

# NO<sub>2</sub> 発光雲による中性 O 原子密度の観測計画\*

松 岡 猛\*\*・中 村 純 二\*\*

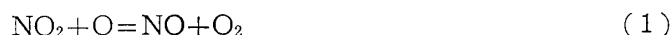
## 1. 緒 論

ロケットによる上空の酸素原子密度を実験的に求める方法としては、現在まで二つの方法が行なわれている。

第1の質量分析器による方法では、中性大気をイオン化して、その存在比を求めている。酸素原子の場合は active であるので、イオン化する場所へ酸素原子がくるまでの壁による効果をどのように考慮するか、酸素分子をイオン化する際、解離して原子イオンができてしまうが、その量をどのようにとるかということ、および、酸素原子と分子との相対的な ionization cross section をどの値にするかということが問題となってくる [1][2]。

第2の方法として、NO を放出して、その光の強度より、酸素原子の密度を推定する実験が行なわれた [3][4]。しかし、この実験の解析においては、発光部分の体積が正確に求められないことと、空気、dust による光の散乱、吸収の取り扱いが正確にできないため、発光の絶対光度がはっきりしない。さらに、得られるデータは、 $k \times [O]$  ( $k$ ; 反応係数) であり、 $[O]$  を決めるために反応係数の値を正確に知る必要がある。したがって、これらのパラメータを変えることにより  $[O]$  は大きく変わってしまう。そのため、NO などによる方法は、質量分析器の方法の補助的な実験であり、現在では、あまり行なわれていないようである。

そこで、いま、直接的に、酸素原子密度を求める第3の方法を提出する。まず、放出した物質によりできる雲の半径と、酸素原子密度の関係を考えてみた。この方法では、NO<sub>2</sub> を放出して、



の反応によって出る  $h\nu$  を地上において観測する。この場合 (1) は無発光、(2) で発光するので、(2) の反応が始まる雲の径を測定するだけで以下の計算から  $[O]$  を決めることができる。この際光の強度、反応係数の二つの不確かな要素は除かれる。また逆に  $[O]$  を仮定すれば、雲の広がりの様子に関して、物理的に興味あるもろもろの現象を観測ないし解析することができる。

## 2. NO<sub>2</sub> に関する反応

NO<sub>2</sub> に関係した、大気成分との反応をすべて考慮する必要がある。大気成分としては、

---

\* 宇宙研特別事業費による研究論文

\*\* 東大教養学部

$N_2$ ,  $O_2$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $A$ ,  $He$ ,  $H$  などが考えられる。次に一応その反応を列挙してみた[5]。

ただし、以下の反応式の次の列の値は反応係数 ( $cm^3sec^{-1}$ ) であり、右端は、温度である。また ( $\nu$ ) は vibrational excitation (\*) は electronic excitation を示す。

(イ)  $NO_2$  の関与する反応

(反応式)	反応係数 ( $cm^3/sec$ )	温度 ( $^{\circ}K$ )
① $NO_2+H=NO+OH^{(\nu)}$	$4.8 \times 10^{-11}$	$298^{\circ}K$
	$1.2 \times 10^{-9} \exp(-1930/RT)$	$298-633^{\circ}K$
② $NO_2+O=NO+O_2^{(\nu)}$	$7.0 \times 10^{-12}$	$300^{\circ}K$
	$2.5 \times 10^{-12}$	$298^{\circ}K$
	$3.2 \times 10^{-11} \exp(-1060/RT)$	$278-374^{\circ}K$
③ $NO_2+N=N_2O+O$	$7.9 \times 10^{-12}$	$300^{\circ}K$
$NO+NO^{(\nu)}$	$6.1 \times 10^{-12}$	
$O_2+N_2^{(\nu)}$	$1.8 \times 10^{-12}$	
$N_2+2O$	$2.4 \times 10^{-12}$	
④ $NO_2+NO_2=2NO+O_2$	$3.5 \times 10^{-11} \exp(-28360/RT)$	$375-2300^{\circ}K$
⑤ $NO_2+NO_2=NO+NO_3$	$3.5 \times 10^{-11} \exp(-24329/RT)$	$293-303^{\circ}K$

(ロ)  $NO$  の関与する反応

⑥ $NO+O=N+O_2$	$6 \times 10^{-12} \exp(-39500/RT)$	$1500-1700^{\circ}K$
⑦ $NO+N=O+N_2^{(\nu)}$	$2.2 \times 10^{-11}$	$298^{\circ}K$
	$1.7 \times 10^{-11}$	$300^{\circ}K$
⑧ $NO+NO=O+N_2O$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(-62030/RT)$	$1200-1800^{\circ}K$
⑨ $NO+NO=N+NO_2$	$1.5 \times 10^{-14} T^{1/2} \exp(-77886/RT)$	$300^{\circ}K \sim$
⑩ $NO+NO=N_2+O_2$	$0.79 T^{-5/2} \exp(-85800/RT)$	$1400-4300^{\circ}K$
⑪ $NO+O_3=O_2+NO_2^{(\nu)}$	$2.1 \times 10^{-14}$	$298^{\circ}K$
	$5 \times 10^{-14}$	$302^{\circ}K$
⑫ $NO+O=NO_2+h\nu$	$10^{-15[6]}$ (実験室)	
	$6.4 \times 10^{-17[7]}$ (実験室)	
	$2 \times 10^{-15[3]}$ (上空)	
	$10^{-12[3]}$ (上空)	
	$2.5 \times 10^{-17[8]}$ (実験室)	

(ハ) 3体反応

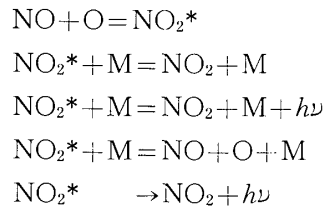
⑬ $NO+O+M^*=NO_2+M$	$10^{-32}$	$300^{\circ}K$
⑭ $NO_2+O+N_2=NO_3+N_2^*$	$4.2 \times 10^{-31}$	$300^{\circ}K$
⑮ $2NO+O_2=2NO_2$	$4.2 \times 10^{-38}$	$296^{\circ}K$
	$5.0 \times 10^{-38}$	$299^{\circ}K$

これらの反応のうち問題となるのは、反応係数から考えると、①②③⑦⑪⑫である。そのうち、 $N$ ,  $H$ ,  $O_3$  の存在量は小であるので、それらが関与する反応はのける。(⑦)の反応が

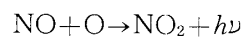
無視できるためには  $[O] > 10^5 [N]$  でなければならないが、この条件は、高度 110 km 付近では十分満たされていると考えられる [3][4].)

反応としては、②と⑩が主反応となる。そして、 $k_2 \gg k_{12}$  の条件が成立している。

正確には、⑩の反応は、



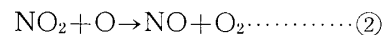
の反応のうち、 $h\nu$  を放出する部分をまとめ



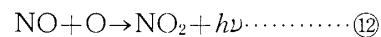
と表わしてある。

$k_{12}$  の値は、実験室では  $10^{-15} \sim 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{sec}$  と求められているが [7][8] 高度 100 km の上空においては、 $10^{-12} \sim 10^{-15}$  という結果がある [3]. しかし、これは、あまり、正確なデータとは言えない。そこで以下の計算では、写真撮影の可能性を検討する際、光の量を実際より多く見積らないために、 $k = 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{sec}$  を採用する。

よって、 $\text{NO}_2$  を放出すると、まず周囲の O と反応して、



となる。その後 NO は更に O と反応して、



となる。

実験室で、これらの反応により、出る光のスペクトルをとった結果を図 1 (a) (b) に示す。この実験は、discharge により、 $\text{O}_2$  を O に一部解離させ、そこへ、 $\text{NO}_2$  あるいは NO を入れ反応させた。 $\text{NO}_2$  と O との反応 (②, ⑩) によるスペクトルと、NO を直接 O と反応させた (②) 場合のスペクトルは、ほぼ同じであることがわかる。ただし、6500 Å 以上で intensity が下がっているのは、Photo Multiplier tube として 9558 B を使っているためである。実際には 4000 Å ~ 14000 Å の光が出ている [7].

$\text{NO}_2$  を放出した場合、 $[\text{NO}_2]$  は最初  $[O]$  よりはるかに大であるので、雲があるひろがりを持つまでは  $[O]$  は②の反応ですべて消費されてしまい⑩の反応は起こらない。ある程度広がり、 $[\text{NO}_2] \sim [O]$  となった所から先で⑩の反応が起こりはじめ発光が認められる。

### 3. 放出人工雲の広がり方

考える高度を、108 km, 115 km, ととる。108 km の温度は 253°K, 115 km では 302°K (CIRA 1965) である。108 km, 115 km では、turbulence がなく [3][4][9][10][11], モデルを組み立てるのに都合がよい。

115 km での mean free path は、空気の場合、約 1.5 m である。一般に密度変化が、1.5 m の範囲で、ほとんどない場合には、拡散の式が使える。それゆえ、 $\text{NO}_2$  を放出した

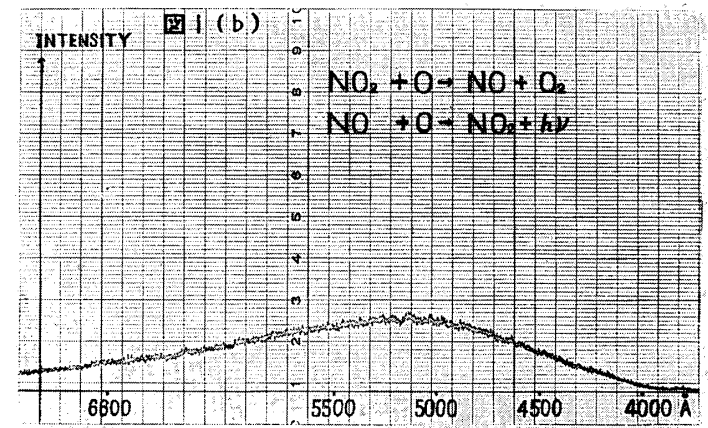
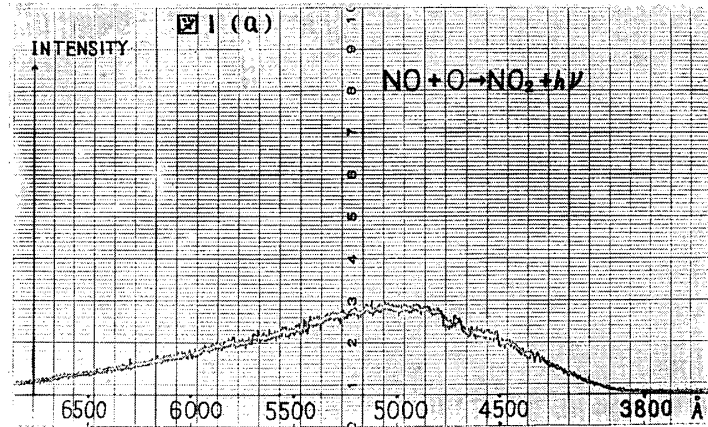


図 1 NO<sub>2</sub>, NO と O との実験室内におけるスペクトル  
a) NO+O      b) NO<sub>2</sub>+O

後ある程度広がってからは、拡散の式が使える。放出直後も、NO<sub>2</sub> 自身の密度が高く mean free path は非常に短くなるので、近似的に、最初から拡散の式を適用してみた。

他の論文では、放出後、圧力平衡になるまで瞬間的に広がり、その範囲内では密度均一であるとし、その後、拡散が起るとして、取り扱っている [12][13]。しかし、拡散の式を最初から適用した場合でも、初期の広がりには要する時間が多少長くなるだけで、その後の広がり方の様子は、ほとんど同じである。

実際には、液体の NO<sub>2</sub> が気化する場合と、断熱的に広がる場合の温度降下があり、逆に、放出時に NO<sub>2</sub> の温度は高く (600°K) また、NO<sub>2</sub> と O との反応による発熱もある。しかし以上の温度効果が現われるのは放出直後の数秒間に限られ、すぐ周囲の大気と熱平衡に達すると考えられるので、以下では、NO<sub>2</sub> の温度は、周囲の温度と同じ、一定値を持つと考え、温度効果を考えないことにする。また、重力の効果も除いた。このように近似しても広がり様子は、実際と、そう大きくは変わらないと考えられる。

NO<sub>2</sub> の数密度を  $n(r, t)$  とおく。ただし  $t$  を時刻,  $r$  を中心からの距離とする。以上

の条件から、NO<sub>2</sub> の流れ、 $n\mathbf{v}=\mathbf{j}$  は

$$\mathbf{j}=-D\text{grad}n(r,t) \quad (3)$$

と表わせる。ここで  $D$  (拡散係数) は、const ではなく、密度に依存するが、以下では一定と仮定する。

すると、連続の式

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t}+\text{div}\mathbf{j}=0$$

と、(3) 式をまとめて、次の式が出てくる。

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t}=D\Delta n(r,t) \quad (4)$$

(4) 式の解は、初期条件として、 $t=0$ ,  $r=0$  に質量  $M$  があつた場合を与えると、

$$n(r,t)=\frac{M}{8(\pi Dt)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

となる。

以下では、すべて、放出した物質の密度は (4) 式に従うとして議論を進める。

#### 4. 発光領域

高度 115 km の場合、NO<sub>2</sub> の空気中への拡散係数として、 $D=3.6\times 10^6\text{cm}^2/\text{sec}$  を使う。この値は、Chapman & Cauling の式より計算した値である。拡散係数の違いは、 $t_m$  に影響するだけで、 $r_m$  には影響しないので、大体の値を与えておけばよいことになる。この場合の、拡散速度は  $3.8\times 10^3\text{cm}/\text{sec}$  である。NO<sub>2</sub>+O→NO+O<sub>2</sub> の反応速度を考えると、 $[O]=[NO_2]=1.2\times 10^{11}\text{cm}^{-3}$  で、 $k_2=7\times 10^{-12}$  を与えると、約 1 sec で反応が終る。すると、この反応の起る範囲の幅としては、38 m 程度と考えられるが、雲の中心部へむかうにしたがって、密度は大になるので、反応はさらに速くなる。それゆえ、反応の起る範囲の幅は、38 m より小となる。一方 108 km の場合は、 $k_2$  として、(1) ②の式の exp の関係が 250°K まで拡張できると考えると、反応領域の幅は、21 m 程度と計算される。115 km においては、 $[NO_2]=[O]$  となる半径は、時間的に多少変化するが、最大となる時刻において、約 400 m もあるので、全体から見れば、この反応の範囲の幅をせまいと考え、あらい近似であるが、NO<sub>2</sub>+O→NO+O<sub>2</sub> の反応は、 $[NO_2]=[O]$  の境界上ですべて起って、それより内部へは、酸素原子は入らないとする。この境界の移動速度は、初期を除けば、拡散速度より十分小である。この場合、NO<sub>2</sub> と O の供給は十分である。

NO<sub>2</sub> と O の反応により生成された NO と酸素原子との反応は、反応速度が小のため、NO<sub>2</sub> のない領域、つまり、 $[NO_2]=[O]$  の境界より外側で起ることになる。反応速度が  $10^{-16}\text{cm}^3/\text{sec}$  であるので、この反応により消費される酸素原子の量は非常に少ない。そこでこの領域 (NO と O の反応の起る) では、酸素原子密度は一定で、自然のままであるとす。この様子を図式化すると図 2 のようになる。

また、 $[NO_2]=[O]$  の境界の移り変りを図 3 に示す。正確には、生成された NO と O<sub>2</sub> が、NO<sub>2</sub> と O の密度に及ぼす影響を考えなくてはならない。

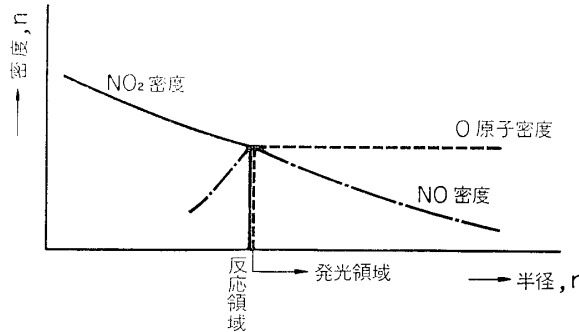
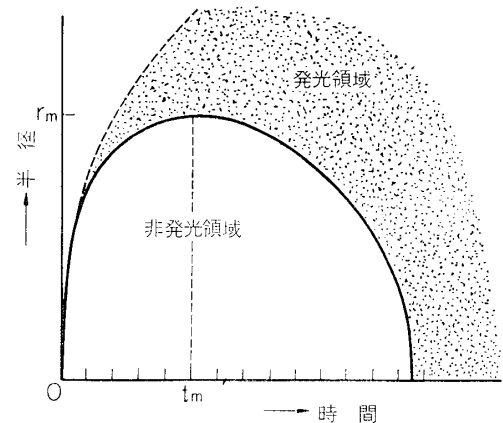
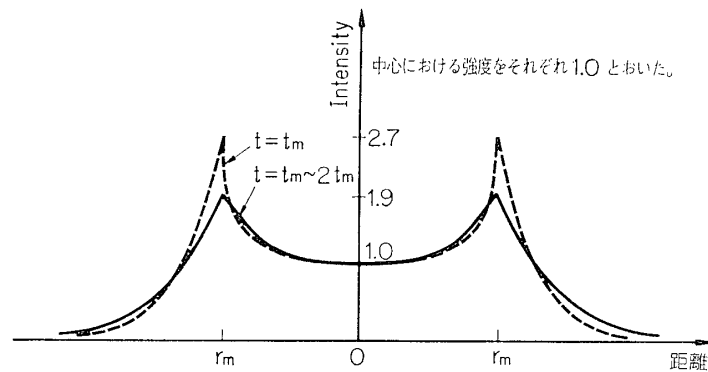
図 2 NO<sub>2</sub> 人工雲の発光領域図 3  $[\text{NO}_2] = [\text{O}]$  の境界の時間的变化

図 4 光の強度分布 (1)

$t = t_m$  (点線) および  $t = t_m \sim 2 t_m$  (実線) の強度分布

以上の反応によって起る現象を地上から観測すると、どうなるかを考える。球の外部のみが発光している状態を無限遠より見た場合の光の強度分布を調べればよいわけである。

光の強度は、 $k \times [\text{NO}] \times [\text{O}]$  に比例する。  $k = 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{sec}$  で、 $[\text{O}]$  は一定という仮定であったから、結局、 $[\text{NO}]$  に比例することになる。 $[\text{NO}]$  の分布としては、拡散係数が近似的に  $\text{NO}_2$  と等しいとおいて、 $\text{NO}_2$  が反応なしで広がった場合の  $[\text{NO}_2] = [\text{O}]$  の境界外での密度に等しいとおいて計算した。

図 4 は、 $t = t_m$  (半径  $r$  が最大値  $r_m$  をとる時刻) における強度分布である。実際、写真にとる場合は、有限の露出時間を必要とする。それを考慮に入れた結果も重ねて書いてある。

### 5. 実際の条件を入れた場合

具体的に数値を入れて、実験の可能性を検討してみる。 $M$  (放出質量) として、50 mol, 100 mol, 200 mol, の場合を考えた。

その結果は表 1 および表 2 である。ただし、 $D$  (拡散係数) としては  $1.1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$  (108 km),  $3.6 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$  (115 km) を、酸素原子密度としては、 $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (108 km),

表1 115 km

mol	NO <sub>2</sub> 重量 (kg)	$r_{\max}$ (m)	$t_{\max}$ (sec)	Photon $I(0t_m)$ Photon/cm <sup>2</sup> column sec
50	2.3	265	31	$2.2 \times 10^{10}$
100	4.6	330	48	$2.8 \times 10^{10}$
200	9.2	420	78	$3.5 \times 10^{10}$

表2 108 km

mol	NO <sub>2</sub> 重量 (kg)	$r_{\max}$ (m)	$t_{\max}$ (sec)	Photon 数 $I(0t_m)$ Photon/cm <sup>2</sup> column sec
50	2.3	240	65	$8.1 \times 10^{10}$
100	4.6	300	103	$1.0 \times 10^{11}$
200	9.2	380	162	$1.28 \times 10^{11}$

$1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  (115 km) を, 反応係数としては,  $k_{12} = 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{sec}^{-1}$  を使った.

photon 数は視線方向の積分より求める. つまり,

$$\text{photon 数 } I(r, t) \text{ photon/cm}^2 \text{ column sec} = \int k[\text{NO}][\text{O}] dl$$

その際, [O] は, 一定と考えて計算した. photon 数  $I(r, t)$  は, 見かけ上の円の中心からの距離  $r$  と, 時刻  $t$  の関数であるが, 表では, 時刻  $t_m$  における中心での値を与えた.

現在の  $F 3.5$ ,  $f 200 \text{ mm}$  のカメラの性能では, 表1の値 ( $10^{10} \text{ photon/cm}^2 \text{ column sec}$ ) では観測不可能と思われる. 表2の値 ( $10^{11} \text{ photon/cm}^2 \text{ column sec}$ ) で観測可能となる. ただし,  $k$  として  $10^{-16} \text{ cm}^3/\text{sec}$  を使っているので, 他のロケット実験 [3][4] での推定が正しく, 反応係数が, 一けたあるいはそれ以上大であれば, 表1の高度, 放出量でも十分観測可能である. また明るい  $F 1.0$  のレンズを使用する場合は photon 数  $10^{10} \text{ photon/cm}^2 \text{ column sec}$  でも観測可能になると考えられる.

実験の条件としては, できるだけ多くの NO<sub>2</sub> を瞬間的に放出できれば,  $t_m$  が大になり露出に十分時間がとれることと,  $r_m$  の値が大きくなることと, photon 数が増える点で有利である. 高度としては turbulence がないこと, 酸素原子密度が大であることから, 108 km が最適である. 酸素原子密度が大であると, 境界がはっきりすることと, photon 数が増える点で望ましいわけである. 図5には具体的な数値を入れた場合の光の強度の様子を示す.

この図からわかるように放出後数分にわたって観測可能であるので, 雲の中心位置の移動から上層の風向風速を求めることもできる.

## 6. 放出方法

NO<sub>2</sub> を実際にロケットから放出する方法を考察してみる.

NO<sub>2</sub> の性質は次のようである. 融点  $-9.3^\circ\text{C}$  沸点  $21.3^\circ\text{C}$  比重 1.49 (液体) 1.896 (固体) 蒸発熱  $8.6 \text{ kcal/mol}$  蒸気圧  $1 \text{ atm}/21^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ atm}/59.8^\circ\text{C}$ ,  $20 \text{ atm}/100.3^\circ\text{C}$ , これでわかる

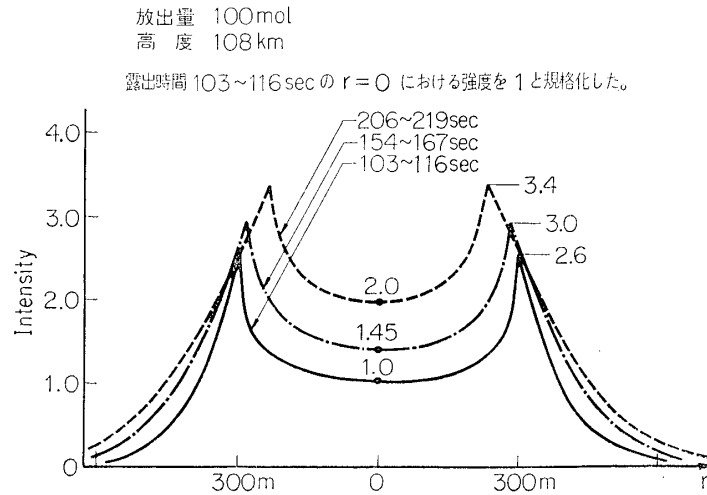
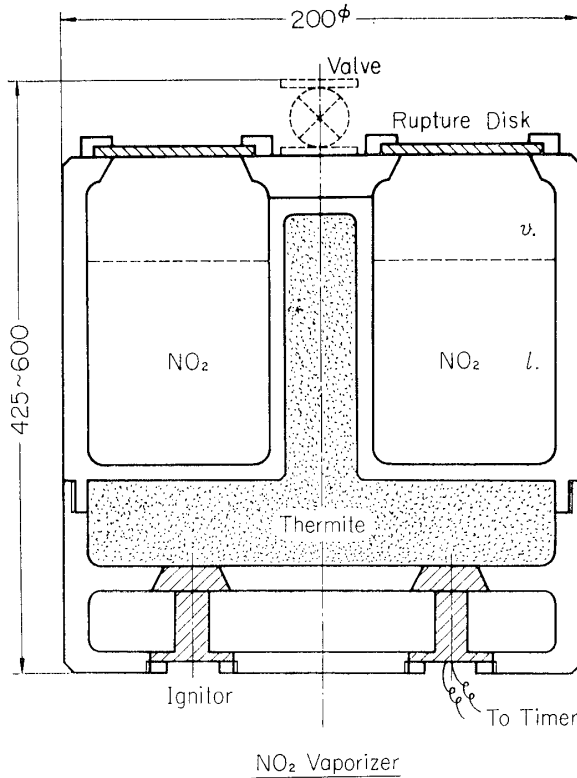


図 5 光の強度分布 (2)

放出量  $\text{NO}_2$  100 mol 高度 108 km において  $\text{NO}_2$  発光雲を作り地上から間欠的に 13 秒露光の写真撮影を行なう場合の強度分布



NO<sub>2</sub> Vaporizer  
図 6 NO<sub>2</sub> 弾の構造

とおり、常温で液体の状態である。そこで、高空へ持っていった時点で、テルミットを燃焼させ、加熱することにより気化させ、その圧力で噴出させる方法をとることにする。構造は、図6のようになる。NO<sub>2</sub> は 2/3 ほど入れ、空隙 (NO<sub>2</sub> ガスが入っている。) を 1/3 ほど作っておく。上空でテルミットを燃焼させることにより、NO<sub>2</sub> を加熱すると、140°C になったとき NO<sub>2</sub> の蒸気圧は約 50 気圧に達し、上方に設けられたラプチャー弁を吹き破って数秒の間に蒸散する。

しかし、この場合 NO<sub>2</sub> 発光雲はどうしてもロケットの進行方向に沿って数 km の長さにもびるので、図5に示したような観測は、特に恵まれた観測点からしか望めない。また測定精度も多少悪くなることが予想される。

計算の仮定に使った点状噴出の条件が満たされて、地上の数個所の観測点から  $r_m$  の値を十分な精度で測定できるためには、上空でロケットの速度が、ほぼ零になるホバリングロケットを使うか、または、NO<sub>2</sub> を爆散させるのが望ましい。



NO<sub>2</sub> 50 mol, 100 mol, 200 mol をそれぞれ打ち上げる場合の payload の大体の大きさは、内圧 50 気圧に耐えるとして、ほぼ次のようになる。

	全重量	径	長さ	相当ロケット
50 mol	20 kg	150 mm	400 mm	K-8L
100 mol	40 kg	200 mm	400 mm	K-8
200 mol	55 kg	200 mm	600 mm	K-8

## 7. 結 論

以上 NO<sub>2</sub> 放出法によって酸素原子密度の測定が可能であることを示した。

最初の実験としては、高度 108 km に、200 mol の NO<sub>2</sub> を放出するのが最適である。

この実験の特徴は、2 段階の反応を利用しているため、反応係数、光の絶対強度を知る必要がないこと。発光範囲を写真に撮影するだけで中性の酸素原子密度を直接測定できる点にある。

以上の取り扱いは、発光の様子を調べるための最も簡単な扱いであって、今後、より正確に酸素原子密度の値を求めるためには、更に雲の広がり方、特に初期の広がり方を正確に扱う必要がある。すなわち

圧力平衡になるまで雲は瞬間的に広がり、その初期条件で拡散が起るとした取り扱いの方が望ましい。ただし温度の効果は、あまり影響がないと思われる。

また、NO<sub>2</sub> を点状に噴出する方式も地上実験その他で検討する必要があると考えられる。

1969年12月20日

## 参 考 文 献

- [1] D. Krankowsky, W. T. Kasprzak and A. O. Nier: Mass spectrometric studies of the composition of the lower thermosphere during summer 1967. *J. Geophys. Res.*, **73** 7291 (1968)
- [2] W. T. Kasprzak, D. Krankowsky and A. O. Nier: A study of day-night variation in the neutral composition of the lower thermosphere. *J. Geophys. Res.*, **73** 6765 (1968)
- [3] D. Golomb, N. W. Rosenberg, C. Aharonian, J. A. F. Hill and H. L. Alden: Oxygen atom determination in the upper atmosphere by chemiluminescence of nitric oxide. *J. Geophys. Res.*, **70** 1155 (1965)
- [4] G. B. Spindler: Observations on the release of nitric oxide in the E-region. *Planet. Space Sci.*, **14** 53 (1966)
- [5] K. Schofield: An evaluation of kinetic rate data for reactions of neutrals of atmospheric interest. *Planet. Space Sci.*, **15** 643 (1967)
- [6] J. Pressman, L. M. Aschenbrand, F. F. Marmo, A. Jursa and M. Zelikoff: Synthetic atmospheric chemiluminescence caused by the release of NO at 106 km. *J. Chem. Phys.*, **25** 187 (1956)
- [7] A. Fontijn, C. B. Meyer and H. I. Schiff: Absolute quantum yield measurement of the NO-O reaction and its use as a standard for chemiluminescent reactions. *J. Chem. Phys.*, **40** 64 (1964)

- [ 8 ] F. Kaufman: The air afterglow and its use in the study of some reactions of atomic oxygen. Proc. Roy. Soc. **A**, **247** 123 (1958)
- [ 9 ] H. D. Edwards, C. G. Justus and D. G. Kurts: Evening twilight winds from 68 to 140 kilometers for May 21, 1963. J. Geophys. Res., **68** 6062 (1963)
- [10] J. E. Blamont and C. de Jager: Upper atmospheric turbulence determined by means of rockets. J. Geophys. Res., **67** 3113 (1962)
- [11] J. Nakamura and H. Kimura: Ionospheric wind and diffusion detected by the sodium cloud method. 11th COSPAR Proc., 130 (1969)
- [12] N. W. Rosenberg: Chemical releases at high altitudes. Science **152** 1017 (1966)
- [13] J. E. Blamont: Turbulence determined by means of rockets. Planet. Space Sci., **10** 89 (1963)