

目次

5	高層大気	2
5.1	温度構造	2
5.2	拡散分離	4
5.3	水素の散逸	7
5.4	熱圏のエネルギー平衡	16
5.5	酸素の光解離	17
5.6	光化学過程	19
5.7	熱力学平衡の崩壊	24

5 高層大気

5.1 温度構造

地表面からおおよそ高度 100 km までの地球大気の典型的な温度構造の断面図を 図 5.1 に示した. 最下層の 10 ないし 15 km では, 温度は高度の増加にともなって減少しており, その減率は 2 章で議論したようにおおよそ断熱温度減率に等しい. 対流圏界面より上層での温度構造の主な特徴は, 放射過程で決められる. 成層圏界面として知られている高度 50 km 付近の高温は, オゾンによる太陽放射の吸収 (§4.2) によるものであり, これは主に二酸化炭素の赤外領域の熱放射と平衡状態にある. 温度の極大値をとる高度 50 km より上層で, 高度の増加にともなって温度が減少する領域を中間圏 (*mesosphere*) と呼ぶ. しかし, 温度減率は対流圏よりも小さい. 中間圏の上端は, 80 km 付近の温度が最小値をとる高度であり, 中間圏界面として知られている. この高度では太陽放射の吸収が少ししかない. 中間圏界面より上空では, 太陽紫外放射は特に酸素分子や原子によって強く吸収され, 熱圏として知られる領域では, 温度が 500 K から 2000 K まで急激に上昇する.

図 5.1 は温度の緯度分布を示した. 地表面と成層圏界面では, 簡単な考察で予測されるように赤道付近が極付近よりも温かい. しかし, 対流圏界面や中間圏界面では極よりも赤道のほうがかなり冷たい. 全く太陽放射が入射しない冬極が赤道よりも温かいのは特に驚くべきことである. 放射過程では, このような温度勾配の逆転は説明できない. これらの存在は, 大気運動がエネルギーを熱源から冷源へ輸送する加熱装置として振舞うだけでなく, 冷却装置として逆方向へエネルギーを輸送することを実証している.

この章の次節以降では, 地上 30 km より上空の大気で生じる様々な物理過程について考えよう. 30 km より上の大気質量はわずか 1%, およそ 80 km より上では $1/10^5$ でしかない. それゆえに, 上層大気で生じる現象が対流圏の構造や運動に直接的かつ大きな影響を及ぼしているとは考えられない. しかし, 大気の様々な部分の運動は密接な関係があるために, 上層大気の運動の研究は下層大気の運動を理解するために重要である. さらに, 大気の上端で生じていることは長期間の大気進化の研究をする上で重要である. それゆえに上層大気の現象の考察はそれ自体興味深いのに加えて, 大気全体を理解する上で重要な役割を担っている.

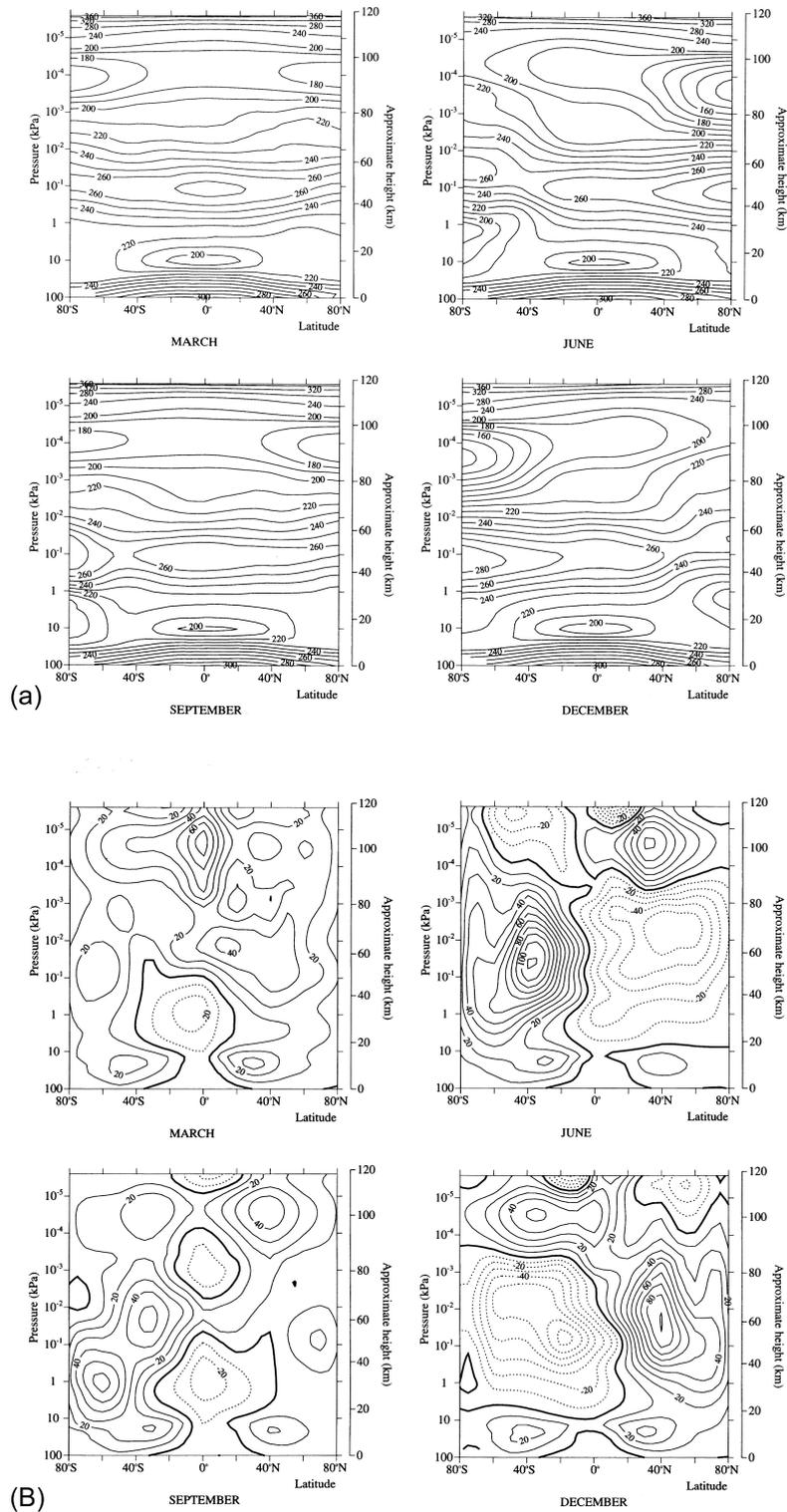


図 5.1: 地表面から 120 km までの平均緯度断面図. (a) 温度 [K], (b) 帯状風 [ms^{-1}] (西風が正). それぞれ 3, 6, 9, 12 月. 温度を風場の相関関係は §7.6 に記述した. ダイアグラムのデータは Appendix 5 に表にしてある.

5.2 拡散分離

下層大気では、混合作用によって重い大気成分 (例えば, アルゴン) と軽い大気成分 (例えば, 水素) 間で生じる拡散分離はあまり重要ではない. それゆえに実際は, 相変化 (例えば 水蒸気) や化学変化 (例えばオゾン) を伴うものを別とすると, 下層大気の主成分は一様に混合している.

分子拡散係数¹が平均自由行程²に比例し, その結果密度に反比例している為, 密度の高い下層大気では分子拡散よりも乱流混合が支配的である. しかし, 非常に高度の高い大気では分子拡散が分子自身の輸送と, 熱輸送の両方で支配的な役割を果たす. 大気の典型的な分子拡散係数は, 標準大気でおおよそ $10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり, それゆえに気圧 10^{-6} atm (おおよそ高度 96 km に相当する) ではおおよそ $100 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となる. これは下層大気特有の典型的な

¹分子拡散係数 D は以下の値を用いる.

$$D = \frac{1}{3}vl$$

ただし, v : 典型的な速度, l : 典型的な長さ. これは簡略化すると以下のように求めることができる. 分子濃度 C に一次元拡散方程式を適用した場合,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

となる. 典型的な時間 T , 典型的な長さ L を用いてこの微分方程式を解くと,

$$\frac{C}{T} = \frac{DC}{L^2} \rightarrow L = \sqrt{DT} \quad (*)$$

次に, 酔歩法を用いて, n 歩歩いた場合にいる位置を求める. ただし, 一步の幅は全て l とし, n 歩目に歩いた距離を l_n と置く. この時, n 歩歩いた後にいる位置 l_{total} の期待値 (=二乗平均値) は,

$$\begin{aligned} \overline{l_{total}^2} &= \overline{(l_1 + l_2 + l_3 + \dots + l_n)^2} \\ &= \overline{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots + l_n^2 + l_1l_2 + l_1l_3 + \dots + l_1l_n + \dots + l_nl_{n-1}} \\ \overline{l_i l_j} &= 0 (i \neq j) \text{ より} &= \overline{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots + l_n^2} \\ \overline{l_i l_j} &= l^2 (i = j) \text{ より} &= nl^2 \end{aligned}$$

よって,

$$\sqrt{\overline{l_{total}^2}} = \sqrt{nl}$$

一歩歩くのにかかる時間を τ , n 歩歩くのにかかる時間を t とすると, $t = n\tau$ より,

$$\sqrt{\overline{l_{total}^2}} = \sqrt{\frac{t}{\tau}} l$$

この式を (*) と見比べてみると, 系の典型的な長さ L は, $\sqrt{\overline{l_{total}^2}}$, 典型的な時間 T は t であることから二式は等価である. よって,

$$D = \frac{l^2}{\tau} = vl$$

として拡散係数が求まる. 今回は一次元で行ったが, 三次元に拡張した場合は, $D = vl/3$ となる.

²平均自由行程 l は以下のように近似される. ただし, n は数密度, σ は衝突断面積である.

$$l \simeq \frac{1}{n\sigma}$$

これは, 分子の体積を無視したり (体積のない円盤状であると仮定), 分子を剛体として仮定しているため, 近似式となっている. (もっと真面目に解くのは, 久保亮五著, 大学演習 熱学・統計力学を参照のこと)

渦拡散係数 (§9.2 参照) と同じオーダーである。分子拡散が支配的となる領域の下端、高度およそ 120 km は、乱流圏界面 (*turbopause*) として知られている (等質圏界面 (*homopause*) としても知られている: これより上層の分子拡散が支配的となる領域を異質圏 (*heterosphere*), 下層の渦拡散が支配的となる領域を等質圏 (*homosphere*) と呼ぶ)。乱流圏界面はロケットの発光飛跡からかなりはっきりと観測できるだろう。p 圏界面より下層では飛跡は乱流によって激しく乱されるが、上層では比較的滑らかである。

我々は最初に拡散平衡状態にある大気成分を考えよう。このような平衡状態では、静水圧の式 (1.4) は各構成物質ごとに分けて適用できる。これはドルトンの分圧の法則に加えてどんな成分も水平面を越えて正味に輸送されない状態を考えると導出される。等温大気の場合以下の式が成り立つ³。

$$\ln \left\{ \frac{p(i)}{p_0(i)} \right\} = -\frac{z}{H(i)} \quad (5.1)$$

ただし、記号 i は i 番目の成分を表す。もし温度を熱圏での値に相当する 1000 K とすれば、各物質のスケールハイト H は、以下の値をとる。

アルゴン ($M_r=40$)	:	21 km
窒素分子 ($M_r=28$)	:	30 km
酸素原子 ($M_r=16$)	:	54 km
水素原子 ($M_r=1$)	:	850 km

(5.1) から高度 z において二つの異なる物質の数密度 n の比を拡散分離が始まる高度 z_0 の値 n_0 と比較することができるだろう。たとえば、アルゴンと窒素分子に対しては以下の式が成り立つ⁴。

$$\frac{n(A)n_0(N_2)}{n_0(A)n(N_2)} = \left[-(z - z_0) \left\{ \frac{1}{H(A)} - \frac{1}{H(N_2)} \right\} \right] \quad (5.2)$$

このような計算結果は、図 5.2 に記した。窒素分子は下層大気における主成分であるが、高度 170 km 付近では酸素原子、500 km 付近ではヘリウムにこの役割を奪われてしまう。これらの高度は、平均大気状態での値である；それらは大気温度に関連して大きく変動する。

³各物質ごとに静水圧の式が成立することから

$$\frac{dP(i)}{dz} = -\rho(i)g$$

また状態方程式から、 n :数密度、 M :分子量、 k :ボルツマン定数、 R :気体定数、 T :温度、 N_A :アボガドロ数を用いて、

$$P(i) = n(i)kT \rightarrow \rho(i) = P(i)M(i)/RT \quad (\rho = nM(i)/N_A, k = R/N_A \text{より})$$

これを静水圧方程式に代入し、変数分離を行う。等温大気であることに留意し、高度 $0 - z$ まで積分すると

$$\frac{dP(i)}{dz} = -\frac{M(i)g}{RT}P(i) \rightarrow \frac{dP(i)}{P(i)} = -\frac{M(i)g}{RT}dz \rightarrow \ln \left\{ \frac{P(i)}{P_0(i)} \right\} = -\frac{M(i)g}{RT}z$$

スケールハイト $H(i) = RT/M(i)g$ であることから変形すると (5.1) が導出される。

⁴単純に (5.1) で高度 $z_0 - z$ において二つの物質の比をとった。等温大気であるために、 P は n のみの変数として表される。

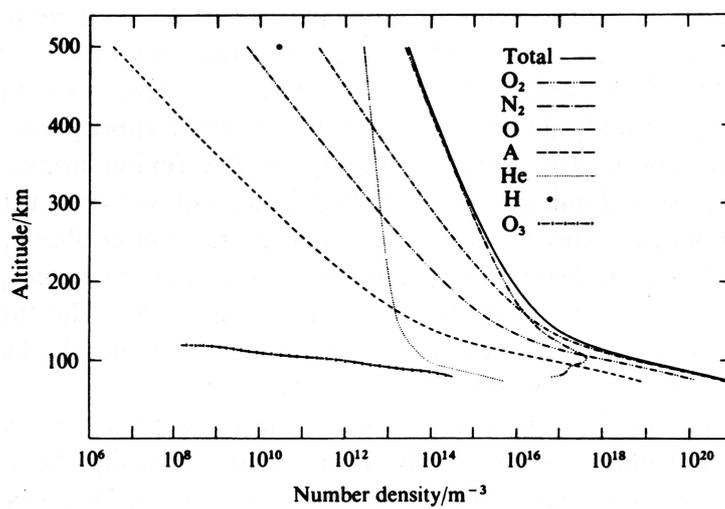


図 5.2: 平均大気での総数密度及び各物質の数密度 (COSPAR, 1972)

5.3 水素の散逸

高度の増加に伴って大気密度が減少するにつれて、衝突も稀となる。そのため、遂にある高度では上方向へ運動する分子は重力の影響で下向きに方向が変化し、衝突せずに再び濃度のより高い、下層へと戻ってしまうようになる。このような状態では、より高速な分子は全て大気から脱出する。この領域は外気圏 (*exosphere*) と呼ばれる。このような脱出の臨界高度 z_c は、その高度にある鉛直上向きに運動する非常に高速な粒子群のうち e^{-1} の割合で衝突することなく完全に大気の外へと脱出する高度として定義できるだろう。直径 d の分子の場合、鉛直経路 dz で衝突しない確率は、 $\exp[-\pi d^2 n(z) dz]$ で⁵、 $n(z)$ は高度 z での数密度である。静水圧の式 (1.4)⁶ を用いて $n(z)$ を置き換えると、臨界高度 z_c での条件は以下の式で表される。⁷

$$\int_{z_c}^{\infty} \pi d^2 n(z_c) \exp\left[\frac{-(z - z_c)}{H}\right] dz = 1 \quad (5.3)$$

$$n(z_c) = (\pi d^2 H)^{-1} \quad (5.4)$$

スケールハイト H が領域内ではほぼ一定であると考えられる場合には、平衡からのずれは十分小さい。 $[n(z)\pi d^2]^{-1}$ は高度 z における水平方向の平均自由行程であるために、臨界高度は水平方向の平均自由行程とスケールハイト H が等しくなる高度とも定義できる。臨界高度での大気主成分は酸素原子であるので、温度 1000 K (平均太陽活動度でのおよその値

⁵ $\exp[-\pi d^2 n(z) dz] = \exp(-dz/l)$ であり、 l は平均自由行程である。

4.3 節 Appendix の footnote (39) と同様にこれを導出することができる。ある z までに衝突が生じる確率を $p(z)$ とすると、

$$p(z + dz) = p(z) + (1 - p(z)) dz/l \rightarrow p(z) = 1 - \exp(-z/l)$$

と書ける。求めたいのは衝突しない確率であるから、

$$(\text{衝突しない確率}) = 1 - (\text{衝突する確率}) = 1 - p(z) = \exp(-z/l)$$

ただし、 l は 1 回衝突するまでに進む距離の期待値 $\int_0^{\infty} z dp(z)$ 、すなわち平均自由行程と一致する。⁶

$$p = p_c \exp\left\{-\int_{z_c}^z dz'/H\right\} \quad (1.4)$$

静水圧平衡の式 $dp/dz = -\rho g$ を状態方程式を用いて変形したもの。導出課程は、§1.4 を参照の事。ただし、積分範囲は $0-z$ であったのを z_c-z として置き換えた。

⁷高度 $z - z + dz$ の間に粒子が衝突しない確率は、本文より $\exp[-\pi d^2 n(z) dz]$ 。よって高度 z から大気圏内で粒子と衝突しない確率 $P(z)$ は、

$$\begin{aligned} P(z) &= \exp[-\pi d^2 n(z) dz] \times \exp[-\pi d^2 n(z + dz) dz] \times \exp[-\pi d^2 n(z + 2dz) dz] \times \dots \\ &= \exp\left[\int_z^{\infty} -\pi d^2 n(z') dz'\right] \quad (*) \end{aligned}$$

と表される。ここで、静水圧方程式 (1.4) を状態方程式 $p = n(z)kT$ (k :ボルツマン定数, T :温度, ただし等温大気を仮定) で変形すると、

$$n(z)kT = n(z_c)kT(p/p_c) = n(z_c)kT \exp\left\{-\int_{z_c}^z dz'/H\right\} \rightarrow n(z) = n(z_c) \exp\left\{\frac{-(z - z_c)}{H}\right\}$$

これを (*) に代入すると、衝突しない率は、

$$P(z) = \exp\left[\int_z^{\infty} -\pi d^2 n(z_c) \exp\left\{\frac{-(z' - z_c)}{H}\right\} dz'\right]$$

(図 5.3)) でのスケールハイト H は 53 km である. 分子直径 $d \simeq 2 \times 10^{-10} \text{m}$ であるならば, 分子数密度 $n(z_c) \simeq 10^{14} \text{m}^{-3}$ となり⁸, これは 400 – 500 km での臨界高度 z_c と一致する (図 5.2). この値はもちろん太陽活動度や一日の時刻, そして季節によって変動する.

我々は今から水素原子の脱出率を考えよう. 水素原子の起源は主に成層圏や中間圏で太陽からの紫外放射によって解離された H_2O や CH_4 分子である. 地球の重力圏から上方向へ脱出するためには, 質量 m , 速度 V をもった粒子は, 重力ポテンシャルエネルギー mGM/a (G は重力定数, M と a はそれぞれ地球の質量と半径である) を上回る運動エネルギー $\frac{1}{2}mV^2$ を持っていなければならない. すなわち

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}mV^2 &> \frac{mGM}{a} \\ \text{よって} \quad V^2 &> 2ga, \quad g = \frac{GM}{a^2} \text{より} \\ \text{よって} \quad V &> V_c \quad \text{ただし, } V_c = 11[\text{km/s}] \end{aligned} \quad (5.5)$$

これは温度 1000 [K] における水素原子の平均速度の 2 倍以上であり, 他の分子の平均速度よりもはるかに大きい.

脱出率が小さいため, 脱出高度での速度分布はほぼボルツマン分布⁹に沿うだろう. $V -$

また, 臨界高度 z_c から大気圏内で衝突しない確率 $P(z_c)$ はその定義より e^{-1} になることから,

$$\begin{aligned} p(z_c) &= \exp \left[\int_{z_c}^{\infty} -\pi d^2 n(z_c) \exp \left\{ \frac{-(z-z_c)}{H} \right\} dz \right] = \exp(-1) \\ \int_{z_c}^{\infty} \pi d^2 n(z_c) \exp \left\{ \frac{-(z-z_c)}{H} \right\} dz &= 1 \end{aligned}$$

また, この積分を実行すると,

$$\int_{z_c}^{\infty} \pi d^2 n(z_c) \exp \left\{ \frac{-(z-z_c)}{H} \right\} dz = \left[\pi d^2 n(z_c) (-H) \exp \left\{ \frac{-(z-z_c)}{H} \right\} \right]_{z_c}^{\infty} = \pi d^2 n(z_c) H = 1$$

⁸

$$n(z_c) = \frac{1}{\pi d^2 H} = \frac{1}{3.14 \times (2.0 \times 10^{-10}[\text{m}])^2 \times 5.3 \times 10^4[\text{m}]} = 1.5 \times 10^{14}[\text{m}^{-3}]$$

⁹要するにマクスウェルの速度分布則, 熱力学平衡である場合の粒子速度の分布, に従うということ. 導出は... できませんでした...

$$f(V) = \frac{V^2 \exp(-\alpha V^2)}{\int_0^{\infty} V^2 \exp(-\alpha V^2) dV} = 4\pi^{1/2} \alpha^{3/2} V^2 \exp(-\alpha V^2)$$

ただし,

$$\int_0^{\infty} V^2 \exp(-\alpha V^2) dV = \left[-\frac{V}{2\alpha} \exp(-\alpha V^2) \right]_0^{\infty} + \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} \exp(-\alpha V^2) dV = \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$V + dV$ 間の速度を持つ単位体積あたりの粒子数, dn_H は以下の通り.¹⁰

$$dn_H = \frac{n_H(z_c) V^2 dV \exp(-\alpha V^2)}{\int_0^\infty V^2 dV \exp(-\alpha V^2)} \quad (5.6)$$

ただし, $\alpha = m/2kT$ であり, m は水素原子の質量である. 単位時間あたりに単位面積を上方向へ通過した分子数は, $\frac{1}{4} V dn_H$ であるので, 単位面積から単位時間に脱出する粒子数 \dot{N} は, 以下のように得られる.¹¹

$$\dot{N} = \frac{1}{4} n_H(z_c) \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \int_{V_c}^\infty V^3 \exp(-\alpha V^2) dV \quad (5.7)$$

ただし, 因子 $\frac{1}{4}$ は, 臨界高度での数密度が鉛直上向きに運動するものに対して計算されたという事実を考慮して含まれた. 含まない場合, (5.7) はどんな上方向に運動する粒子でも全て含むことになるだろう. (5.7) を部分積分すると, 下の式が与えられる.

$$\dot{N} = \frac{1}{8} n_H(z_c) \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \left(V_{z_c}^2 + \frac{1}{\alpha} \right) \exp(-\alpha V_{z_c}^2) \quad (5.8)$$

$$= \beta n_H(z_c) \quad (5.9)$$

ただし, β は速度の次元をもつ. 水素原子の場合, $T = 1000$ K とすると, $\beta \simeq 1.6 \text{ m s}^{-1}$ である¹². 水素大気フラックス \dot{N} はもちろん脱出高度より低い大気層では存在しない. 乱流圏界面より上層ではそれは主に分子拡散によって保持され, 散逸が生じているある高度における大気の本味フラックスは,

$$D \left\{ \frac{dn_H}{dz} - \left(\frac{dn_H}{dz} \right)_e \right\} \quad (5.10)$$

ただし, D は拡散係数であり, $(dn_H/dz)_e$ は平衡状態下での n_H の鉛直勾配であり, その値は静水圧の式から, $-n_H/H_H$ (H_H は水素原子のスケールハイト) である. 計算を実行する (問題 5.5) と水素によって必要な上向きフラックスを供給するためには, 脱出高度に対する 120 km での水素原子の濃度比が脱出が生じてない場合に比べてはるかに大きくなければならないことがわかるだろう.

¹⁰(速度 $V - V + dV$ を持つ粒子数) = (全粒子数 \times 粒子が速度 $V - dV$ を持つ確率)

$$dn_H = n_H \times f(V) dV = \frac{n_H V^2 \exp(-\alpha V^2) dV}{\int_0^\infty V^2 \exp(-\alpha V^2) dV} \left(= n_H \frac{V^2 \exp(-\alpha V^2) dV}{1/4 \sqrt{\pi/\alpha^3}} \right)$$

¹¹

$$\begin{aligned} \dot{N} &= \int_{V_c}^\infty \frac{1}{4} V dn_H \text{ 等方性考慮} = \int_{V_c}^\infty \frac{1}{4} V \frac{(n_H(z_c)/4) V^2 dV \exp(-\alpha V^2)}{1/4 \sqrt{\pi/\alpha^3}} \\ &= \frac{1}{4} n_H(z_c) \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \int_{V_c}^\infty V^3 \exp(-\alpha V^2) dV \end{aligned}$$

¹²

$$\beta = \frac{1}{8} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \left(V_{z_c}^2 + \frac{1}{\alpha} \right) \exp(-\alpha V_{z_c}^2)$$

に, $\alpha = m/2kT$, $m/k = M_r/R = 10^{-3}/8.31$, $T=1000$ K, $V_{z_c} = 1.1 \times 10^4$ [m/s] を代入すると, $\beta = 1.62$ [m/s]

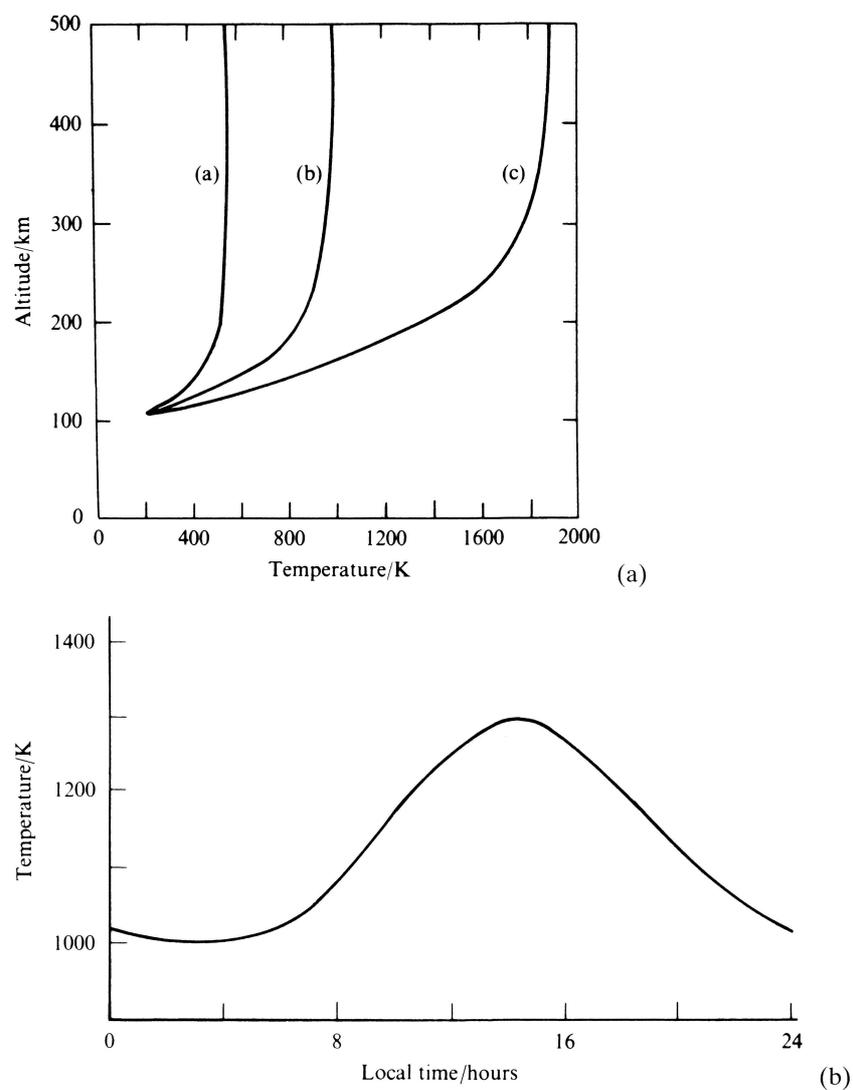
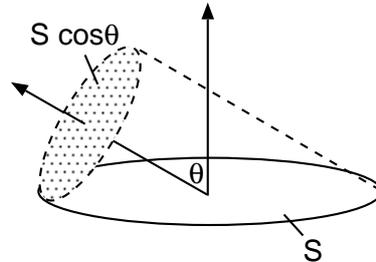


図 5.3: (a) 上層大気の平均温度. 太陽活動度が (a) 非常に低い (b) 平均 (c) 非常に高い 場合; (b) 外気圏温度の時間変動. 赤道上的のある一地点によるもの.(From COSPAR 1972; for more information see COSPAR 1988)

Appendix 分子運動の等方性を考慮する場合

分子数のフラックスを求める場合、運動の等方性を考慮し、分子のフラックスは $V dn_H \rightarrow 1/4V dn_H$ 、臨界高度での数密度は、 $n_H(z_c) \rightarrow 1/4n_H(z_c)$ と置き換えを行っている。

分子フラックスにおける $1/4$ 分子から見た単位面積の大きさは、面への突入角度によって異なる。その為、分子が速度 V 、天頂角度 θ を持つ場合、分子から見た水平面積 S の大きさは、 $S \cos \theta$ としてフラックスを求める必要がある。また、分子は等方性の運動をすることから、上半球で立体角積分を行うと、



$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} S \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi = S\pi$$

これは、分子が全て鉛直上向きに動くときみなした場合の面積立体角積分値

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} S \sin \theta d\theta d\phi = 2S\pi$$

の $1/2$ となる。また面を通過する粒子の中で、下向きに速度成分をもつものを除くと、上方向へ抜けて行くものは全体の $1/2$ である。以上より、運動の等方性を考慮した場合、全て分子が鉛直上向きに通過するとした場合の分子数の $(1/2) * (1/2) = 1/4$ とする必要がある。

数密度における $1/4$ (5.4) 式は、暗黙のうちに分子が鉛直上向きにしか運動しないことを含んでいた。分子運動の方向を含めると、経路長を $z \rightarrow z / \cos \theta$ と扱う必要がある。それを考慮した場合臨界高度での数密度 (5.4) は、

$$n(z_c) = \cos \theta / (\pi d^2 H)$$

とかける。これも上述と同様に立体角積分し、分子運動の等方性を無視した場合の値との比をとると、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{\cos \theta}{\pi d^2 H} \sin \theta d\theta d\phi \bigg/ \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\pi d^2 H} \sin \theta d\theta d\phi = 1/2$$

であり、また全体で上向き速度成分をもつものは $1/2$ しかないので、等方向性を考慮した場合、数密度は、 $n(z_c)_{\text{等方性考慮}} = n(z_c)_{\text{等方性無視}}/4$ となる。なお、本文でかかっている $n(z_c) = n(z_c)_{\text{等方性無視}}$ 。

Appendix 統計力学の基礎 – マクスウェル-ボルツマンの速度分布則にむけて –

本節では本文で出て来たマクスウェル-ボルツマンの速度分布則の理解のために、統計力学の基礎および重要事項であるボルツマン因子を解説する。

基本仮定のおさらい

統計力学で用いられている論理的仮定は以下の二つ。

1. 量子状態にはその系で許されるものと許されないものがある
 - 例えば, 1-6 の目があるサイコロを振ったら, 7 の目はでない.
2. 系が許される状態にある確率は全て等しい
 - 例えば, 上記サイコロのそれぞれの目がでる確率は全て $1/6$.

量子状態で考える前に ...

突然量子状態で考えるのは難しいので, 例え話をういてお勉強.

問題: ある研究室には予算が M 円あるとする. これを N 人で分配するとした時, A さんが x 円持っている確率はいくらか?

解答: 全分配方法の数は,

$$W_N(M) = {}_{M+N-1}C_{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \quad (\text{A.1})$$

とかける.¹³ このうち, A さんが x 円持っている場合の数は, 残りのお金 $(M-x)$ 円を

¹³これはお金を表す M 個の と, 区別を表す $(N-1)$ 個の ! を並べる場合の数を考えるとよい. 例えば $M=5, N=3$ とすると以下のような並べ方がある. この場合, , ! の一つ一つの特長性は考えない. (は であって, $_1, _2$ などという区別は付けない.) ただし左端を A さんのお金, 真ん中が B さんのお金... と考えると人の区別はついていることになる. 最終的には確率を導出したいので, 人に区別をつける場合もつけない場合も結果は同じである.

!!	A:0,B:0,C:5
! !	A:0,B:1,C:4
! !	A:0,B:2,C:3
! !	A:0,B:3,C:2
⋮	

すると, この時の場合の数は, ${}_{M+N-1}C_{N-1}$ として書くことができる. これは, (A.1) に他ならない.

$(N - 1)$ 人で分配する場合の数に等しい.

$$W_{N-1}(M-x) =_{M-x+N-2} C_{N-2} = \frac{(M-x+N-2)!}{(N-2)!(M-x)!} \quad (\text{A.2})$$

以上より, A さんが x 円持っている確率は,

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{W_{N-1}(M-x)}{W_N(M)} = \frac{(M-x+N-2)!}{(N-2)!(M-x)!} \bigg/ \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \\ &= (N-1) \frac{M(M-1)\cdots(M-x+1)}{(M+N-1)(M+N-2)\cdots(M-x+N-1)} \end{aligned}$$

ここで, $N \gg 1$, $M \gg x$ とすると, これは M , $M+N$ に対して x , 1 は無視できるので,

$$p(x) \simeq N \frac{M^x}{(M+N)^{x+1}} \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{N}{M+N} \left(\frac{M}{M+N} \right)^x \quad \left(= \frac{1}{1+m} \left(\frac{m}{m+1} \right)^x \right) \quad (\text{A.4})$$

となる. ただし, $m = M/N$ でえられるお金の期待値である.

以上を量子力学に当てはめてみると...

ここで, N 個の振動子を仮定し, 再びエネルギー E_{all} の分配を行う. このとき, ある粒子 A がエネルギー ε をもつ確率はいくらか?

量子力学で振動数 ν の振動子が持つエネルギーは, 以下の値しかとることができない.

$$\frac{1}{2}h\nu, \frac{3}{2}h\nu, \frac{5}{2}h\nu, \dots, \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad (\text{A.5})$$

ただし, n は量子数であり, h はプランク定数である. ここで, 持っているゼロ点振動のエネルギー $h\nu/2$ は, 必ずどの振動子も持つ必要があり, 自由に分配することができない. よって, このエネルギーの和 $Nh\nu/2$ を差し引き, 実際に自由に配分できるエネルギー E を取り出す.

$$E_{all} = \sum_j^N \left[\left(n_j + \frac{1}{2}\right) \times h\nu \right] = \sum_j^N n_j h\nu + \frac{1}{2}Nh\nu \quad (\text{A.6})$$

$$\rightarrow E = E_{all} - \frac{1}{2}Nh\nu = \sum_j^N n_j h\nu \quad (\text{A.7})$$

ここで, 分配を考える単位が $h\nu$ では不便なので, $M = E/h\nu$ とおいてこれを N 個に分配することを考える.

$$\sum_j^N n_j = M \quad (\text{A.8})$$

よって、エネルギー $E(= Mh\nu)$ を N 個に分配することは、量子数の和 M を N 個に分配することと同等である。これは前節で取り扱った例えと全く同等であり、結果、量子数 x を持つ確率は $P(x)$ は、

$$p(x) \simeq \frac{1}{1+m} \left(\frac{m}{m+1} \right)^x \quad (\text{A.9})$$

前節では、 $M \gg x$ としたが、 $M \leq x$ の場合、確率が非常に小さいために全ての x において上の式は用いることができる。 $m/(1+m)$ は系によって決まっている値なので、

$$p(\varepsilon) \propto \left(\frac{m}{m+1} \right)^x \quad (\text{A.10})$$

ここで、

$$\theta = h\nu / \log(1 + 1/m) \quad (\text{A.11})$$

とおくと、

$$p(\varepsilon) \propto \exp(-xh\nu/\theta) = \exp(-\varepsilon/\theta) \quad (\text{A.12})$$

これを相対的確率と呼ぶ。絶対的確率を導出する場合は規格化を行い以下のようになる¹⁴

$$p(\varepsilon) = \frac{\exp(-\varepsilon/\theta)}{\sum_j \exp(-\varepsilon_j/\theta)} \quad (\text{A.13})$$

$$\theta = k_B T??$$

ここで、 $\theta = k_B T$ ならば、すなわち θ が基本温度なら、相対的確率がボルツマン因子になるだろう。別紙参照 (すいません...)

簡単な、マクスウェル-ボルツマンの速度分布則の導出

先程、エネルギー ε を持つ確率 $p(\varepsilon)$ はボルツマン分布 $\exp(-\varepsilon/\tau)$ に比例することを導出した。これからはそれを速さにやきなおしたマクスウェル-ボルツマンの速度分布則を導出する。以下、速度は速度空間の球座標系で記述していくものとし、速度 (v_r, θ, ϕ) から $(v_r + dv_r, \theta + d\theta, \phi + d\phi)$ を持つ確率を

$$g(v_r, \theta, \phi) dv_r v_r d\theta v_r \sin\theta d\phi \quad (\text{A.14})$$

とおく。実際にマクスウェル-ボルツマンの速度分布則は、速さ $V - V + dV$ にある確率の式なので、上の式を全立体角積分する。 $g(v_r, \theta, \phi)$ はボルツマン因子、すなわち運動エネル

¹⁴結局規格化するので、ゼロ点エネルギーを考慮しなくても結果は変わらない

ギーに依存するものであり、運動方向には依存しない値である。ここでは、運動が等方であると仮定すると、

$$f(V) dV = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} g(v_r, \theta, \phi) dv_r v_r d\theta v_r \sin\theta d\phi \quad (\text{A.15})$$

$$= 4\pi v_r^2 g(v_r, v_\theta, v_\phi) dv_r \quad (\text{A.16})$$

となる。速度空間では、 $v_r = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = V$ であること、および $g(v_r, v_\theta, v_\phi) \propto \exp(-mV^2/2\tau)$ を用いて、

$$f(V) dV \propto 4\pi V^2 \exp\left(-\frac{mV^2}{2\tau}\right) dV \quad (\text{A.17})$$

$$= 4\pi V^2 \exp(-\alpha V^2) dV \quad (\text{A.18})$$

また、これを絶対確率で表すと、

$$\begin{aligned} F(V) dV &= f(V) dV / \int_0^\infty f(V) dV \\ &= 4\pi V^2 \exp(-\alpha V^2) dV / \int_0^\infty 4\pi V^2 \exp(-\alpha V^2) dV \\ &= 4\pi^{1/2} \alpha^{3/2} V^2 \exp(-\alpha V^2) dV \end{aligned}$$

となる。これがマクスウェル-ボルツマンの速度分布則である。

5.4 熱圏のエネルギー平衡

高度 120 km, 乱流圏界面より上空では, 密度が低く, また高度に対する温度勾配が正である為に, 渦拡散よりも分子拡散がより重要であることを既に §5.2 で見てきた. これは熱輸送に対しても同じである. 熱圏の温度を支配している主な過程は, 酸素原子による遠紫外線領域 (波長 91 nm 以下) の太陽放射の吸収と, 分子の熱伝導とのバランスである. 通常状態では, 基底状態の酸素原子による遠赤外放射の輸送や太陽風によって励起された粒子からのエネルギー輸送はあまり重要ではない. しかし, 太陽風に擾乱がある場合には後者は支配的なエネルギー源となる.

少しの間, 日変化を無視し, 高度 z より上層の大気の平衡状態を考えよう. 大気上端を横切る熱伝導は 0 であるため, 日平均の太陽放射の吸収は大気層下端から出ていく熱伝導量と一致しなければならない. よって,

$$\varepsilon\{\bar{I}(\infty) - \bar{I}(z)\} = \lambda(z) \frac{dT(z)}{dz} \quad (5.11)$$

ただし, $\bar{I}(z)$ は太陽放射の日平均入射量, $\lambda(z)$ は熱伝導率, $T(z)$ は温度であり, 全て高度 z での値である. 因子 ε は, 吸収した放射エネルギーの全てを熱エネルギーに変換できないという事実を許容するものである; ある部分は大気から再放射され, またイオン化又は解離した粒子の一部は領域外に拡散され, 他の気層で再結合するだろう. 簡単な力学理論によると, λ は平均分子速度 \bar{c} に比例し, またその \bar{c} は $T^{1/2}$ に比例し, 圧力には依存しない.

酸素原子の分布やその紫外特性, また ε の値にある仮定を与えることによって, (5.11) は数値的に解けるだろう (問題 5.7) 図 5.3(a) は, 異なる太陽活動度に関して行った計算結果である.

熱圏の熱平衡問題は日変化を想定することで時間依存性も記述できるだろう. 図 5.3(b) はこのような計算によって導出した熱圏温度の日変動を示した.

5.5 酸素の光解離

基本的な大気的光化学過程は、酸素分子の紫外放射の吸収による解離である。紫外放射の振動数を ν とすると、



である。この反応は波長が 246 nm 以下である場合に生じる。結果として生成された酸素原子は反応性が高い；例えば、オゾンを生成/破壊する化学反応に参与する。これらは次の節で詳しく述べられるだろう。

任意の高度 z において、 F_ν は単位面積あたりに入射してくる太陽放射強度とすると、太陽放射の吸収による単位体積あたりの酸素生成率 $D_\nu d\nu$ は以下のようにかけるだろう¹⁵。

$$D_\nu d\nu = \beta_\nu d\nu \frac{dF_\nu}{dz} \quad (5.13)$$

ただし、 β_ν は効率因子であり、解離した分子数と吸収したエネルギー量を関連づけるものである。

(2.1),(2.2)(もしくは放射伝達方程式 (4.3)), (5.13) より,¹⁶

$$D_\nu = F_\nu(\infty) \beta_\nu k_\nu c \rho \sec \theta \exp \left\{ \int_z^\infty -k_\nu c \rho \sec \theta dz \right\} \quad (5.14)$$

ただし、 θ は入射する太陽放射の天頂角、 k_ν は酸素分子の波数 ν における吸収係数、 c は酸素分子の混合率（この高度ではほぼ一定¹⁷）、 ρ は高度 z における大気密度である。

(5.14) での解離率は、静水圧平衡の式 (1.2) を用いて高度 z ではなく、圧力 p の項として書くことができる。そして、状態方程式 (1.3) を用いると、¹⁸

$$D_\nu = \frac{F_\nu(\infty) M \beta_\nu g}{RT} \left(\frac{k_\nu c \rho \sec \theta}{g} \right) \exp \left(\frac{-k_\nu c \rho \sec \theta}{g} \right) \quad (5.15)$$

¹⁵(解離した分子数/体積) = 生成率 * (吸収したエネルギー/体積) / (光子 1 個のエネルギー)
であることから、その端数幅で吸収された光子の数、すなわち解離数は、

$$Y \frac{d\nu}{h\nu} \frac{dF_\nu}{dz} = \beta_\nu d\nu \frac{dF_\nu}{dz}$$

ただし、吸収された光子のうち、解離反応に参与した光子の割合を Y とした。本文は $\frac{dF_\nu}{dz} \rightarrow \frac{dF_\nu}{d\nu}$ となっていたが誤植だろう。また z は高度である。

¹⁶

$$F_\nu(z) = F_\nu(\infty) \exp \left(- \int_z^\infty k_\nu c \rho \sec \theta dz \right) \quad (4.3)$$

より、以下のようになる。(本文では、 $F_\nu(\infty)$ が抜けている)

$$D_\nu d\nu = \beta_\nu d\nu \frac{dF_\nu}{dz} = \beta_\nu d\nu F_\nu(\infty) k_\nu c \rho \sec \theta \exp \left(- \int_z^\infty k_\nu c \rho \sec \theta dz \right)$$

¹⁷すなわち、解離による混合率の変化は無視できると仮定。

¹⁸本文では M が分母にきている。誤植。

D_ν は 図 5.4 にプロットした. 酸素生成率の最大値 $D_\nu(max)$ をとる圧力 p_m は以下の式で与えられる¹⁹.

$$\frac{k_\nu c p_m \sec \theta}{g} = 1 \tag{5.16}$$

これは, 1930 年に上層大気での電離層形成との関係を記述した Sydney Chapman に因んでチャップマン層 (*Chapman layer*) として知られている²⁰. 又これは §12.6 で再び取り上げており, 与えられた振動数での大気から宇宙空間への赤外熱放射はこのような層から射出されていることを示している.

吸収係数 k_ν は酸素解離が生じる吸収帯内で大きく変化するため, 吸収帯全領域で積分する際, 関与する層の高度領域は十分大きくなる.

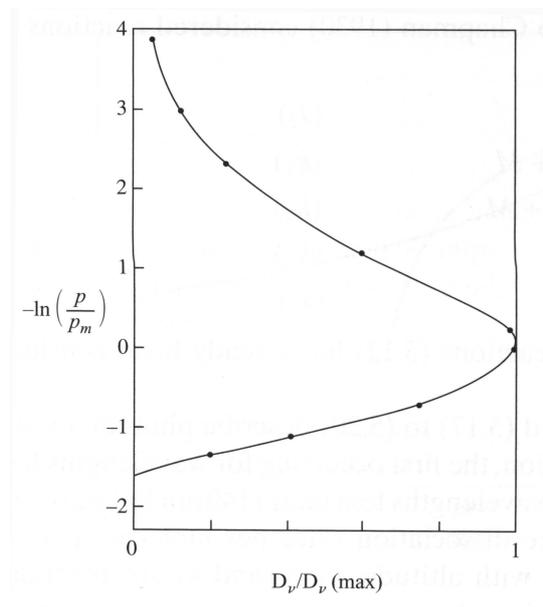


図 5.4: チャップマン層. (5.15) から導出した酸素分子の解離率を高度に相当する $-\ln(p/p_m)$ でプロットした.

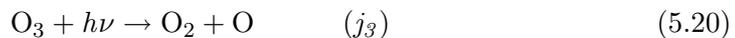
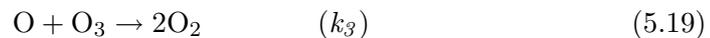
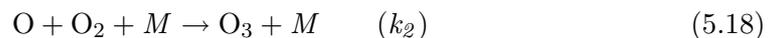
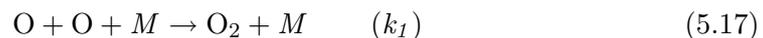
19

$$\begin{aligned} \frac{dD_\nu}{dp} &= \frac{F_\nu(\infty)M\beta_\nu g}{RT} \left\{ \left(\frac{k_\nu c \sec \theta}{g} \right) + \left(\frac{k_\nu c p \sec \theta}{g} \right) * \left(\frac{k_\nu c \sec \theta}{g} \right) \right\} \exp \left(\frac{-k_\nu c p \sec \theta}{g} \right) \\ &= \frac{F_\nu(\infty)M\beta_\nu g}{RT} \left(\frac{k_\nu c \sec \theta}{g} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{k_\nu c p \sec \theta}{g} \right) \right\} \exp \left(\frac{-k_\nu c p \sec \theta}{g} \right) = 0 \end{aligned}$$

²⁰このように生成率のピークをもつような層のことを *chapman layer* と呼ぶ

5.6 光化学過程

私達は、成層圏、中間圏の温度構造を決定する為には、オゾンが重要であることを見てきた。それゆえに大気で最も重要な光化学過程はオゾンの生成と崩壊に関するものである。Chapman(1930)によるオゾンの簡単な”古典的”理論は、酸素のみの反応を考慮したものである²¹。



反応式の第一式は、(5.12) として既に §5.5 で記述してある。

上の 5 反応式は太陽放射の存在によって生じる光解離反応を記述した。(5.12) の反応は 246 nm 以下の波長で生じる。(5.20) は 1140 nm 以下の波長で生じ、310 nm 以下は特に強く生じる²²。 j_2, j_3 は単位時間あたりの 1 分子の解離率であり、もちろん高度によって変化するだろう。 k_1, k_2, k_3 は反応率であり、それぞれの数密度が n_1, n_2 である二種類の気体間の反応の場合、 $n_1 n_2$ と反応率との積が単位時間あたりの反応数となるように定義される。反応式 (5.17), (5.18) は三体衝突で、三体目の M はエネルギーと運動量の保存則を満たすために必要とされる。²³ 成層圏では反応 (5.17) はゆっくりで無視できるだろう。²⁴ 奇数酸素分子 (O, O_3) が相互に変換される反応 (5.18), (5.20) は、奇数酸素分子が生成/消滅のどちらかしか起こらない反応 (5.12), (5.17) よりも反応が速い。²⁵ この為に、成層圏では O

²¹これらの式は具体的にどれとどれが衝突し、反応したかを示す式である。 $h\nu$ も放射の入射というよりも 1 フォトンとみなした方が解かりやすいだろう。

²²いわゆるハートレー帯

²³ただ、 O と O もしくは O と O_2 とが衝突してもそれらは必ず合体するわけではない。分子結合するためにはちょうどよい原子結合ポテンシャルをもつ必要があり、これが多すぎても少なすぎても結合は不安定となり再び解離してしまう。そのため、これらの反応が生じる為には、調整役の他分子が存在する必要がある。もしくは光子がこの役割を担う場合もある。

²⁴ n_1 が小さいため？

²⁵奇数酸素分子は偶数酸素分子と比べラジカルで高エネルギーを持つ為

濃度と O_3 濃度間での平衡は以下の式で支配される.²⁶

$$j_3 n_3 = k_2 n_2 n_1 n_M \quad (5.21)$$

ただし, n_1, n_2, n_3, n_M はそれぞれ O, O_2, O_3 そして全分子の濃度である.

奇数酸素分子の生成消失平衡は以下の式で記述される.²⁷

$$2j_2 n_2 = 2k_3 n_1 n_3 \quad (5.22)$$

(5.21), (5.22) から平衡状態でのオゾン濃度は, 以下のように導出される.²⁸

$$n_3 = n_2 \left(\frac{j_2 k_2 n_M}{j_3 k_3} \right)^{1/2} \quad (5.23)$$

反応率 j_2, j_3 はそれぞれ高度による依存性が異なり, 高度の減少に伴う減少率は, j_3 よりも j_2 の方が大きい (図 5.5). これは主にオゾンと酸素の吸収帯が 200 nm 領域で重なっている為である.²⁹ それゆえにオゾン濃度のピークは 図 5.6 で示したように存在する. しかし, この理論で導出されたオゾンプロファイルは観測値とあまり一致しない. この理由としては以下の二つがあげられる.

- (1) NO, NO_2 かもしくは光化学過程で生成される H, OH, HO_2 のような微量物質を含む他の反応が O, O_3 の生成や消失に関与している.

²⁶ O の濃度平衡は, 以下の式で書ける.

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 2j_2 n_2 - 2k_1 n_1^2 - k_2 n_1 n_2 n_M - k_3 n_1 n_3 + j_3 n_3 = 0$$

ここで, $j_2, k_1, k_3 \ll 1$ より,

$$-k_2 n_1 n_2 n_M + j_3 n_3 = 0 \quad \rightarrow \quad j_3 n_3 = k_2 n_1 n_2 n_M$$

O_3 の場合も同様に,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_3}{\partial t} &= k_2 n_1 n_2 n_M - k_3 n_1 n_3 - j_3 n_3 = 0 \\ k_2 n_1 n_2 n_M - j_3 n_3 &= 0 \quad \rightarrow \quad j_3 n_3 = k_2 n_1 n_2 n_M \end{aligned}$$

²⁷ O, O_3 の生成消失を同時に書き表すと,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial n_3}{\partial t} &= 2j_2 n_2 - 2k_1 n_1^2 - k_2 n_1 n_2 n_M - k_3 n_1 n_3 + j_3 n_3 \\ &\quad + k_2 n_1 n_2 n_M - k_3 n_1 n_3 - j_3 n_3 \\ &= 2j_2 n_2 - 2k_1 n_1^2 - 2k_3 n_1 = 0 \end{aligned}$$

k_1 は成層圏で無視できることから,

$$2j_2 n_2 = 2k_3 n_1 n_3$$

²⁸これによってオゾンの鉛直プロファイルが導出できる. n_1 を消したのは, O は化学反応によって生成される分子であり, 高度によって混合率が変動するために数密度の値を導出できない. O_2 は若干化学反応で数密度は変化するが, 大気に元来含まれている O_2 の量から見ればわずかであり混合率は一定とみなすことができ, $n_2 = c n_M$ (c :混合率) で導出できる.

²⁹オゾンのハートレー帯が酸素の吸収帯と重なっているため, 中間圏下部および成層圏上部では急激に J_2 の値は減少している

(2) 高度 30 km 以下でのオゾンの寿命が長いために (問題 5.13), オゾンは大気運動によって再配分される.

これから実際にその影響を簡単にみていこう.

微量気体の影響に注目すると, 成層圏から奇数酸素を消失させる過程は, X から XO への反応し, 再反応によって O, O₃ の 2 つの奇数酸素分子を消失させるような触媒反応の項として記述することができる.



上記二式の正味の結果を導くと,



成層圏内でこのような触媒反応を起こす重要な分子 X は, H, NO, Cl である. (問題 5.11)

NO や Cl のような大気成分の分布は, 人間活動の影響を強く受ける. 特に輸送関連の化石燃料燃焼やバイオマス³⁰の燃焼 (例えば森林破壊) の結果, 人類起源の NO が排出される. 自由塩素は, 冷蔵庫やエアロゾルスプレーや産業で広く使われている CFCs (chlorofluorocarbons) のような合成物の成層圏で生じる光化学反応によって解離される. これらや他の構成物が

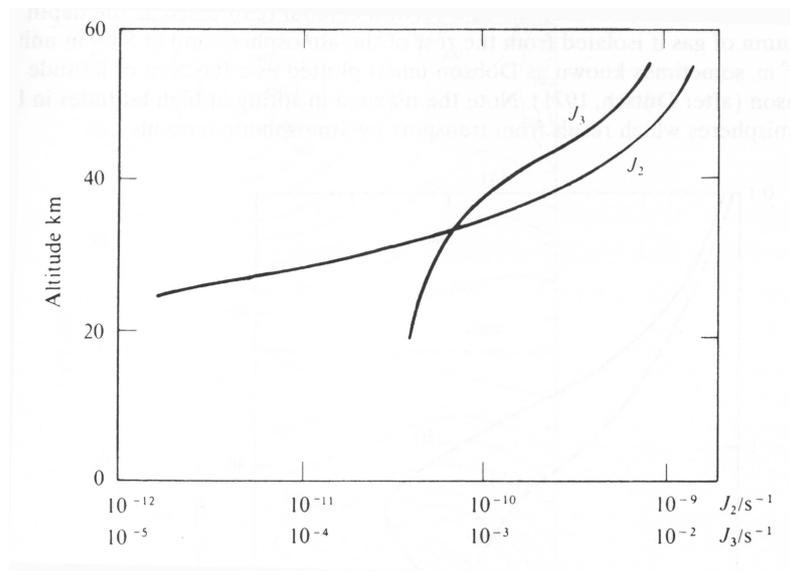


図 5.5: 解離率 j_2, j_3 の値. 中緯度, 日平均での値 (Cuutzen, 1971). memo: 解離率はその解離させる波長をもった放射量で決められる. j_3 が 40km より下ではあまり変化しないのは O₃ の濃度が微量であり吸収帯の放射が変化しないからである. 逆に j_2 はコンスタントに減っているのは酸素の混合率が一定であるため.

³⁰ 生体を構成する物質

関与する触媒反応の結果、オゾン層崩壊が生じる(例えば、1986年南極上空の成層圏で'オゾンホール'が発見された)。これを防ぐ為に、モントリオール議定書を通してオゾンを減少させる化学物質放出の段階的な規制が国際的に行われている。

成層圏で生じる詳細な化学反応は、これまで見てきたいくつかの単純な反応に比べて非常に複雑である。これまで述べてきた反応性の高い分子はオゾンと同じくらい反応が速く、ある環境下では、適当な汚染物質を加えることによってオゾンは正味に生成されることも可能だろう(詳しくは World Meteorological Organization, 1994, Wayne, 1994)。

二番目にオゾンプロファイルに大きく影響を与えているのは、前に述べたように、大気運動の影響である。図 5.6 にはその影響が示されている。光化学過程によると、オゾンの最大値は太陽放射が最大になる熱帯であり、最小値は極域であることが期待されるけれども、実際は反対である。これを説明するために、Brewer(1949) は、熱帯域の上昇流を通じて成層圏へ空気が送り込まれる Brewer-Dobson 循環を提案した (§10.9 参照)。その循環では、オゾンを豊富に含む熱帯の空気は極域かつ下方向へ輸送されるために、高濃度のオゾンは、光化学的な寿命の長い高緯度の低い成層圏に生じている。³¹ ³² オゾン混合率の観測は、大

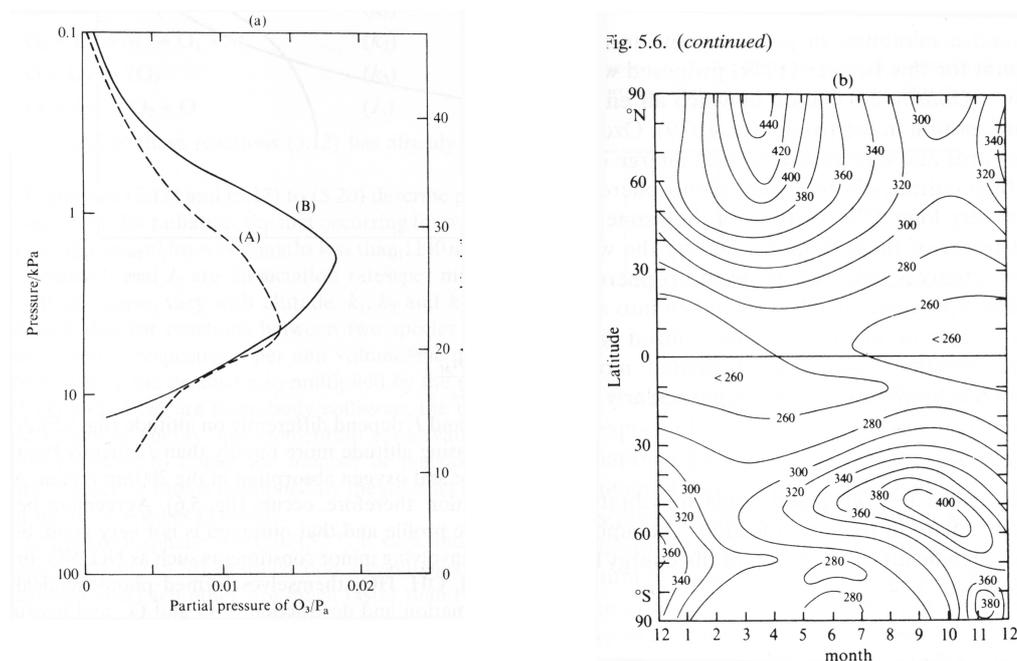


図 5.6: (a) オゾンの高度分布. 緯度 45 度, 夏の値. (A) は観測値, (B) は古典的な酸素のみの光化学過程 (Dutsch, 1968) による計算値. (b) 鉛直柱内の全オゾン量を緯度と季節の関数で示した. 両半球でも大気によって輸送された結果, 高緯度の春で最大値を持つことに注意.

³¹ 対流圏から新鮮な大気が成層圏熱帯に流入されるため、オゾンの生成率は高いがオゾン濃度はそれほど高くない。極域に気塊は輸送されつつオゾンが生成され続ける。そのため、極域ではオゾンの生成率は高くないが、オゾン濃度は輸送される間に生成された分を含んでいるために大きくなる。

³² オゾンの寿命は、中間圏が時間スケール、成層圏上部が日スケール、成層圏下部が月-年スケール、対流圏が季節スケールと言われている。しかし、 HO_x との反応を考慮すると対流圏のオゾンの寿命はもっと短い(高

気運動の重要な追跡子となる。冬期、成層圏では強い惑星波が観測されており、成層圏の振る舞いを理解する為には、この惑星波の輸送プロセスの影響を考慮する必要がある。(§8.6 参照)

ある光化学反応は励起状態の分子を生じさせる。この結果の放射は、大気光 (*airglow*) として知られている。特に重要な反応は、



であり、中間圏界面 (およそ 90 km) 付近で生じ、振動によって近赤外放射を射出する励起 OH 分子が生成される。この放射は強く、中間圏界面付近のエネルギー収支に大きく寄与する。(問題 5.14)

5.7 熱力学平衡の崩壊

2章や4章で議論した放射輸送は、キルヒホッフの法則が使える局所熱力学平衡 (Local Thermodynamic Equilibrium, LTE) を仮定した結果、プランク黒体関数を放射伝達方程式 (2.3) の放射源関数に適用することができた。高層大気において、LTE はもはや適当な近似ではなく、分子過程をより詳細に考慮する必要がある。

分子振動モードが基底状態、最初の励起状態からなる系を考えよう (図 5.7)。大気温度では、最初の励起状態よりも高次の励起状態になる分子は非常に少なく、この大気を簡略に扱う場合、これらを見捨てることができる。適当な振動数の放射の吸収かもしくは衝突を通じて分子は励起状態になる。分子は自発射出³³ もしくは誘導射出³⁴ による放射かもしくは再び衝突を通じて振動エネルギーを失い、基底状態に戻ることができる。想定している気体が閉じた系の場合、放射による正味のエネルギー支出はなく、放射と衝突過程それぞれの励起速度と脱励起速度との間のボルツマン平衡が得られ、上位レベルと下位レベルとの分子数比はボルツマン因子 $\exp(-h\nu/kT)$ となるだろう。³⁵ もし、解放系を考え、正味放射エネルギー収支が生じた場合、射出/吸収過程によってボルツマン平衡は保存されない。しかしながら、衝突による励起/脱励起速度は十分速く、放射過程よりも衝突過程が支配的である状況は、まだ可能である；上位レベルの分子は、放射収支の影響を少ししか受けないだろう。この状態が局所熱力学平衡である。しかし、以下の場合ではそれを期待することはできないだろう。

- (1) 問題の励起状態の分子から大量の正味放射エネルギー収支がある場合³⁶
- (2) 衝突による励起/脱励起速度が、吸収/射出過程によるものと同程度である場合

Milne(1930) によって最初に取り扱われたこの問題を設定する為に、吸収係数と放射源

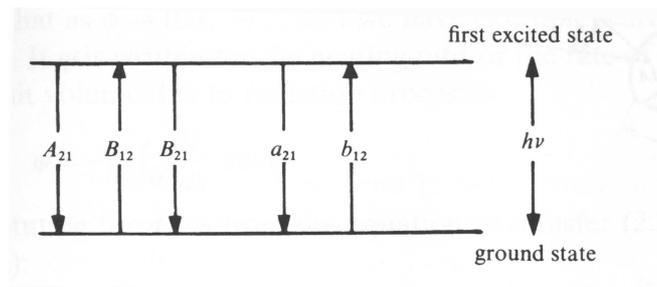


図 5.7: 2つのエネルギーレベルとアインシュタイン係数の関係: A_{21} は自発射出, B_{12} は吸収, B_{21} は誘導射出, a_{21}, b_{12} は単位時間あたりの衝突による脱励起/励起率である。

³³ 高エネルギー準位にある粒子に自然に生じる射出。周囲の状態に左右されない物質固有の射出率をもつ。

³⁴ フォトンが衝突することによって誘導される射出。エネルギー準位差のエネルギーを持った波長が入射してくると、それに刺激されて入射波と同波長、同立体角の電磁波を射出する。実用例としてはレーザーポインタなど。

³⁵ 要するに熱平衡である。

³⁶ 前節の airglow などがある。

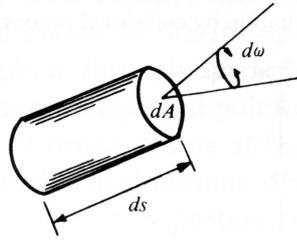


図 5.8: 体積 $dv = dA ds$ の気体が 立体角 $d\omega$ 方向へ射出する場合を考える

関数のような放射場を記述するパラメータを図 5.7 の反応速度係数の項で明示する必要がある。

まず、射出を考えよう。 $n dv$ 個の分子を含んだ体積要素 dv によって立体角 $d\omega$ 方向に射出される振動数 $\nu - \nu + d\nu$ 間の放射エネルギーは $k_\nu n J_\nu ds dA d\nu d\omega$ であり、 k_ν は一分子あたりの吸収断面積である³⁷。この項によって放射源関数 J_ν は定義される。 J_ν は等方性であり、吸収帯を占めるスペクトル領域では、 ν に依存しないと仮定すると、 $\int_{\Delta\nu} k_\nu d\nu = S$ ³⁸ より体積要素から放射される全エネルギーは $4\pi S n J_\nu dv$ である。

この全放射エネルギーの項を単位時間あたりのフォトン数に変換すると、アインシュタイン係数 A_{21} (図 5.7) と関連づけることが可能となり、以下のように記述できる。³⁹

$$4\pi S n J_\nu (h\nu)^{-1} = A_{21} n_2 \tag{5.28}$$

(5.28) の中で、自発射出と比較して誘導射出を無視したことに注意しよう。なぜならば、大気状態下におけるこの吸収帯では自発射出が支配的となる為である。

同様に、体積要素 dv による放射の吸収量も考えることができる。立体角 $d\omega$ 、スペクトル幅 $d\nu$ での入射放射量を I_ν とすると、エネルギー吸収量は $k_\nu I_\nu n dv d\nu d\omega$ となる。積分することによって全エネルギー吸収量が以下のように与えられる。

$$4\pi S n dv \bar{I}_\nu$$

ただし、

$$\bar{I}_\nu = \frac{1}{4\pi S} \int_{\Delta\nu} \int_{4\pi} k_\nu I_\nu d\omega d\nu \tag{5.29}$$

であり、すなわち ω, ν における強度の平均値である。今、単位体積あたりのフォトンの吸収率は $B_{12} n_1 \rho_\nu$ であり、 ρ_ν は体積 dv 内の振動数 ν における放射エネルギー密度である。 $\rho_\nu = 4\pi \bar{I}_\nu c^{-1}$ より、

$$4\pi S n \bar{I}_\nu (h\nu)^{-1} = B_{12} n_1 4\pi c^{-1} \bar{I}_\nu \tag{5.30}$$

³⁷ これまでの k_ν と値の意味が変わったことに注意。前章では質量あたりの吸収断面積であった。 $k_\nu = k_{\nu-分子} \times n = k_{\nu-質量} \times \rho$

³⁸ 振動遷移による全吸収帯強度。すなわち吸収帯幅 $\Delta\nu$ 内の全回転吸収帯について積分したもの

³⁹ n_2 は上位エネルギー準位をもつ体積内の粒子数

となる。⁴⁰

再び 図 5.7 を参照し, 各エネルギー準位にある分子数は平衡であることから,

$$n_1(B_{12}4\pi\bar{I}_\nu c^{-1} + b_{12}) = n_2(A_{21} + a_{21}) \quad (5.31)$$

(5.31) の n_1, n_2 を (5.28), (5.30) を用いて置き換えると, 放射源関数は以下のように表される.

$$J_\nu = \frac{\bar{I}_\nu + (cb_{21}A_{21}/4\pi a_{21}B_{12})\phi}{1 + \phi} \quad (5.32)$$

ただし $\phi = a_{21}/A_{21}$ である. 局所熱力学平衡状態では衝突による励起/脱励起作用が支配的であるので, $\phi \rightarrow \infty$ となり, $J_\nu \rightarrow B_\nu$ すなわち放射源関数はプランク関数となる. (5.32) の共通項はそれゆえに B_ν となり,

$$J_\nu = \frac{\bar{I}_\nu + B_\nu\phi}{1 + \phi} \quad (5.33)$$

また, $\phi \rightarrow 0$ の場合, $J_\nu \rightarrow \bar{I}_\nu$ となり, 等方散乱が得られることに注意しよう.

もし, Ψ を加熱率もしくは放射による単位体積あたりのエネルギー増加率とすると,

$$\Psi = - \int_{\Delta\nu} \int_{4\pi} \frac{dI_\nu}{ds} d\omega d\nu \quad (5.34)$$

dI/ds を放射伝達の式 (2.3) を用いて置き換えると (ただし, B_ν を J_ν とする)

$$\begin{aligned} \Psi &= - \int_{\Delta\nu} \int_{4\pi} k_\nu n (I_\nu - J_\nu) d\omega d\nu \\ &= 4\pi S n (\bar{I}_\nu - J_\nu) \end{aligned} \quad (5.35)$$

ただし 2 段目の式は (5.29) を用いて変形した. (5.33) から \bar{I}_ν を置き換えると

$$J_\nu - B_\nu = \frac{\Psi}{4\pi S n \phi} \quad (5.36)$$

式 (5.36) は放射源関数と黒体関数の差を, 加熱率と ϕ の項で示した. ただし, ϕ は, 衝突過程, 放射過程におけるそれぞれの励起状態から緩和する確率 a_{21}, A_{21} の比である. この節の最初の議論から期待していたように, $J_\nu \simeq B_\nu$, すなわち局所熱力学平衡は加熱率が小さいか, 衝突過程が支配的である, すなわち ϕ が大きい場合に成立する.

非局所熱力学平衡大気において最も重要な放射伝達への適用は, 二酸化炭素の振動回転帯 $15 \mu m$ での射出である. 局所熱力学平衡の場合のこの吸収帯については, §4.8 にて考察

⁴⁰ 右辺は全吸収エネルギー/1 分子励起されるのに必要なエネルギー = 励起した分子数である. 左辺は自発放射と違い, 誘導放射/吸収では粒子数だけでなく入射するエネルギー量に励起/脱励起粒子数が依存する. そのため,

$$\frac{dn_2}{dt} = B_2 1n_2\rho_\nu$$

となる.

した. そのとき用いたのと同じ近似法⁴¹では対空間冷却の項が支配的であり, 非局所熱力学平衡の場合, 冷却率の式 (4.24)⁴² を B_ν を J_ν に置き換えて用いると

$$-\Psi = \int_{\Delta\nu} \pi J_\nu \frac{d\tau_\nu^*(z, \infty)}{dz} d\nu \quad (5.37)$$

ただし,

$$\tau_\nu^* = \exp\left(-\int_z^\infty \frac{5}{3} k_\nu n dz'\right) \quad (5.38)$$

吸収帯が占めるスペクトル間では, J_ν は一定であると考えられるだろう.

$$-\Psi = \frac{5}{3} \pi J_\nu n S \bar{\tau}_\nu^* \quad (5.39)$$

ただし,

$$\bar{\tau}_\nu^* = \frac{1}{S} \int_{\Delta\nu} k_\nu \tau_\nu^*(z, \infty) d\nu \quad (5.40)$$

は, 高度 z の二酸化炭素から宇宙空間へ放出されるフォトンの確率である. (5.39) の J_ν を (5.36) で置き換えると, ⁴³

$$-\Psi = \frac{\frac{5}{3} \pi n S B_\nu \bar{\tau}_\nu^*}{1 + 5\bar{\tau}_\nu^*/12\phi} \quad (5.41)$$

局所熱力学平衡下では, (5.41) の分母第二項は 0 である. それゆえに冷却率の程度が局所熱力学平衡での値とどの程度異なるかは, ϕ だけではなく, 大気は主にの宇宙への透過率 $\bar{\tau}_\nu^*$ によっても変化する.

二酸化炭素の 15 μm 吸収帯の場合, 空気分子との衝突を考慮すると, 標準圧力, 210 K (中間圏での平均温度) での衝突による緩和時間は, $a_{21}^{-1} \simeq 3 \times 10^{-5} \text{s}$ である a_{21} は主に衝突頻度に依存しているため, ほぼ圧力に比例する. 放射の寿命は, $A_{21}^{-1} = 0.74 \text{s}$ である. それゆえに, $\phi \simeq 2.4 \times 10^4 p$ (p は圧力 [atm]) となり, 圧力 4 Pa, およそ高度 73 km にて $\phi = 1$ となる. この高度の $\bar{\tau}_\nu^*$ は小さい (問題 5.15) ので, 局所熱力学平衡近似は, もっと高い高度まで適用され, 実際, およそ 80 km まで成立する. 80 km 以上では, 分母第二項がより重要になる. 例えば, 圧力 10^{-6}atm (およそ 96 km) では, 冷却率は局所熱力学平衡下の値の 0.05 倍でしかない.

⁴¹要するに対空間冷却近似

⁴²

$$\frac{dT}{dt} \rho c_p = - \int_{\Delta\nu} \pi B_\nu(T) \frac{d\tau_\nu^*(z, \infty)}{dz} d\nu \quad (4.24)$$

⁴³

$$\begin{aligned} -\Psi &= \frac{5}{3} \pi n S (B_\nu + \frac{\Psi}{4\pi S n \phi}) \bar{\tau}_\nu^* = \frac{5}{3} \pi n S B_\nu \bar{\tau}_\nu^* + \frac{5\Psi \bar{\tau}_\nu^*}{12\phi} \\ -\Psi &= \frac{\frac{5}{3} \pi n S B_\nu \bar{\tau}_\nu^*}{1 + 5\bar{\tau}_\nu^*/12\phi} \end{aligned}$$

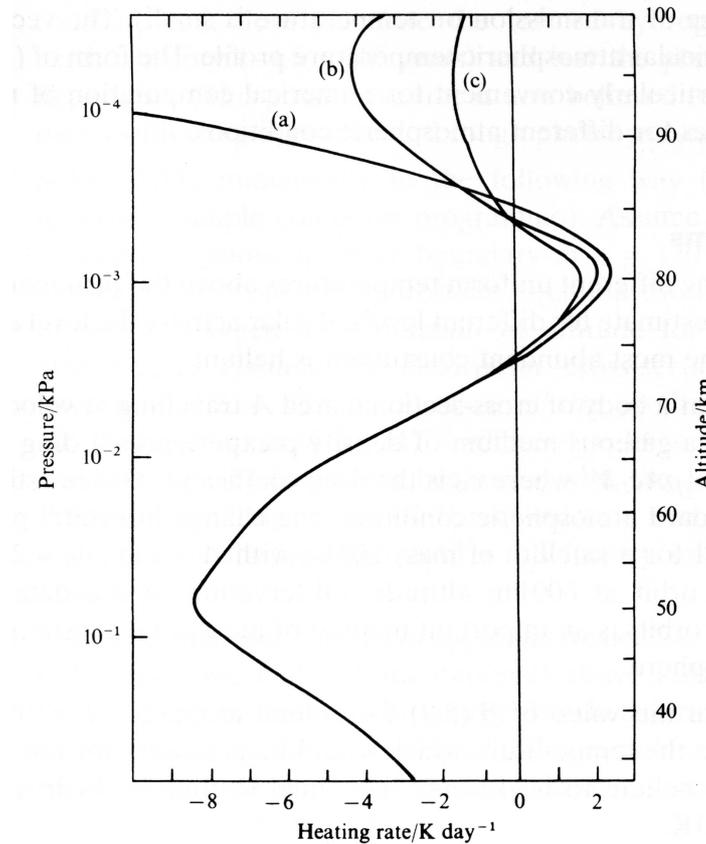


図 5.9: CO₂15 μm 吸収帯での加熱率 (平均的大気における). 標準気圧における衝突緩和時間を (a)2 × 10⁻⁶s, (b)1 × 10⁻⁵s, (c)3 × 10⁻⁵s とした (Williams, 1971)

これまでの議論では、対空間冷却近似が用いられてきた。この節では最後に加熱率の式を全ての層間の放射伝達を正しく含む数値計算で利用しやすい形に書き下そう。

大気をそれぞれの層に分けて考えよう。§4.7 の平衡平板大気近似を用い、波数範囲はほとんど、もしくは全ての振動- 回転帯を含めるのに十分広く、しかし B_ν, J_ν を定数とみなせる程には狭い場合、(2.4) と (4.23) は差分形式⁴⁴によって以下のようにかける。^{45,46}

$$\Psi_k = \sum_j C_{kj} J_{\nu j} + \Psi_{Sk} \tag{5.42}$$

ただし、 Ψ_k は高度 k での加熱率、 $J_{\nu j}$ は高度 j での放射源関数、 C_{kj} はカーティス行列と

⁴⁴finite difference
⁴⁵

$$\frac{d}{dz} (F^\downarrow - F^\uparrow) = \rho c_p \frac{dT}{dt} \tag{2.4}$$

$$F^\uparrow = \int_0^\infty F_{\nu 0} \tau_\nu^*(z_0, z_1) d\nu + \int_0^\infty \int_{\tau_\nu^*(z_0, z_1)}^1 \pi B_\nu(z) d\tau_\nu^*(z, z_1) d\nu \tag{4.23}$$

⁴⁶Appendix 参照

して知られている行列要素で, 大気透過率に依存している. これらの項の和は全大気層に及ぶ. できる限り一般的に扱えるように, 太陽放射の吸収による加熱率 Ψ_{Sk} も含めた. 同じように, (5.36) は

$$J_k = B_k + E_k \Psi_k \quad (5.43)$$

ただし, $E_k = (4\pi S n \phi)^{-1}$ である. 行列表記では, (5.42) と (5.43) は,

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathbf{C}\mathbf{J} + \Psi_s \\ \mathbf{J} &= \mathbf{B} + \mathbf{E}\Psi \end{aligned} \quad (5.44)$$

となり, これを解くと,

$$\Psi = (\mathbf{I} - \mathbf{C}\mathbf{E})^{-1}(\mathbf{C}\mathbf{B} + \Psi_s) \quad (5.45)$$

ただし, \mathbf{I} は単位行列である.

(5.45) で \mathbf{C} は異なる高度間の大気透過率を表しており, これは, 一様に混合している二酸化炭素のような気体の場合, 一度計算すると標準大気の状態に適用できるだろう. ベクトル \mathbf{B} は大気温度分布を示している. それゆえ, (5.45) の形は, 異なる大気状態に対しての放射加熱率の数値計算を行うのに便利である.

Appendix 差分法による加熱率 (5.42) の導出

数値計算で大気加熱率を求める場合、差分法を用いると比較的簡単に微分方程式の解を導出できる。本説では、加熱率の式 (2.4)、積分形の放射伝達方程式 (4.24) を用いて各高度における加熱率を差分法で書き下す。なお、これらの式は非 LTE 大気にも適用できるように大気の放射をプランク関数ではなく放射源関数 J_ν を用いる。

$$\frac{d}{dz} (F^\downarrow - F^\uparrow) = \rho c_p \frac{dT}{dt} \quad (2.4)$$

$$F_k^\uparrow = \int_0^\infty F_{\bar{\nu}0} \tau_{\bar{\nu}}^*(z_0, z_k) d\bar{\nu} + \int_0^\infty \int_{\tau_{\bar{\nu}}^*(z_0, z_k)}^1 \pi J_{\bar{\nu}}(z) d\tau_{\bar{\nu}}^*(z, z_k) d\bar{\nu} \quad (4.23)$$

$$\Psi_k = \sum_j C_{kj} J_{\nu j} + \Psi_{Sk} \quad (5.42)$$

ある高度 k での加熱率 Ψ_k は、赤外放射による加熱率 Ψ_{IRk} と太陽放射による加熱率 Ψ_{Sk} の和である。

$$\Psi_k = \Psi_{IRk} + \Psi_{Sk} \quad (A.1)$$

問題 4.18 で導出したように、LTE が成り立つ大気の高高度 z_k における赤外放射フラックスは放射伝達方程式 (4.24) を積分し、 $I_{\bar{\nu}0} = J_{\bar{\nu}}(z_0)$ とすると導出できる。

$$F^\uparrow = \int_{band} \pi J_{\bar{\nu}}(z_k) d\bar{\nu} - \int_{band} \int_0^{z_k} \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \tau_{\bar{\nu}}^*(z, z_k) dz d\bar{\nu} \quad (A.2)$$

$$F^\downarrow = \int_{band} \pi J_{\bar{\nu}}(z_k) d\bar{\nu} + \int_{band} \int_{z_k}^\infty \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \tau_{\bar{\nu}}^*(z, z_k) dz d\bar{\nu} \quad (A.3)$$

これを、加熱率 (2.4) に代入すると、

$$\rho c_p \Psi_{IRk} = \frac{d}{dz_k} (F^\downarrow - F^\uparrow) = \frac{d}{dz_k} \left[\int_{band} \int_0^\infty \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \tau_{\bar{\nu}}^*(z, z_k) dz d\bar{\nu} \right] \quad (A.4)$$

となる。ここで J_ν, τ_ν^* は吸収帯内では大きく変化しないとすると、

$$\rho c_p \Psi_{IRk} = \frac{d}{dz_k} \left[\int_0^\infty \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \tau_{\bar{\nu}}^*(z, z_k) dz \right] \times \Delta\bar{\nu} \quad (A.5)$$

とかける。ただし $\Delta\bar{\nu}$ は吸収帯幅である⁴⁷。また、微小変化量 Δz を用いると高度積分は

$$\int_0^\infty \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \tau_{\bar{\nu}}^*(z, z_k) dz = \sum_j \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \Big|_{z=z_j} \tau_{\bar{\nu}}^*(z_j, z_k) \Delta z \quad (A.6)$$

となることから、これを (A.5) に代入して

$$\rho c_p \Psi_{IRk} = \sum_j \frac{d\pi J_{\bar{\nu}}(z)}{dz} \Big|_{z=z_j} \frac{d\tau_{\bar{\nu}}^*(z_j, z_k)}{dz_k} \Delta z \Delta\bar{\nu} \quad (A.7)$$

⁴⁷ $\tau_{\bar{\nu}}^*$ に対してこの近似は多少強引と思われる。今回は計算式を簡単に示すためにこのような近似を行った。真面目に解く場合はこの近似を行わないでください...

となる. ここに z 微分, z_k 微分に対してそれぞれ差分法を用い, $J_{\tilde{\nu}}(z_j)$ でまとめると

$$\rho c_p \Psi_{IRk} = \sum_j \pi \frac{J_{\tilde{\nu}}(z_{j+1}) - J_{\tilde{\nu}}(z_{j-1})}{2\Delta z} \frac{\tau_{\tilde{\nu}}^*(z_j, z_{k+1}) - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_j, z_{k-1})}{2\Delta z} \Delta z \Delta \tilde{\nu} \quad (\text{A.8})$$

$$= \sum_j \pi J_{\tilde{\nu}}(z_j) \{ \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j-1}, z_{k+1}) - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j-1}, z_{k-1}) \\ - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j+1}, z_{k+1}) + \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j+1}, z_{k-1}) \} \frac{\Delta \tilde{\nu}}{4\Delta z} \quad (\text{A.9})$$

となる⁴⁸. よって, 赤外放射による加熱率は,

$$\Psi_{IRk} = \sum_j \frac{\pi}{\rho c_p} \frac{\Delta \tilde{\nu}}{4\Delta z} \{ \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j-1}, z_{k+1}) - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j-1}, z_{k-1}) \\ - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j+1}, z_{k+1}) + \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j+1}, z_{k-1}) \} J_{\tilde{\nu}}(z_j) \quad (\text{A.10})$$

となる. これを (A.1) へ代入すると,

$$\Psi_k = \sum_j \frac{\pi}{\rho c_p} \frac{\Delta \tilde{\nu}}{4\Delta z} \{ \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j-1}, z_{k+1}) - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j-1}, z_{k-1}) \\ - \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j+1}, z_{k+1}) + \tau_{\tilde{\nu}}^*(z_{j+1}, z_{k-1}) \} J_{\tilde{\nu}}(z_j) + \Psi_{Sk} \quad (\text{A.11})$$

$$= \sum_j C_{kj} J_{\nu j} + \Psi_{Sk} \quad (\text{A.12})$$

となって加熱率が導出された.

⁴⁸境界にごまかしが入っている. 例えば大気下端を z_1 と仮定すると, $\frac{dJ_{\tilde{\nu}}(z)}{dz}|_{z=z_1}$ を求めるために $J_{\tilde{\nu}}(z_0)$ という定義していない値が必要となってしまう. また, 二段目の $J_{\tilde{\nu}}(z_j)$ の積でまとめる時にも一段目で存在しなかった項を登場させているし...