

Anmerkungen zur Sauerstoff–Chemie in der Atmosphäre

1. Stratosphärisches Ozon

Grundlage

Reaktion	Formel	Reaktionsrate	
		Symbol	Zahlenwert
Photo–Dissoziation	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	$J_{(O_2,H)}$? s ⁻¹
Dreierstoß–Rekombination	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$\gamma_{(O O)}$	$3 \times 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
Dreierstoß–Anlagerung	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$\gamma_{(O O_2)}$	$6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$
Rekombination	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$\alpha_{(O O_3)}$	$8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Photo–Dissoziation	$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$	$J_{(O_3)}$? s ⁻¹

Für die Photo–Dissoziation des O_2 ist das Herzberg–Kontinuum verantwortlich (Grenzwellenlänge $\lambda_g = 242 \text{ nm}$, entsprechend $5,1 \text{ eV}$, Absorptionsquerschnitte zwischen etwa 10^{-24} und 10^{-23} cm^2), die Photo–Dissoziation des O_3 erfolgt hauptsächlich in den Hartley–Banden und –Kontinuum (Grenzwellenlänge etwa $\lambda_g = 327 \text{ nm}$, sehr große Absorptionsquerschnitte mit Maximum $q_m \doteq 1,1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ bei $\lambda \doteq 255 \text{ nm}$

Die Photolyseraten $J_{(O_2,H)}$ und $J_{(O_3)}$ hängen von den stark wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitten und von der Strahlungsintensität in der Bezugshöhe ab (siehe Kapitel Absorption).

Die Reaktionsraten sind Richtwerte für eine Temperatur von 300 K . $\alpha_{(O O_3)}$ ist sehr stark temperaturabhängig: Nach Chamberlain und Hunten (1987) gilt $\alpha_{(O O_3)} = 8,0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Anmerkungen zu den Photo–Produktionen. Sie können als $q_{(O_2,H)} = J_{(O_2,H)} [O_2]$ bzw. $q_{(O_3)} = J_{(O_3)} [O_3]$ geschrieben werden und ergeben sich nach der Chapman–Theorie als Summen über “monochromatische” Produktionen (siehe Kapitel Absorption).

Da die O_2 –Teilchendichten fast nicht betroffen sind, braucht man für den Chapman–Zyklus nur zwei Bilanzgleichungen, eine für $[O]$ und eine für $[O_3]$.

$$\frac{\partial [O]}{\partial t} = 2 J_{(O_2,H)} [O_2] + J_{(O_3)} [O_3] - \gamma_{(O O)} [O] [O] [M] - \gamma_{(O O_2)} [O] [O_2] [M] - \alpha_{(O O_3)} [O] [O_3] \quad (1)$$

$$\frac{\partial [O_3]}{\partial t} = - J_{(O_3)} [O_3] + \gamma_{(O O_2)} [O] [O_2] [M] - \alpha_{(O O_3)} [O] [O_3] \quad (2)$$

Addieren von (1) und (2) unter Vernachlässigung des (unbedeutenden) Dreierstoßrekombinationsterms gibt

$$\frac{\partial ([O] + [O_3])}{\partial t} = 2 J_{(O_2,H)} [O_2] - 2 \alpha_{(O O_3)} [O] [O_3] \quad (3)$$

(Bilanzgleichung für “ungeraden Sauerstoff” [odd oxygen]).

Nimmt man näherungsweise chemisches Gleichgewicht für atomaren Sauerstoff und für Ozon an, vernachlässigt man also die linke Seite von (3), so folgt $[O][O_3] = (J_{(O_2,H)} / \alpha_{(O O_3)}) [O_2]$.

Aus (1) folgt die Gleichgewichts–Sauerstoff–Teilchendichte

$$[O] = \frac{2 J_{(O_2,H)} [O_2] + J_{(O_3)} [O_3]}{\gamma_{(O O_2)} [M] [O_2] + \alpha_{(O O_3)} [O_3]} \doteq \frac{J_{(O_3)} [O_3]}{\gamma_{(O O_2)} [M] [O_2]} \quad (4)$$

Einsetzen gibt für das chemische Ozon–Gleichgewicht für Tag–Verhältnisse (d.h., vom späten Vormittag bis zum frühen Nachmittag)

$$\left(\frac{[O_3]}{[O_2]} \right)^2 = \frac{J_{(O_2,H)} \gamma_{(O O_2)} [M]}{\alpha_{(O O_3)} J_{(O_3)}} \quad (5)$$

Unter Nacht-Verhältnissen (keine Photo-Produktionen!) verschwindet der atomare Sauerstoff sehr rasch und Ozon wird praktisch nicht mehr abgebaut. Das chemische Gleichgewicht für Ozon ist nur in der oberen Stratosphäre eine brauchbare Näherung: die für die Annäherung ans Gleichgewicht charakteristischen Zeiten wachsen mit sinkender Höhe stark an.

Einsetzen von (4) in (3) gibt für Ozon die Bilanzgleichung

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2 J_{(\text{O}_2, H)}[\text{O}_2] - 2 \frac{J_{(\text{O}_3)}[\text{O}_3]^2}{\gamma_{(\text{O O}_2)}[\text{M}][\text{O}_2]} \quad (6)$$

Sie kann in Näherung leicht gelöst werden, z.B. durch Vorgabe von Treppenkurven für die zeitabhängigen Koeffizienten (das sind praktisch alle, da die Reaktionsraten über ihre Temperaturabhängigkeit einen Tagesgang haben). Für Abschätzungen, z.B. von charakteristischen Zeiten, kann man die Produktionskoeffizienten ("Photolyse-Raten") konstant halten, z.B. Mittelwerte über einen Tag einsetzen. Mit zeitkonstanten Koeffizienten ergibt sich eine Differentialgleichung vom Typ $dx/dt = b(a^2 - x^2)$ mit konstanten a und b , die sofort Trennung der Variablen erlaubt:

$$\frac{dx}{a^2 - x^2} = \frac{1}{2a} \left(\frac{dx}{a+x} - \frac{dx}{a-x} \right) = b dt. \quad \text{Integriert mit Berücksichtigung einer Integrationskonstanten } t_o :$$

$$\frac{1}{2a} \log \left[\frac{a+x}{a-x} \frac{a-x_o}{a+x_o} \right] = b(t - t_o) \quad \text{wobei } x_o = x(t_o). \quad \text{Für } (t \rightarrow \infty) \text{ geht } (x \rightarrow a).$$

Setzt man ein, so wird

$$(t - t_o) = \overline{\left(\frac{\gamma_{(\text{O O}_2)}[\text{M}]}{16 \alpha_{(\text{O O}_3)} J_{(\text{O}_2, H)} J_{(\text{O}_3)}} \right)^{1/2}} \log \left[\frac{[\text{O}_3]_\infty + [\text{O}_3]}{[\text{O}_3]_\infty - [\text{O}_3]} \frac{[\text{O}_3]_\infty - [\text{O}_3]_o}{[\text{O}_3]_\infty + [\text{O}_3]_o} \right]$$

$[\text{O}_3]_o$ ist die Ozon-Teilchendichte zur Zeit t_o , $[\text{O}_3]_\infty$ die Gleichgewichts-Teilchendichte zur Zeit $t \rightarrow \infty$. Diese Lösung erlaubt die Bestimmung einer charakteristischen Zeit für die Annäherung ans chemische Gleichgewicht, z.B. als Zeit t_{char} , die für den Anstieg von $[\text{O}_3] = 0$ auf $[\text{O}_3] = 0,5 [\text{O}_3]_\infty$, oder (was gleichwertig ist) von $0,5 [\text{O}_3]_\infty$ auf $0,8 [\text{O}_3]_\infty$. Es ergibt sich

$$t_{char} = \frac{0,275 [\text{O}_3]_\infty}{J_{(\text{O}_2, H)} [\text{O}_2]} = \frac{0,275}{J_{(\text{O}_2, H)}} \overline{\left(\frac{J_{(\text{O}_2, H)} \gamma_{(\text{O O}_2)}[\text{M}]}{\alpha_{(\text{O O}_3)} J_{(\text{O}_3)}} \right)^{1/2}} = 0,275 \overline{\left(\frac{\gamma_{(\text{O O}_2)}[\text{M}]}{\alpha_{(\text{O O}_3)} J_{(\text{O}_2, H)} J_{(\text{O}_3)}} \right)^{1/2}}$$

Unterhalb von 30 km ergeben sich Wochen, unterhalb von 25 km Jahre für t_{char} . Nur oberhalb von etwa 40 km ist t_{char} klein genug um in ausreichender Näherung chemisches Gleichgewicht annehmen zu dürfen. In den tieferen Bereichen der Stratosphäre ist hingegen zu erwarten, daß die vertikale und horizontale Verteilung des Ozons weitgehend von den dynamischen Verhältnissen (vertikale und horizontale Mischungsvorgänge, Ozon-Verfrachtung) abhängt.

2. Dissoziation des O₂

Reaktion	Formel	Reaktionsrate	
		Symbol	Zahlenwert
Dissoziation	$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$J_{\text{O}_2 S}$? s ⁻¹
Photo-Rekombination	$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + h\nu$	$\alpha_{(\text{O O})}$	cm ³ s ⁻¹
Dreierstoß-Rekombination	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$\gamma_{(\text{O O})}$	$2,8 \times 10^{-24} \exp(710/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$

Absorption im Bereich der Schumann-Runge-Banden (175–195 nm), Dissoziation durch Schumann-Runge-Kontinuum (Grenzwellenlänge: 175 nm [entsprechende Photonenenergie: 7,1 eV]), Absorptionsquerschnitte zwischen etwa 10⁻¹⁸ und 10⁻¹⁷ cm². Die direkte (Photo-)Rekombination spielt wegen der kleinen Reaktionsrate nur in der oberen Thermosphäre eine Rolle, die Dreierstoß-Rekombination nur in der unteren Thermosphäre.

3. Vereinfachte F-Schicht Ionenchemie

Es wird eine Atmosphäre aus atomarem Sauerstoff (O) und molekularem Stickstoff (N₂) angenommen. Beide seien nach ihrem Molekulargewicht im diffusiven Gleichgewicht höhenverteilt. Ferner sei angenommen, daß nur der atomare Sauerstoff ionisiert wird. Ohne Berücksichtigung von Neutralgasreaktionen erhält man die folgenden Reaktionen

Reaktion	Formel	Reaktionsrate	
		Symbol	Zahlenwert
Photo-Produktion	$O + h\nu \rightarrow O^+ + e$	$q = J [O]$	$q_o \doteq 6000 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
Photo-Rekombination	$O^+ + e \rightarrow O + h\nu$	$\alpha_{(O+e)}$	$4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Dreierstoß-Rekombination	$O^+ + e + M \rightarrow O + M$	$\gamma_{(O+e)}$	$< 1 \times 10^{-25} \text{ cm}^6\text{s}^{-1}$
Dissoziative Umladung	$O^+ + N_2 \rightarrow N + NO^+$	$\alpha_{(O+N_2)}$	$1,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Dissoziative Rekombination	$NO^+ + e \rightarrow N^* + O^*$	$\alpha_{(NO+e)}$	$4,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$

Die Reaktionsraten sind Richtwerte für eine Temperatur von 300 K. q_o ist ein Schätzwert für das Produktionsmaximum bei mittlerer Sonnenaktivität, γ ist ein grober Schätzwert.

Damit folgen drei Bilanzgleichungen für die freien Elektronen (1) für die O⁺-Ionen (2) und für die NO⁺-Ionen (3). Ergänzt wird dieses System von Differentialgleichungen durch die "Quasi-Neutralitätsbeziehung" (4). [X] bedeutet Teilchendichte des Bestandteils X.

$$\frac{\partial[e]}{\partial t} = q - \alpha_{(O+e)}[e][O^+] - \gamma_{(O+e)}[e][O^+][M] - \alpha_{(NO+e)}[NO^+][e] \quad (1)$$

$$\frac{\partial[O^+]}{\partial t} = q - \alpha_{(O+e)}[e][O^+] - \gamma_{(O+e)}[e][O^+][M] - \alpha_{(O+N_2)}[N_2] \quad (2)$$

$$\frac{\partial[NO^+]}{\partial t} = \alpha_{(O+N_2)}[N_2][O^+] - \alpha_{(NO+e)}[NO^+][e] \quad (3)$$

$$[e] = [O^+] + [NO^+] \quad (4)$$

Nimmt man Gleichgewicht für [NO⁺] an (wird $\partial[NO^+]/\partial t = 0$ gesetzt) dann folgt mit $\beta = \alpha_{(O+N_2)}[N_2]$ aus Glg. 3

$$[O^+] = \frac{\alpha_{(NO+e)}[NO^+][e]}{\beta} \quad \text{und mit (4)} \quad [NO^+] = \frac{[e]}{1 + \alpha_{(NO+e)}[e]/\beta} \quad \text{bzw.} \quad [O^+] = \frac{\alpha_{(NO+e)}[e]^2}{\beta \{1 + \alpha_{(NO+e)}[e]/\beta\}}$$

und schließlich wird mit $\alpha^* = \alpha_{(O+e)} + \gamma_{(O+e)}[M]$

$$\frac{\partial[e]}{\partial t} = q - \frac{\alpha^* \alpha_{(NO+e)}[e]^3}{\beta \{1 + \alpha_{(NO+e)}[e]/\beta\}} - \frac{\alpha_{(NO+e)}[e]^2}{1 + \alpha_{(NO+e)}[e]/\beta}$$

Näherungen (geschrieben mit $[e] = N_e$):

$$(a) \quad \beta \ll \alpha_{(NO+e)} N_e \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial N_e}{\partial t} \doteq q - \alpha^* N_e^2 - \beta N_e$$

$$(b) \quad \beta \gg \alpha_{(NO+e)} N_e \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial N_e}{\partial t} \doteq q - \frac{\alpha^* \alpha_{(NO+e)} N_e^3}{\beta} - \alpha_{(NO+e)} N_e^2 \doteq q - \alpha_{(NO+e)} N_e^2$$

Im allgemeinen kommt man mit Fall (a) aus und kann nochmals zwei Fälle unterscheiden:

$$(a1) \quad \beta \gg \alpha^* N_e \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial N_e}{\partial t} \doteq q - \beta N_e \quad (\beta\text{-Verlustgesetz})$$

$$(a2) \quad \beta \ll \alpha^* N_e \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial N_e}{\partial t} \doteq q - \alpha^* N_e^2 \quad (\alpha\text{-Verlustgesetz})$$

Wegen der starken Höhenabhängigkeit von $\beta = \alpha_{(\text{O}^+ \text{N}_2)} [\text{N}_2]$ gilt für die F-Schicht das β -Verlustgesetz in "mittleren Höhen", darüber ein α -Verlustgesetz mit $\alpha^* \doteq \alpha_{(\text{O}^+ e)}$, darunter ebenfalls ein α -Verlustgesetz, wegen der starken Höhenabhängigkeit von $[\text{M}]$ jedoch mit $\alpha^* \doteq \gamma_{(\text{O}^+ e)} [\text{M}]$. Es müßte allerdings für den tieferen α -Verlustbereich eine wesentlich kompliziertere Ionenchemie verwendet werden (Übergang zur E-Schicht), im oberen α -Verlustbereich müßte unbedingt die "ambipolare" Diffusion berücksichtigt werden.

Im Falle des β -Verlusts kann die Differentialgleichung $dN_e/dt = q(h, t) - \beta(h)N_e$ dann leicht gelöst werden, wenn man annimmt, daß β unabhängig von der Zeit ist. (Die partielle Differentiation kann durch die totale ersetzt werden, da Differentiation nur nach einer Variablen, der Zeit, vorkommt.) Mit der Annahme $q(h, t) = Q(h) \exp(j \omega t)$ (Tag!) erhält man

$$N_e = N_o \exp[-\beta(t - t_o)] + \frac{Q(h)}{\beta(h) + j \omega} \exp(j \omega t)$$

wobei nur der Realteil interpretiert werden darf. N_o ist eine Integrationskonstante und muß mit Hilfe der Anfangsbedingungen bestimmt werden. Die Lösung ist auch in der Nacht verwendbar: es ist $Q = 0$ zu setzen.

Auch die Differentialgleichung (a) mit α - und β -Verlusten läßt sich für *zeitlich konstantes* q (und zeitlich konstante Verlustkoeffizienten) durch Trennung der Variablen und Integration leicht lösen:

$$\frac{dN_e}{N_e^2 + (\beta/\alpha^*)N_e - q/\alpha^*} = \frac{\alpha^*}{\delta} \left[\frac{1}{N_e + (\beta - \delta)/(2\alpha^*)} - \frac{1}{N_e + (\beta + \delta)/(2\alpha^*)} \right] = -\alpha^* dt,$$

wobei $\delta = \sqrt{\beta^2 + 4\alpha^*q}$. Wir erhalten mit den Abkürzungen $A = (\beta - \delta)/(2\alpha^*)$ und $B = (\beta + \delta)/(2\alpha^*)$ und der Integrationskonstanten $N_{eo} = N_e(t = t_o)$

$$\frac{\alpha^*}{\delta} \log \left[\frac{N_e + A}{N_e + B} \frac{N_{eo} + B}{N_{eo} + A} \right] = -\alpha^* (t - t_o)$$

bzw. entlogarithmiert
$$\left[\frac{N_e + A}{N_e + B} \frac{N_{eo} + B}{N_{eo} + A} \right] = \exp[-\delta(t - t_o)] = \exp \left[-\sqrt{\beta^2 + 4\alpha^*q}(t - t_o) \right] = E^{-2}.$$

Die Lösung enthält auch den stationären Fall, der sich nach Abklingen der e-Potenz ($E \rightarrow 0$, $(t - t_o) \rightarrow \infty$) einstellt und zu $N_e = -A = (\sqrt{\beta^2 + 4\alpha^*q} - \beta)/(2\alpha^*)$ führt. Die stationäre Lösung erhält man dann, wenn man $dN_e/dt = 0$ setzt, also die linke Seite der Differentialgleichung (a) vernachlässigt.

An die stationäre Lösung nähert man sich mit der Zeitkonstanten $\tau = 1/(2\sqrt{\beta^2 + 4\alpha^*q})$ an. Ist τ sehr viel kleiner als die charakteristische Zeit für die Änderung von q (und von α^* und β), für die einige Stunden eingesetzt werden kann (Tagesgang!), dann ist die stationäre Lösung (chemisches Gleichgewicht) eine gute Näherung. Wegen der Höhenabhängigkeit des Produktionsterms und des β -Verlustes nimmt einige Skalenhöhen oberhalb des Maximum von q die Zeitkonstante exponentiell zu.

Kürzt man ab $S = \sinh[(t - t_o)/\tau] = (E - E^{-1})/2$, $C = \cosh[(t - t_o)/\tau] = (E + E^{-1})/2$ und löst man nach N_e auf, dann folgt

$$N_e = \frac{N_{eo}[\delta C - \beta S] + 2qS}{2\alpha^* N_{eo} S + \beta C - \delta S}.$$

3a. Weitere wichtige Reaktionen, Beteiligung von N₂, O₂, H

Reaktion	Formel	Reaktionsrate	
		Symbol	Zahlenwert
Photo-Produktion	$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e$	$q_{O_2} = J_{O_2} [O_2]$	
Photo-Produktion	$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e$	$q_{N_2} = J_{N_2} [N_2]$	
Dissoziative Rekombination	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	$\alpha_{(O_2^+e)}$	$1,6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Dissoziative Rekombination	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	$\alpha_{(N_2^+e)}$	$4,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Ladungsübertragung	$O^+ + H \rightarrow H^+ + O$	$\alpha_{(O^+H)}$	$6,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Ladungsübertragung	$H^+ + O \rightarrow H + O^+$	$\alpha_{(H^+Oe)}$	$3,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Ladungsübertragung	$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$	$\alpha_{(O^+O_2e)}$	$2,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Ladungsübertragung	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 + O_2^+$	$\alpha_{(N_2^+O_2)}$	$6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$
Dissoziative Umladung	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$\alpha_{(N_2^+O)}$	$1,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$

In der E-Schicht ferner: Dreierstoß-Rekombinationen für alle Ionen und (noch in geringem Ausmaß) Anlagerung nach dem Muster $X+e+M \rightarrow X^-+M$.

Die Ionenchemie der D-Schicht ist wesentlich komplizierter. Hier gibt es Anlagerung in nennenswertem Ausmaß und die Bildung von Cluster-Ionen.

Literatur

P.M. Banks und G. Kockarts, Aeronomy, Part A und Part B, Academic Press, New York und London, ISBN 0-12-077801-7 bzw. 0-12-077802-5, 1973

Bergmann – Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 7, Erde und Planeten Kapitel 7 (Autor: S.J. Bauer), 2. Aufl., Walter de Gruyter, 2001

J. W. Chamberlain und D.M. Hunten, Theory of planetary atmospheres. 2. Aufl. Academic Press, ISBN 0-12-167252-2, 1987

R.A. Craig, The upper atmosphere. Meteorology and physics. Academic Press, New York und London, 1965

J. K. Hargreaves, The upper atmosphere and solar-terrestrial relations. Van Nostrand Reinhold, ISBN 0 442 302169, 1979

J.T. Houghton, The physics of atmospheres. 2. Aufl. Cambridge University Press, Cambridge etc., ISBN 0-521-22956-1, 1986

G. W. Prölss, Physik des erdnahen Weltraums, Springer, ISBN 3-540-42052-5, 2001