に思われると云つてゐる。Ertel⁽⁴⁾ は熱力學の方から上式を説明せんとしている。又地面ごく近くでは上式右邊へ乗ぜられるべき數値因子が Schlic-

* 'K. Kano: On the Richardson's Criterion concerning the Increase or Decrease of Turbulent Energy in the Free Atmosphere.

** 氣象研究所。