

SMILES 観測結果から導かれた、 $\text{ClO} + \text{HO} \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}$ の反応速度について

2

2

鈴木 陸, 眞子直弘 (ISAS, 千葉大環境リモートセンシング研究センター),
光田千紘 (富士通 FIP), 高橋けんし, 塩谷雅人 (京大生存圏研)

1. 初めに

無機塩素化学種 (HCl , ClO , HOCl , ClONO_2 , Cl 等) は成層圏化学において重要であることは良く知られている。しかし、 HCl の存在量、無機塩素化学種の総量、 $[\text{HCl 以外}]/[\text{HCl}]$, $[\text{ClO}]/[\text{HOCl}]$ などが十分な精度では決定できておらず。成層圏無機塩素系化学種の化学は未だ半定量的の議論の段階に留まっていると言える。これは十分な精度の衛星観測が実現できず、またモデル計算の基礎となる化学反応速度が低温において $\pm 50\%$ 程度の不確定さを持つためである (Fig. 1)。

ISS/JEM/SMILES は 4K 冷却された検出系を持ち、 HCl , ClO , HO_2 , HOCl などの重要な化学種を、既存の大気球あるいは衛星観測に比較して非常に精密に (小さい理論推定誤差) 測定可能である。 HOCl は、これまで衛星観測が困難であり、大気球実験⁽¹⁾ (FIRS-2, Mk IV) や EBVISAT 衛星搭載の MIPAS の結果⁽²⁾ が報告されているのみである。(Aura/MLS 及び Odin/SMR は HOCl を測定しデータが公開されているが論文としての成果公表はない。)

HOCl に関しては、 $\text{ClO} + \text{HO}_2$ による生成反応 (R1) について近年議論がされている。(F50 等は, JPL2011⁽³⁾ における反応分類番号)



反応(R1)について、Kovalenko ら⁽⁴⁾ は Mk IV および FIRS-2 を用いた大気球実験とモデル計算から、JPL2006 とは異なる Stimpfle の値⁽⁵⁾ がより適切であると報告した。von Clarman らは、ENVISAT/MIPAS の結果からこれを支持している。⁽⁶⁾ もし、これが正しいとすると下部成層圏での O_3 破壊の見積もりが大きく修正されることになる。⁽⁴⁾

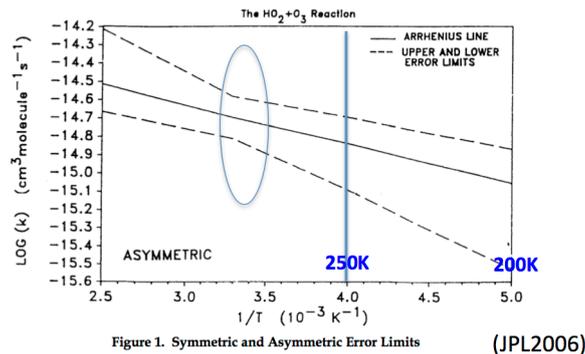


Figure 1. Symmetric and Asymmetric Error Limits

(JPL2006)

Fig. 1 反応速度が成層圏温度領域 200-250K で常温(円内の領域)より大きな誤差を持つ説明図($\text{HO}_2 + \text{O}_3$ の例) (JPL2006)⁽¹⁾。

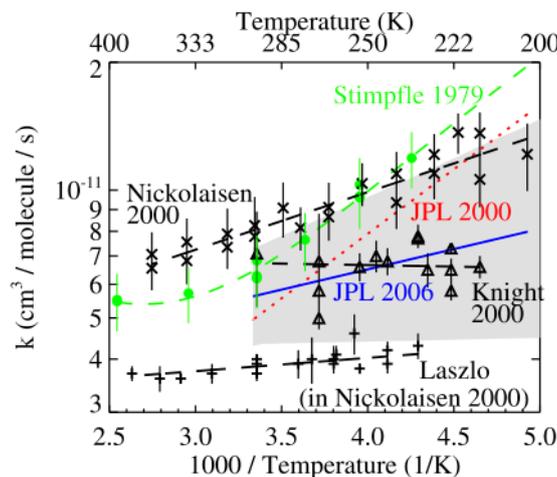


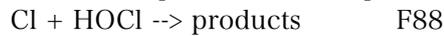
Fig.2 k_1 の各温度での値。JPL2006(青)は、Stimpfle(緑)より成層圏の温度領域で遅い (Kovalenko et al. 2007 より)。

HOCl の生成消滅に着目すると、下部成層圏(高度 30km 以下)では、反応(R1-R3)が主要であり、定常状態近似から式(1)のような関係が記述できる。⁽²⁾



$$[\text{ClO}] = [\text{HOCl}] \frac{j_3 + k_2 [\text{OH}]}{k_1 [\text{HO}_2]} \quad (1)$$

高度 30km 以上ではその他の反応を無視できない。高度 50km 以下では、反応(R4)は(R2)より一桁速く、それ以外の反応は無視できる。従って高度 20-50km に適用できる定常状態近似での関係式は、式(2)として表現する事が適切である。



$$[\text{ClO}] = [\text{HOCl}] \frac{j_3 + k_2 [\text{OH}] + k_4 [\text{O}]}{k_1 [\text{HO}_2]} \quad (2)$$

SMILES は、[ClO], [HOCl], [HO₂] を測定できる。HOCl の光乖離速度(j_3)は、503 nm より短波長の可視紫外線の flux を多重散乱を考慮した放射伝達計算で求め、それに吸収断面積を掛け合わせることで計算可能である。そのため、 k_2 , k_4 が正確であるとして、[OH], [O] をモデル計算から求めことで、式(2')として、 k_1 を実験的に推定できる。本研究では、広い温度条件下で、 k_1 を 1/T に対してプロットする事で、 k_1 としてどの値が妥当かの評価を試みた。

2. 検討に用いたデータ

[O], [OH] のモデル計算結果としては、GEOS-5 気象解析データを入力として SMILES 観測期間の再現を行った WACCM の計算結果(Specified Dynamics WACCM)を用いた。これまで我々は、可視紫外の flux としては、O₃ などの大気鉛直分布を与え MODTRAN 5.0 により計算してきた。しかし MODTRAN に内蔵されている最も高精度な disort 16 stream アルゴリズムで計算された flux 量から求めた j_3 は、SD-WACCM から得られる結果 j_3 と、SMILES 観測期間中の様々な大気状態において、1%以内で一致した。MODTRAN を用いての j_3 計算には、SMILES 全期間の計算に PC 1 台を使用した場合、1 年程度の計算時間が必要であり、本研究では SD-WACCM が与える j_3 を用いた。

SMILES L2 ver 2.1 では HOCl 処理が改善され、WACCM との比較では高度 35km 近傍で良い一致が得られる。HOCl の line は、輝度温度が 1K 程度と非常に弱いだけでなく、非常に強い O₃ の line のすそ野に位置し、相対的に HOCl より強い O₃v_{1,3} ホットバンド(~10K)及び O₃ 同位体(O¹⁸OO, ~4K)に挟まれており、導出の難易度が高い(Fig. 3)。Ver. 2.1 では、高度 35km 以外の高度においても、より妥当と考えられる SD-WACCM 再現計算値により近い値が得られた(Fig. 4)。

ClO, HO₂ は、SMILES は 4K 冷却でありこれまで最良とされていた Aura/MLS を大きく上回る精度が得られる。しかし、多数データの平均を行うと、SMILES と MLS は比較的良い一致を示す(Fig. 5)。ClO, HO₂ は高度 30-50km では、SMILES は SD-WACCM モデル計算と非常に良い一致を示した。

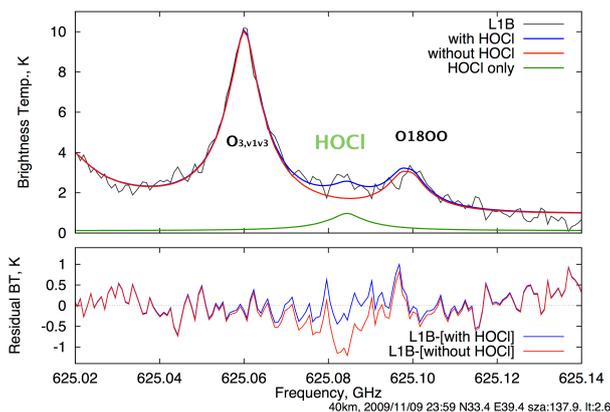


Fig. 3 SMILES Band A における HOCl 観測 (スペクトル残差が小さい夜間の例, 高度 40km)

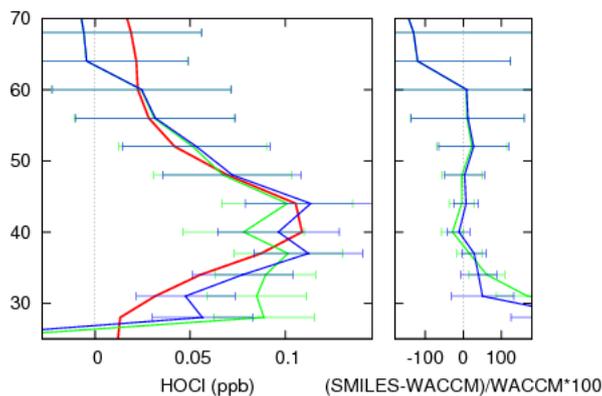


Fig. 4 SMILES ver 2.1 での HOCl 平均鉛直分布(緑)

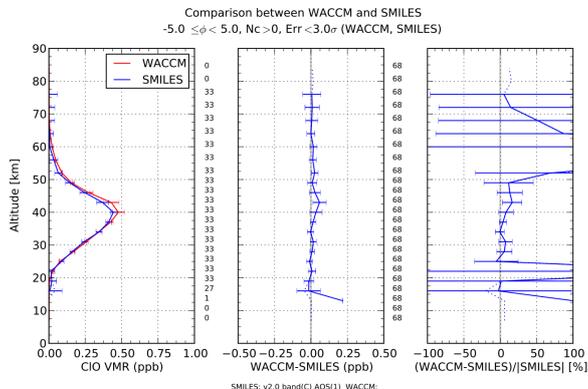


Fig. 5 SMILES, Aura/MLS CIO の赤道域での鉛直分布, 平均値左, 絶対差中央, 層大差右.

3. 結果

式(2)を変形すると, k_1 を計算することができる.

$$k_1 = \frac{[\text{HOCl}](j_3 + k_2[\text{OH}] + k_4[\text{O}])}{[\text{ClO}][\text{HO}_2]} \quad (3)$$

SMILES の HOCl, ClO, HO₂ の値が最新の JPL 値を用いた SD-WACCM の結果に近い事は, JPL2006 ないし 2011 が実際の大气を良く表現していることを強く支持している.

式(3)に, SMILES により観測された, HOCl, ClO, HO₂ 値を代入し, SD-WACCM, により, OH, O の値, k_2 , k_3 に JPL2011 を用いた結果は, JPL2011 に近い. しかし, データの分散など, SMILES HOCl 値の信頼性から今後もう少し研究を行う必要がある.

References

- 1) D. G. Johnson, W.A. Traub, K.V. Chance, and K.W. Jucks, Estimating the abundance of ClO from simultaneous remote sensing measurements of HO₂, OH, and HOCl
- 2) R. Sander et al., "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15", JPL Publication 06-2 (2006).
- 3) L. Kovalenko, et al., "Observed and modeled HOCl profiles in the midlatitude stratosphere: Implication for ozone loss", *GRL*, **34**, L19801, doi:10.1029/2007GL031100 (2007).
- 4) R. M. Stimpfle, et al., "Temperature dependence of reaction of ClO and HO₂ radicals", *JCP*, **71** (12): 5183–5190 (1979).
- 5) T. von Clarmann, et al., "HOCl chemistry in the Antarctic Stratospheric Vortex 2002, as observed with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS)"