

大気光 4 光化学・輸送編

ver21may22

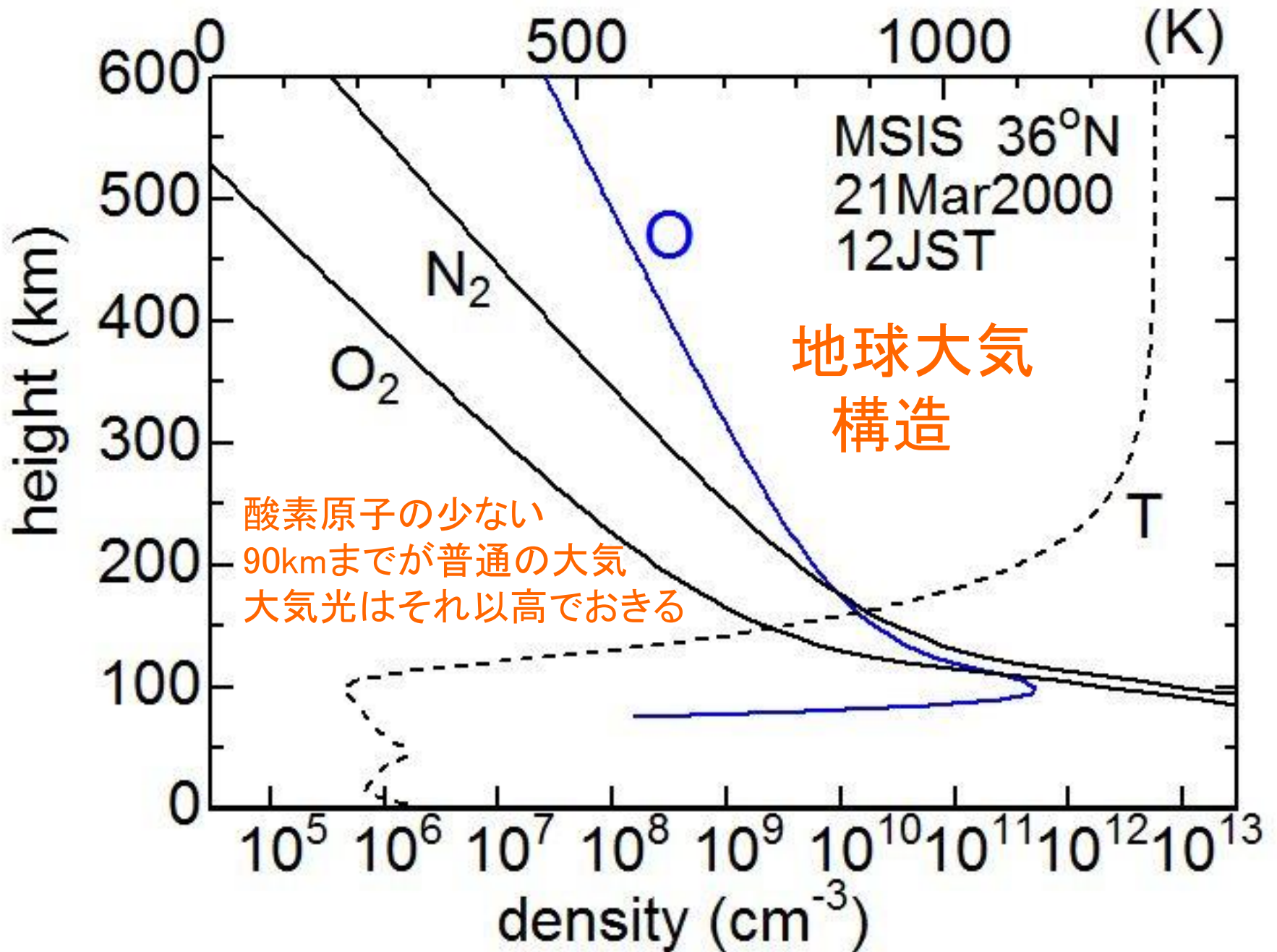
化学はタダでは回らない

惑星大気中では、はじめに太陽UVありきなので光化学という
原子・分子が電離・解離で捕らえたエネルギーを起点に
連鎖的に反応が進む

輸送も絡む

赤道異常・潮汐コントロール
金星昼夜対流大気光

地球では90km付近に酸素原子密度分布の崖があり
大気波動による垂直輸送があると
再結合に遅速が起こり大気光に濃淡が生じる

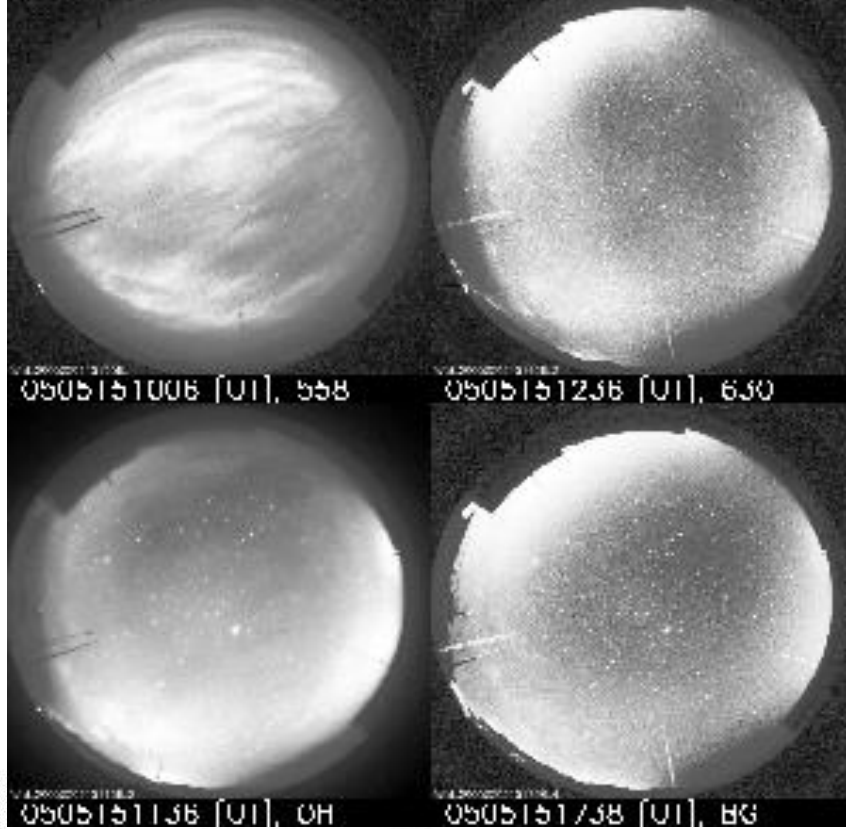


重力波による大気光変調

E族(G線OH帯)では水平波長30 km (右上・右下)
 F族(R線)では水平波長300 km (左下)

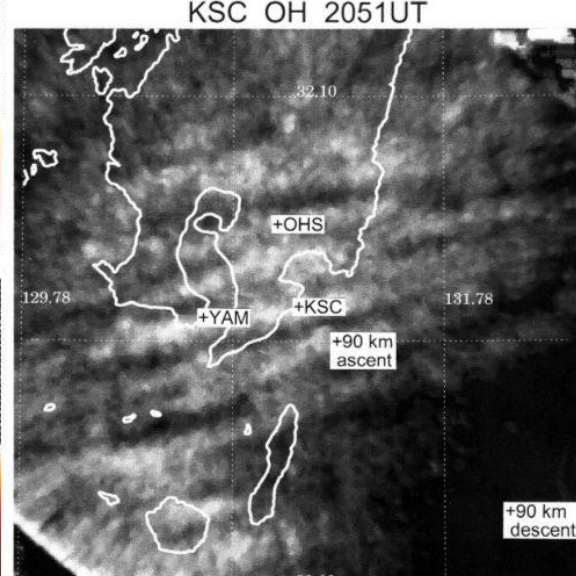
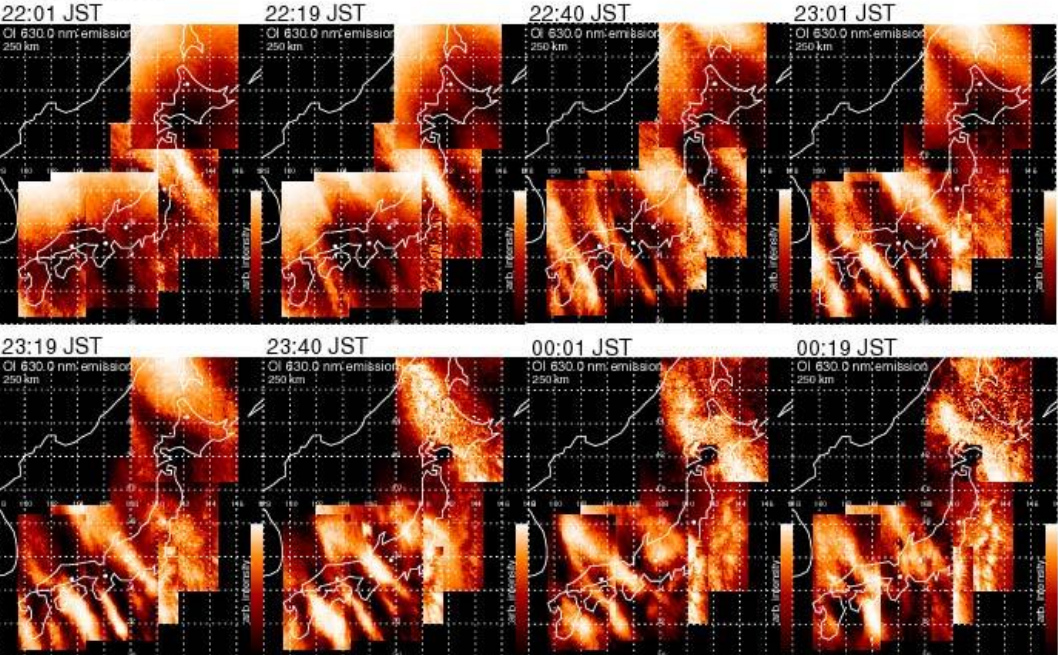
右下が普通の星空
 雲みたいなものが大気光
 1000倍速くらい

G線	R線
OH帯	星空



日本列島スケールのTID(伝搬性電離層擾乱)に伴う大気光変調
 20分毎図: 西南西移動がみえる

OI 630-nm emission
 22/05/1998



九州上空
 投影 30km
 波状構造が
 みえる

光化学反応

「大気中の化学反応はすべて光化学的に始まる」

まず光電離・光解離でイオン・原子・ラジカルといった
活性種ができ、その自由エネルギーを起点に反応が連鎖する

「大気のマクロな構造にはミクロな量子過程が反映している」

例：電離圏・オゾン層・温度構造・**大気光発光層**

光が当たっただけでは大気は暖まらない量子的吸収過程必要
惑星大気中では発熱反応のみ重要 ($E_{化} \gg E_{熱}$ ため)

連続の式 $\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\Phi} = P - L$ (5a)では

化学は右辺 P (生成)と L (消滅)に表現されている Φ は分子流束

2体反応の例： $\text{HNO}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 17\text{kcal/モル}$

自由エネルギー： -32 +9 +18 -58

単位：kcal/モル=0.0433 eV/分子・・・ほぼ常温熱エネルギー

つまり上記の反応は熱エネルギーよりずっと大きなエネルギーで起きている

余談だが 1eVは温度換算1万度、波長換算1 μm に近い 覚えておくと便利

生成率 $d[\text{NO}_3]/dt = k [\text{HNO}_3][\text{OH}]$ ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) で

反応速度定数 k (cm^3s^{-1})を定義する []は数密度(cm^{-3})を表す

原子・分子ごとに自由エネルギーが表1のように定義でき、それらを比べるだけで反応の向き・重要性が判断できる。例えば上記の反応で自由エネルギーを比べると左辺和は-23kcal/モル、右辺和は-40kcal/モルとなり、反応は右へ進んで17kcal/モル発熱する。惑星大気中では吸熱反応はほとんど起きない(運動エネルギーが化学エネルギーに比べて小さいため)。

この表は反応に出入りするエネルギーを測定すれば作れる。例えば

光解離 $O_2 + h\nu \rightarrow 2O$ に必要な光エネルギーが120kcal/モルなので、酸素原子Oは O_2 に比べ60kcal/モルの自由エネルギーを持つことになる。同様に N_2 、 H_2 などを基準点にとり、化学反応出入りエネルギーを測定することにより、すべての分子の自由エネルギーが定義できる。

表を眺めると H_2O が-58、 CO_2 が-96kcal/モルと低くHやOの安定貯蔵形態であることが解る。フロン(CF_2Cl_2 ・ $CFCl_3$)の自由エネルギーも-118、-68kcal/モルと極めて低く対流圏では誰も反応してくれない(反応には太陽UVエネルギーが必要だが成層圏までしかこない)

表1 原子分子の自由エネルギー

	kcal/mol		kcal/mol
O	59.6	H ₂ O	-57.8
O ₂	0.0	H ₂	0.0
O ₃	34.1	H	52.1
		OH	9.3
		CH ₄	-17.9
NO ₂	7.9	CO	-26.4
NO	21.6	CO ₂	-96.1
NO ₃	17.6		
N ₂	0.0	SO ₂	-71.0
N ₂ O	19.6	SO ₃	-94.6
HNO ₃	-32.3		
N	113.0	CFC13	-68.1
NH ₃	-11.0	CF ₂ Cl ₂	-117.9
		HCl	-22.1

2体反応以外の反応

光解離: $\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{N} + \text{O} : J$ (光解離係数)

$$-d[\text{NO}]/dt = d[\text{N}]/dt = J[\text{NO}] \text{ で}$$

J (s^{-1})を定義する

$$J = \int \eta_\lambda \sigma_\lambda \Phi_\lambda d\lambda \quad (51a)$$

太陽放射束

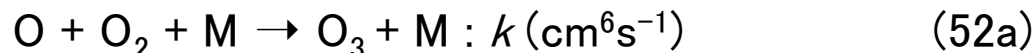
$$\Phi_\lambda(z) = \Phi_{\lambda 0} e^{-\tau_\lambda(z)} \quad (51b)$$

光学厚み

$$\tau_\lambda(z) = \sum_i \sigma_{\lambda i} \int_z^\infty n_i(z) dz \quad (51c)$$

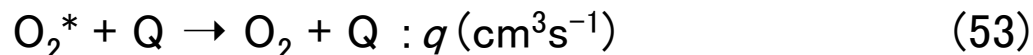
η 量子効率、 σ 吸収断面積、 Φ 太陽放射束、 τ 光学厚み
自己吸収により日変化する(右図)

3体反応: オゾン生成など再結合反応が多い



$$d[\text{O}_3]/dt = k [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \text{ で } k \text{ を定義する} \quad (52b)$$

消光反応 (quenching) : 励起分子を脱励起する



$$d[\text{O}_2^*]/dt = q [\text{O}_2^*][\text{Q}] \text{ で } q \text{ を定義する} \quad (52b)$$

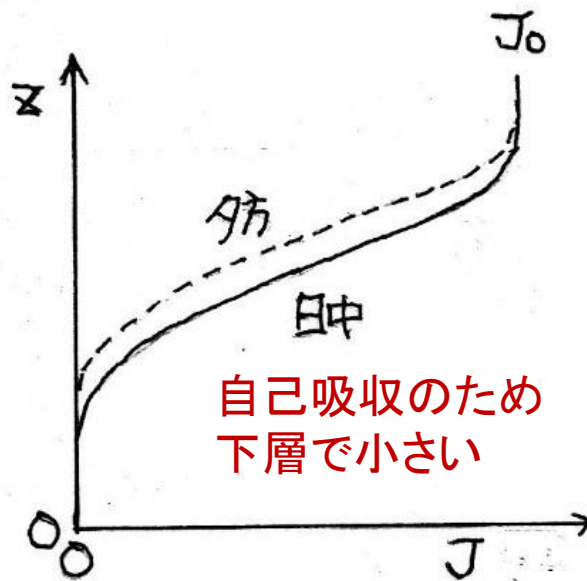
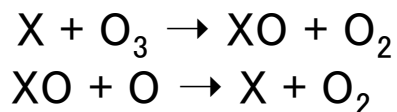


図8 Jの日変化

上記の k q η σ Φ などに関してはデータ集がある

触媒反応サイクル(素過程ではないが)
オゾン古典生成論の修正として発見された



正味 $O_3 + O \rightarrow 2O_2$
つまり自分は変化せず相手のみ壊す
極微量成分が微量成分を制御する

Xとしてはこれまでに
H HO N NO Cl Br など多くが同定されている
NO_xサイクル HO_xサイクル ClO_xサイクル などと呼ばれている
ClO_xサイクルの場合、停止反応は

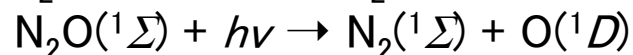
$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3: k'$
成層圏では $k [O_3] / k' [CH_4] = 3000$ なのでひとつのCl原子は
3000オゾン分子を壊す

このCl原子は成層圏(UVがくる)でのフロンの光解離で生じる
 $CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + Cl$

スピンルール

もとは光の吸収・放出に関わるルールだが化学反応にも影響する強いルール

例: $\text{N}_2\text{O}(^1\Sigma) + h\nu \rightarrow \text{N}_2(^1\Sigma) + \text{O}(^3P)$ がエネルギー的には自然だが、実際に起きるのは



これは「スピン角運動量は保存される」というルールのためで

第2式では両辺でゼロだが第1式では $\text{O}(^3P)$ のみがゼロでない

有名なのは金星・火星の「 CO_2 大気安定性問題」

CO_2 は光解離して $\text{CO}_2(^1\Sigma) + h\nu \rightarrow \text{CO}(^1\Sigma) + \text{O}(^1D)$ となるが(ルール順守)

$\text{O}(^1D)$ は消光されて $\text{O}(^3P)$ になってしまうため逆反応でCOが CO_2 には戻れず

CO_2 がなくなってしまうはず・・・というパラドクス・・・実際には96%が CO_2

これはClO触媒反応サイクルによる「まわり道再結合」によるとされている

Franck-Condon原理

「複雑な分子の光解離は必要エネルギーだけでは決まらず、遷移するのに適当な電子状態が存在するかどうかに依存する」
(波動関数の重なりに依存する)

「核間距離を変えないような遷移が起きやすい」
これは「電子状態の遷移(ns)が振動遷移(μs)に比べて速いことによる
(核は電子の数千倍重いので動きが遅い)

オゾンの吸収断面積の短波長側の切れなどもこれで理解できる(長波長側はエネルギーで切れる)

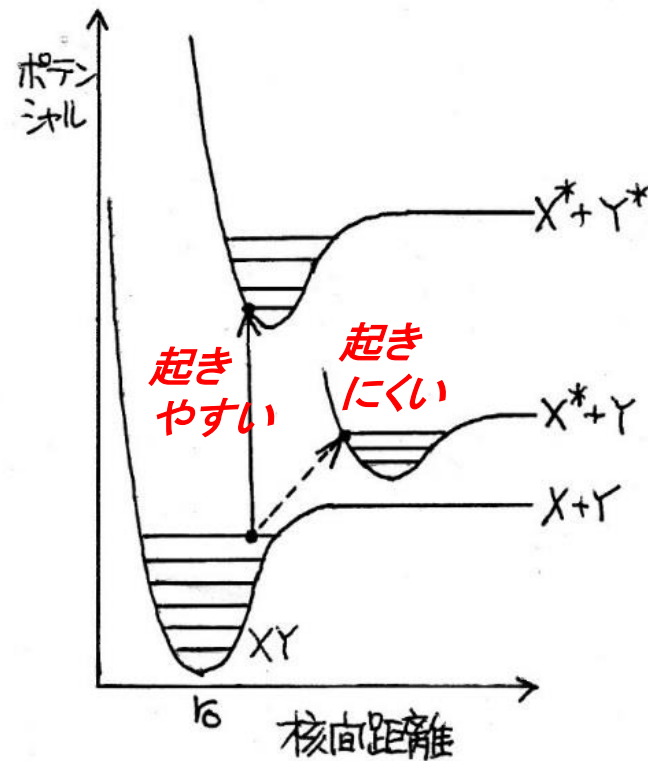


図9 Franck-Condon 原理

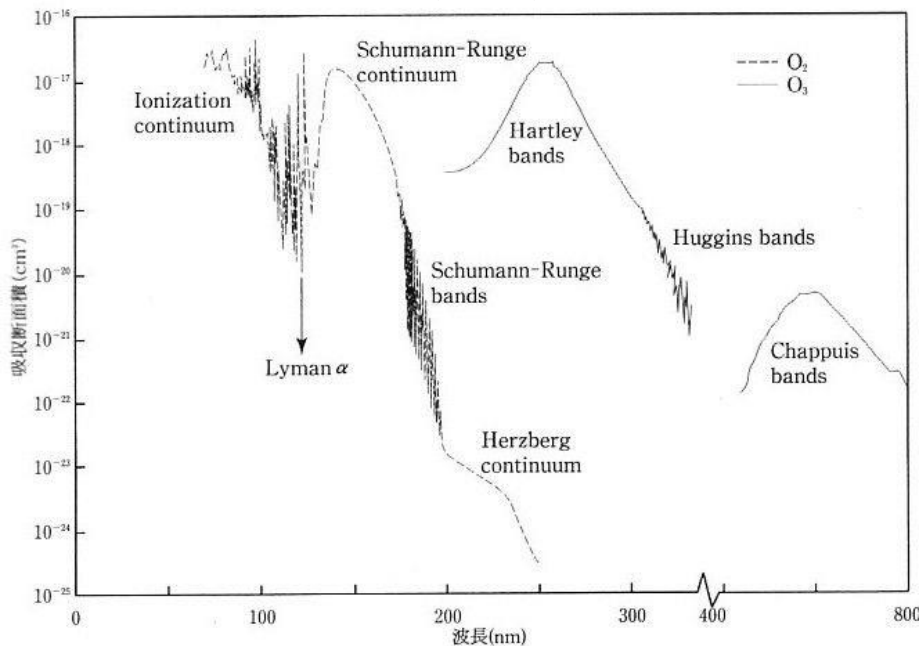


図10 オゾン吸光断面積

光化学平衡定常解

連続の式(5a)で時間変化項と輸送項を落とせる場合(定常かつ光化学平衡)

$P=L$ となって放射率分布が解ける(大気モデルなど既知量で表せる)

つまり $\tau_{化} \ll \tau_{輸送}$ かつ $\tau_{化} \ll 1日$ ならばよい

例 O_2 A帯大気光 (Mは全分子 N_2O_2O)

励起 $O + O + M \rightarrow O_2^* + M$: k (反応速度定数)

O_2^* は O_2 の励起状態を表す

発光 $O_2^* \rightarrow O_2 + h\nu$ (大気光): A (自然放出係数)

脱励起 $O_2^* + Q \rightarrow O_2 + Q$: q (消光係数) Q は消光体(全分子)

生成率 $P(O_2^*) = k [O]^2 [M]$ ($cm^{-3}s^{-1}$)

消滅率 $L(O_2^*) = [O_2^*](A + q [Q])$ ($cm^{-3}s^{-1}$)

$P=L$ より $[O_2^*]$ が解けて

体積放射率 $\varepsilon = A[O_2^*] = k [O]^2 [M] / (1 + q [Q] / A)$

$[Q]=[M]$ と近似して

→ $k [O]^2 [M]$ (高高度では A が速い)

→ $Ak [O]^2 / q$ (低高度では q が速い)

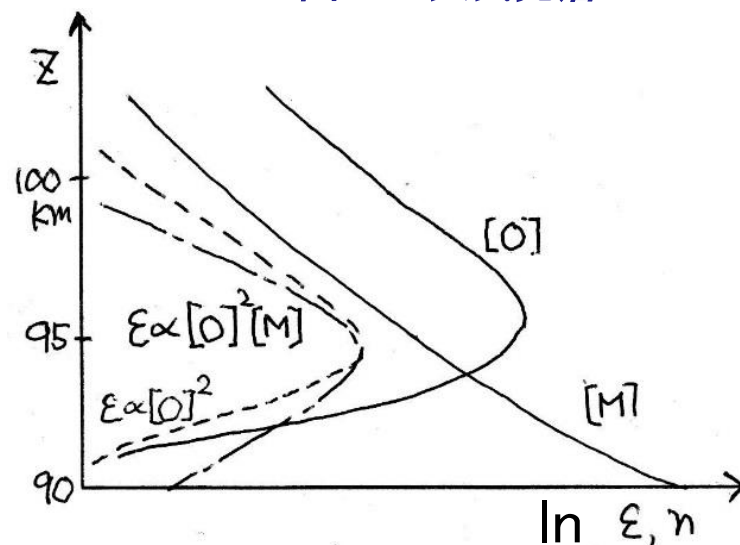
発光層の形が求まった ($[O][M]$ 既知の場合)

$k A q$ などの値はデータ集からもってくる

$$(5a) \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{\Phi} = P - L$$

輸送項 化学項

図11 大気光層



大気光発光層ではうまくいったが 酸素原子層光化学平衡解・・・は合わない

酸素原子層形成

生成 $O_2 + h\nu$ (太陽UV242nm以下) $\rightarrow 2O$: J (光解離係数)

消滅 $O + O + M \rightarrow O_2 + M$: k (反応速度定数)

光化学平衡定常では $P = L$ とおいて

$$2J[O_2] = 2k[O]^2[M] \text{ より}$$

$[O_2] \sim [M]$ と近似して

$$[O] = (J/k)^{1/2} \propto J^{1/2} \quad (\text{右図})$$

J の値は太陽放射束と解離断面積から計算する

観測とはあわない・・・実は無視した拡散が重要

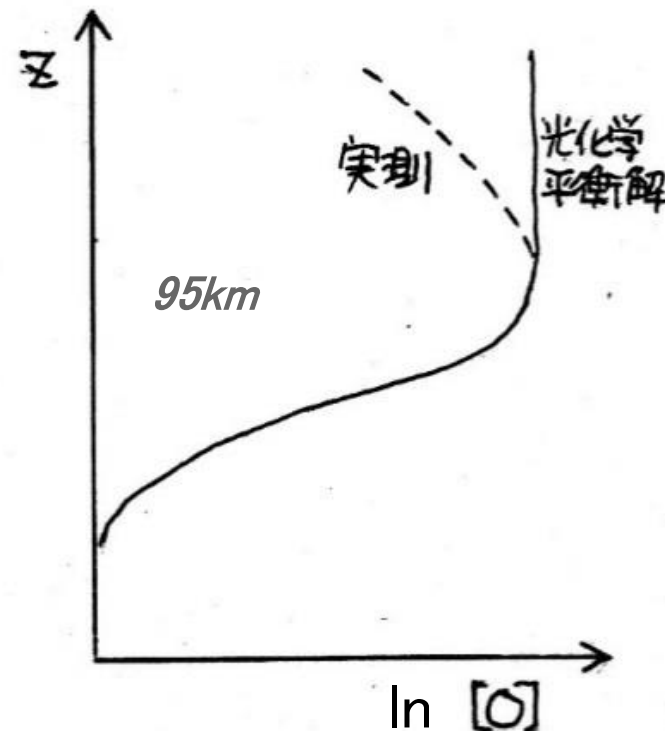
酸素原子の場合

$\tau_{\text{化学}} = (k[O][M])^{-1} \sim 10$ 日 at 100km・・・上ほど遅い

$\tau_{\text{拡散}} = H^2/D \sim 10$ 日 at 100km・・・上ほど速い

H はスケールハイト (例えば5km)、 D は拡散係数
(例えば $3e5 \text{ cm}^2/\text{s}$)

図16 酸素原子層



ロケットで発光層を突き抜け
酸素原子も測って
励起メカを追求した例
(岩上 他 2003)

$$-\frac{d}{dz}(4\pi I) = \varepsilon$$

形はあうが大きさが??
体積放射率 ε

O 557.7nm線放射率の光化学平衡解
再結合 $O + O + M \rightarrow O_2^* + M : k_1$
励起 $O_2^* + O \rightarrow O^* + O_2 : k_2$
発光 $O^* \rightarrow O + h\nu (557.7) : A$
脱励起 $O^* + Q \rightarrow O + Q : q$

$P(O^*) = k_2 [O_2^*][O] = k_1 [O]^2[M]$
(再結合と励起は同速で進む)

$L(O^*) = [O^*](A + q[Q])$
 $P = L$ より

体積放射率 $\varepsilon = A[O^*]$
 $= k_1 [O]^2[M] / (1 + q[Q]/A)$

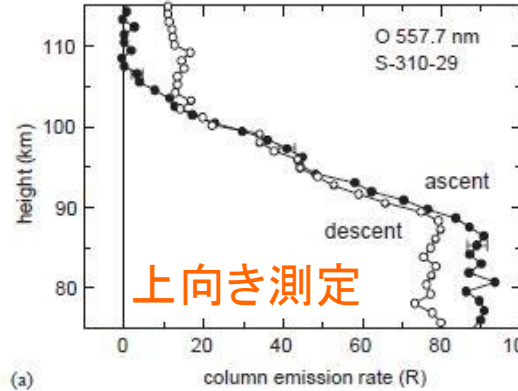
$[Q] = [M]$ と近似して

$\rightarrow k_1 [O]^2[M]$ (高高度ではAが速い)

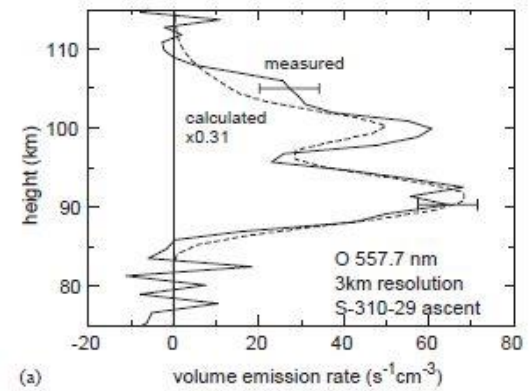
$\rightarrow Ak_1 [O]^2/q$ (低高度ではqが速い)

A(0,0)帯と同じだがkAqが違う

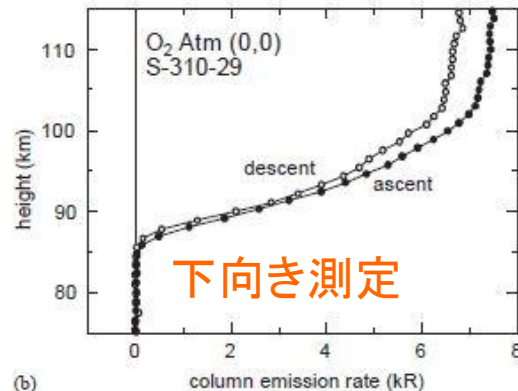
コラム放射率 $4\pi I$



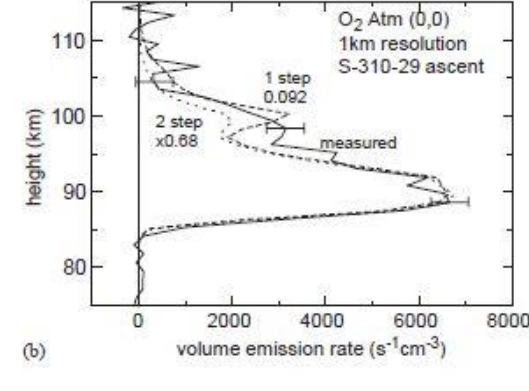
(a)



(a)



(b)



(b)

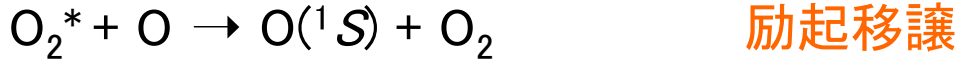
スピン平均大気光放射率
下降時の105km以上ではロ
ケット本体からの擾乱あり

観測値(実線)とO測定値に基
づく理論値(点線)の比較。絶
対値は557.7nmで0.31倍、O₂A
帯で0.68倍して合わせてある

夜間大気光は昼生成のO原子・O⁺イオン起点の化学生成が多い



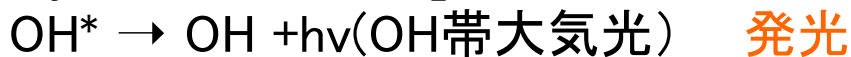
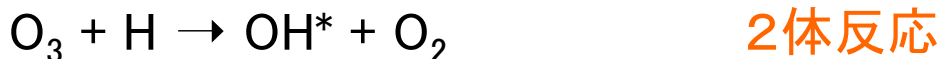
E領域 O 557.7 nm 励起 (*は励起状態・高エネルギーを示す)



F領域 O 630.0 nm 励起



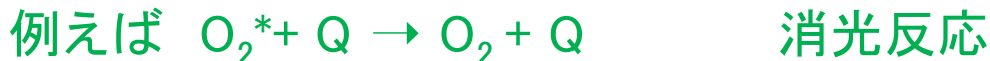
E領域 OH帯励起



地球コロナ族は昼側からの廻りこみ散乱



いずれの場合も脱励起(消光)反応も重要



昼間大気光は電離・解離同時励起と共鳴散乱が多い
(複数並存もある)

オーロラでは $h\nu$ (太陽UV)が

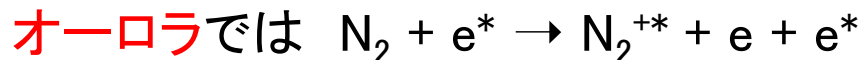
e^* (高速電子)に置き換って同じ形

e^* (光電子:電離副産物の高速電子)の場合もあり

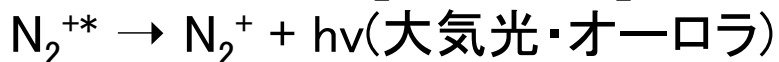
N_2^+ 1st Negative (1NG)帯



電離同時励起



電離同時励起



発光

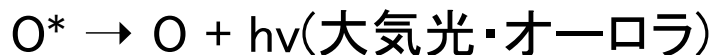
O 130.2-5-6 nm 線



励起



励起



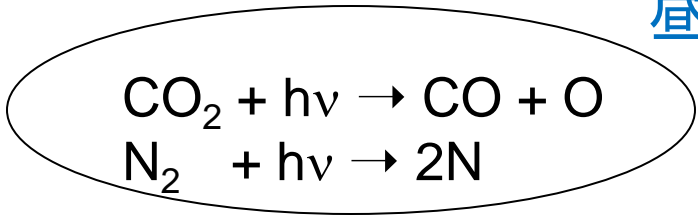
発光

地球コロナ族



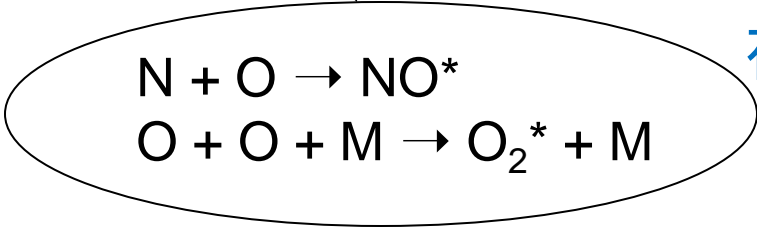
共鳴散乱

昼



O・N原子が対流で輸送され

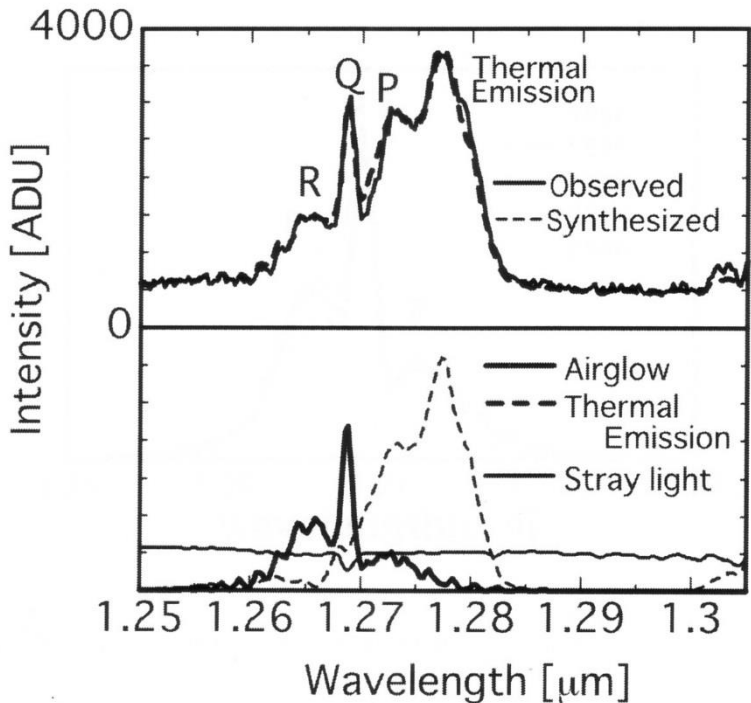
夜



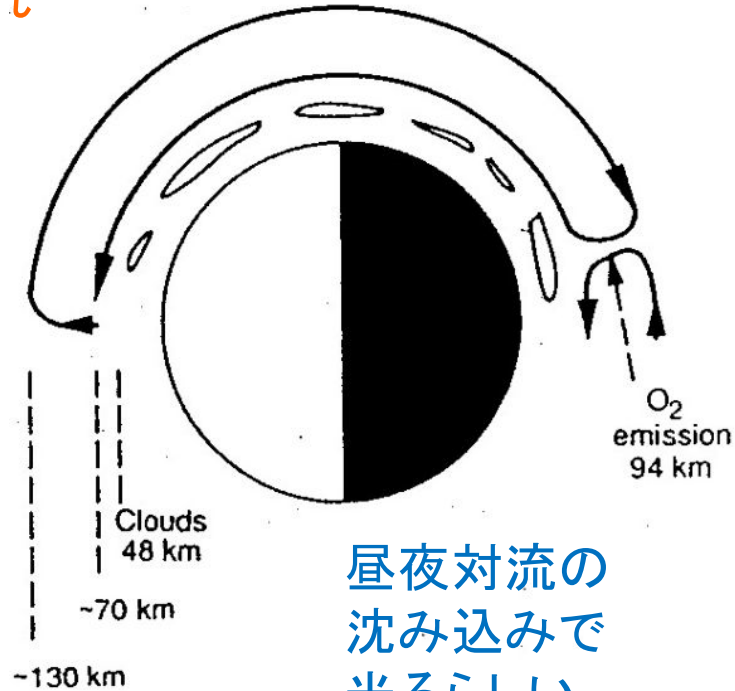
反太陽方向で再結合励起され明斑出現

金星昼夜対流大気光族

NOδ帯 O₂IRA帯 O₂H₂II帯
熱圏昼夜対流と大気波動の情報が得られる



夜面大気光熱放射
昼面迷光
(大月D論)



昼夜対流の沈み込みで光るらしい

金星O₂ IRA (0,0)帯大気光

夜半付近増光

気温も上昇

金星大気光輝線と

地球吸収線のシミュレーション

地球吸収があるため

ドップラーずれを利用して回転温度を求め

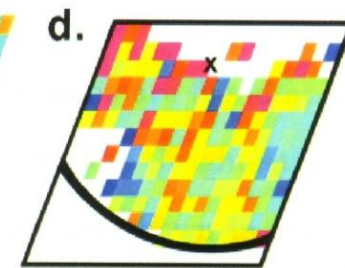
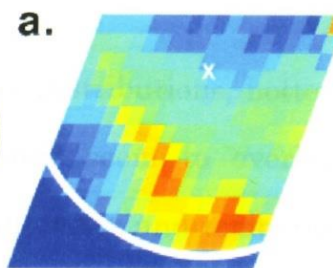
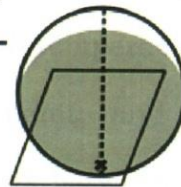
めるかなり際どい作業

(大月D論)

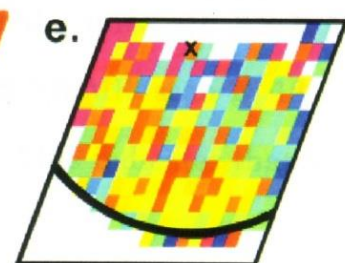
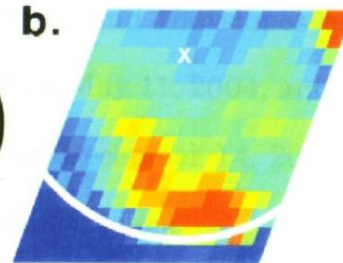
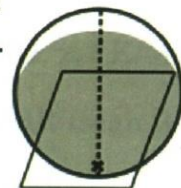
強度

温度

scan1
15:33-



scan2
16:32-



scan3
17:21-

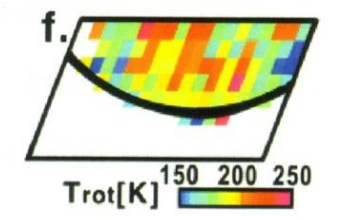
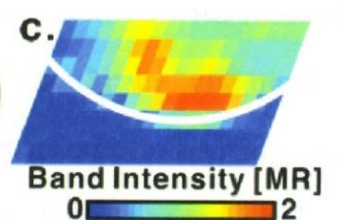
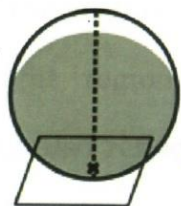
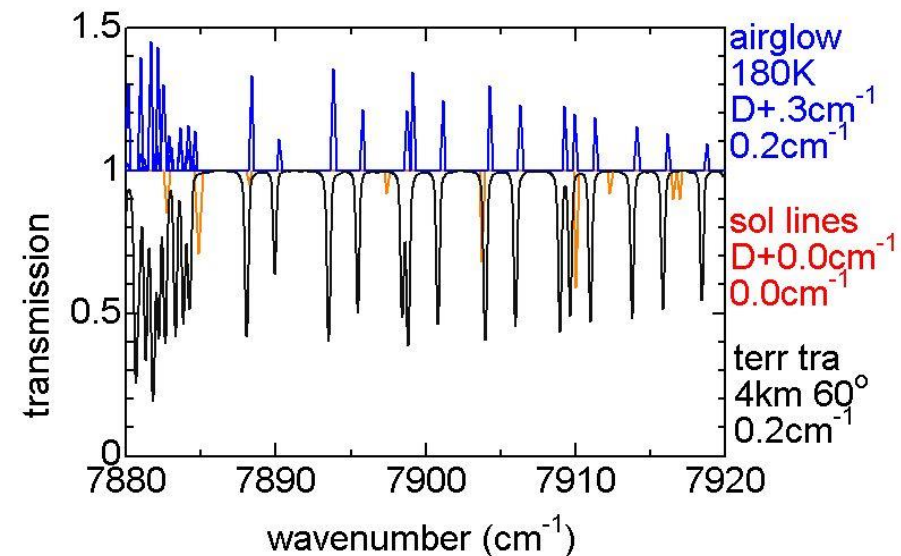
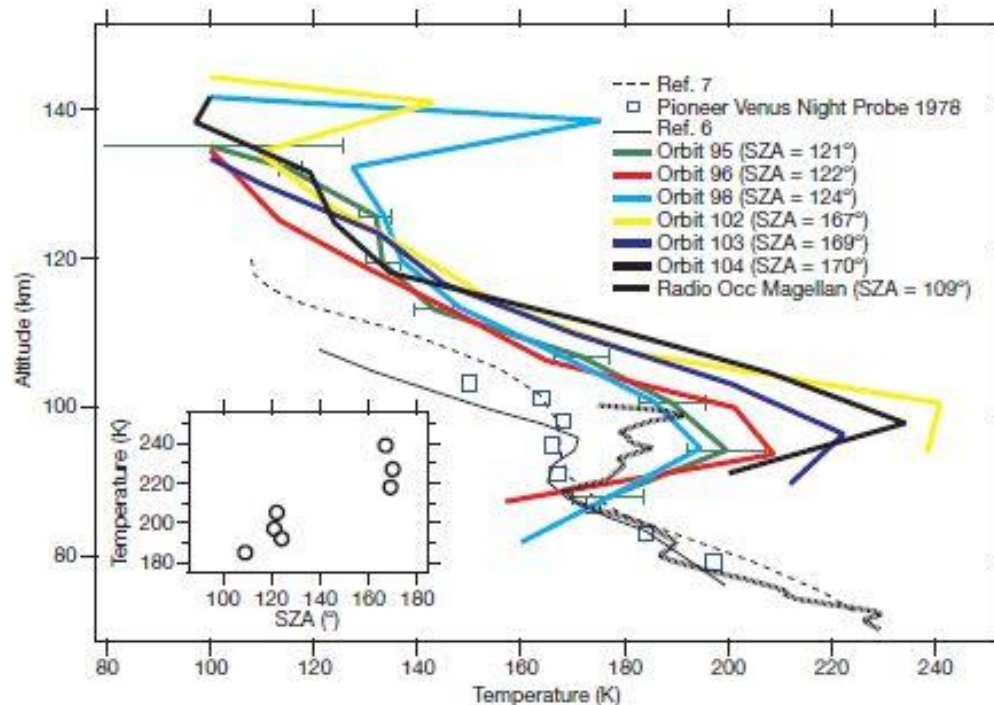


Fig. 27 The intensity and the rotational temperature distributions on December 14, 2005 at IRTF

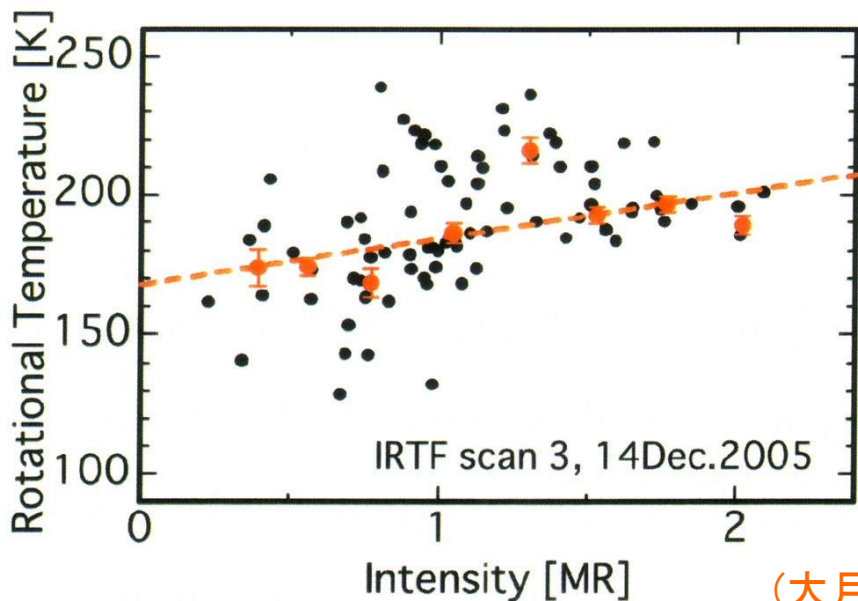


金星

O₂大気光回転温度
増光部で上昇
つまり下降流を裏づけ



VEX/SOIRによる気温分布
(CO₂スケールハイトから)
夜半付近で異様に増大
(Vandaele 2005)



(大月D論)

地球大気光赤道異常

IMAGE/FUV

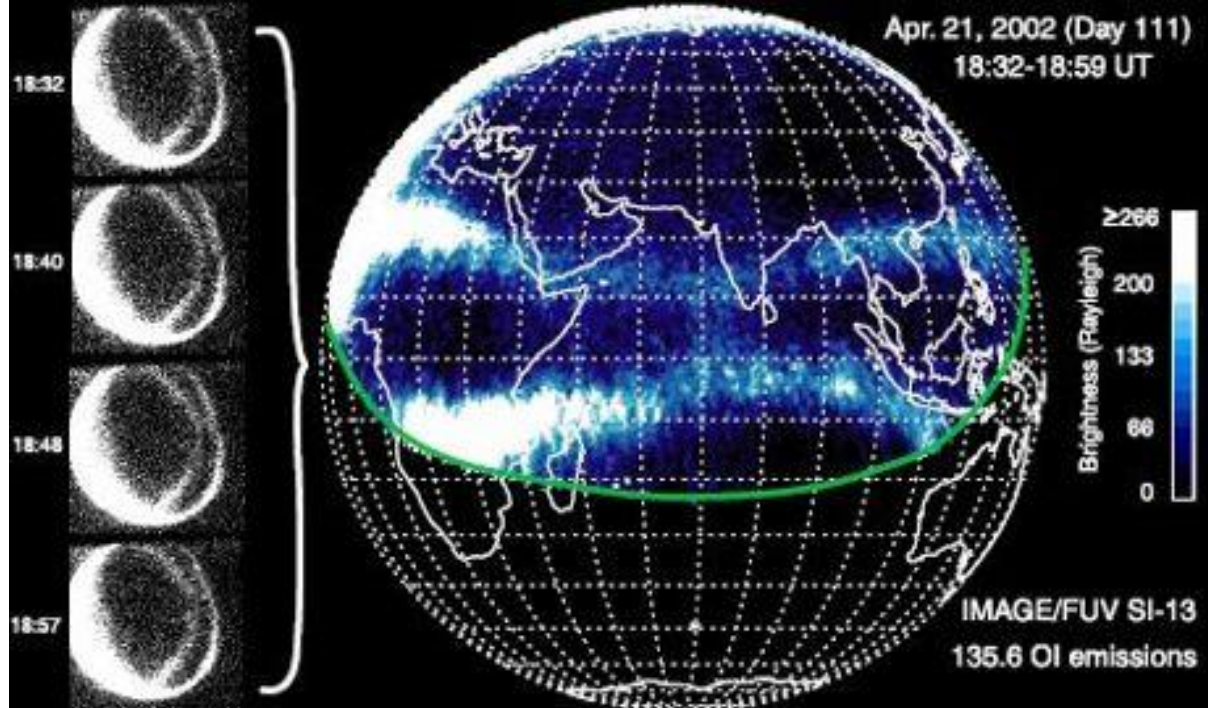
135.6nm夜間大気光

28分間の14画像合成

左に元画像

潮汐風的作用により $\pm 15^\circ$ に大気光赤道異常が現れる

(immel 他 2006)



IMAGE/FUV

30日分の画像からの
夜側(LT20h)電離圏大気光

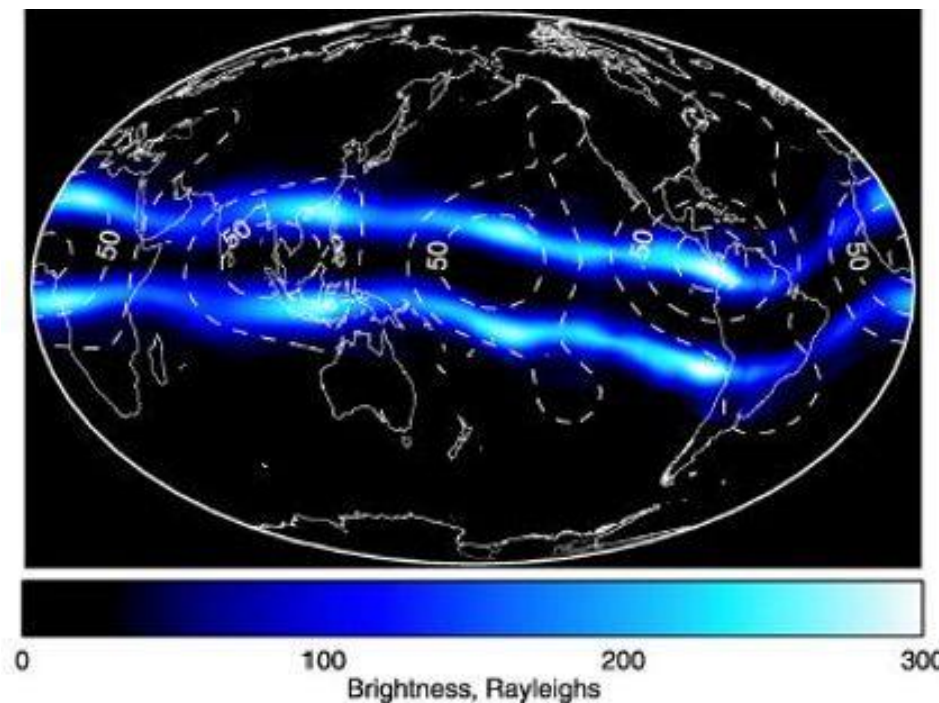
経度方向に4波数構造がみえる
潮汐の波数らしい

南側はデータ少のため

北側の磁気赤道鏡像で代用

白破線は115kmにおける

上方伝播潮汐の振幅



地球大気光赤道異常を説明する “Fountain theory”

1. 大気潮汐風によるE領域ダイナモで東向き静電場ができる
2. 電場は磁力線沿いにF領域に達し
3. 4. プラズマは $E \times B$ ドリフトで磁気赤道から上方へ輸送される
5. 拡散と沿磁力線重力沈降で南北に発光域ができる

磁気赤道で磁力線がF領域で閉じていることがミソ

