

## Untersuchung der Rolle der chemischen Kinetik in der Stratosphäre und der Mesosphäre\*

Von

**Frank P. Hudson**

Sandia Laboratories, Albuquerque, NM 87115, USA

und

**Manfred Stammer**

Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM 87544 \*\*, USA

Mit 10 Abbildungen

*(Eingegangen am 19. April 1971)*

### *A Study of the Role of Chemical Kinetics in the Stratosphere and Mesosphere*

A computational model of a chemical kinetics scheme to describe the reactions among a selection of atomic, molecular, and free-radical species present in the stratosphere and mesosphere is presented. Twentyone species and ninety chemical and photodissociation reactions are considered. Included in the model are twenty-eight reactions involving seven carbon-based molecules and radicals. Calculations are for the altitude range of 20 to 70 kilometers. They show that the concept of a constant mixing ratio in the altitude range considered is valid only for the two major constituents and the inert gases. They also indicate that the atomic oxygen particle densities are lower than those calculated previously due to the interactions with the carbon species.

Ein Rechenmodell eines Schemas der Kinetik von chemischen Vorgängen zwischen einer Auswahl von in der Stratosphäre und der Mesosphäre vorkommenden atomaren, molekularen und freien radikalischen Teilchen wird dargestellt. Es werden 21 Teilchen und 90 chemische Reaktionen und Photodissoziationsprozesse berücksichtigt. Das Modell schließt 28 Reaktionen von 7 kohlenstoffhaltigen Molekülen und Radikalen ein. Die Berechnungen gelten für den Höhenbereich von 20 bis 70 km. Sie zeigen, daß die Vorstellung eines konstanten Mischungsverhältnisses in dem betrachteten Bereich nur für die beiden Hauptbestandteile und die Edelgase gültig ist. Sie zeigen weiters, daß die Teilchendichte der atomaren Sauer-

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

\*\* Gegenwärtige Adresse: VARTA A. G., D-6233 Kelkheim, Europe.

stoffpartikel als Folge der Wechselwirkungen mit den kohlenstoffhaltigen Teilchen geringer ist als früher berechnet.

### Einleitung

In dieser Abhandlung wird versucht, chemische Forschungsergebnisse auf die Gebiete der oberen Atmosphäre, d. h. die Stratosphäre und Mesosphäre anzuwenden, um dadurch die Bedeutung chemischer Prozesse in diesen Regionen besser zu verstehen. Insbesondere wollen wir ein Rechenmodell für die chemische Kinetik jener Reaktionen zwischen neutralen Partikeln darstellen, die zum großen Teil die Zusammensetzung und das Verhalten der Atmosphäre in Höhen zwischen 20 und 70 km bestimmen. Wir beabsichtigen hier nicht die Zusammensetzung zu „berechnen“, vielmehr wollen wir zeigen, in welchem Maß streng chemisch-kinetische Überlegungen die Zusammensetzung beeinflussen, wie groß die Bedeutung gewisser Spurenbestandteile und ihrer Reaktionen ist. Die drei hauptsächlichsten Beschränkungen unserer Berechnungen sind: 1. Transportvorgänge, die für langlebige Teilchen bedeutsam sind, werden nicht berücksichtigt; 2. an Stelle genauer Werte der Photodissoziationsgeschwindigkeiten für bestimmte geographische Breite, bestimmte Tageszeit und bestimmte Jahreszeit werden repräsentative Mittelwerte angenommen und 3. nur eine begrenzte Auswahl chemischer Species und Reaktionen wird behandelt. Wir betrachten, wie es schon andere Autoren getan haben, Verbindungen, die sich von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff herleiten, und führen weiters eine Gruppe von Reaktionen zwischen einigen einfachen Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen und -Radikalen ein ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{HCHO}$ ).

### Voraussetzungen

Die übliche Nomenklatur für die Höhenregionen der Atmosphäre basiert auf der Temperaturstruktur (Abb. 1). Die unterste Region, in der die Temperatur mit steigender Höhe abnimmt, heißt Troposphäre. Sie erstreckt sich, je nach geographischer Breite und Jahreszeit, bis zu einer Höhe von etwa 7 bis 17 km. Die Erde selbst und dieser Bereich der Atmosphäre absorbieren den Großteil ( $\sim 99\%$ ) der Sonnenenergie (Abb. 2) und das Verhalten der Troposphäre ist, wie aus Energietransportüberlegungen ersichtlich, eng an das der Erde geknüpft. Oberhalb der Troposphäre, in der als Stratosphäre bezeichneten Region, nimmt die Temperatur bis zu einer Höhe von etwa 50 km zu. Im Bereich der Mesosphäre fällt diese bis zu etwa 80 km wieder ab. Die Thermosphäre mit einem Gradienten, der entweder positiv oder Null ist, liegt oberhalb der Mesopause.

Wir behandeln in der vorliegenden Arbeit den Großteil der Stratosphäre und der Mesosphäre, denn wir haben unsere Berechnungen für

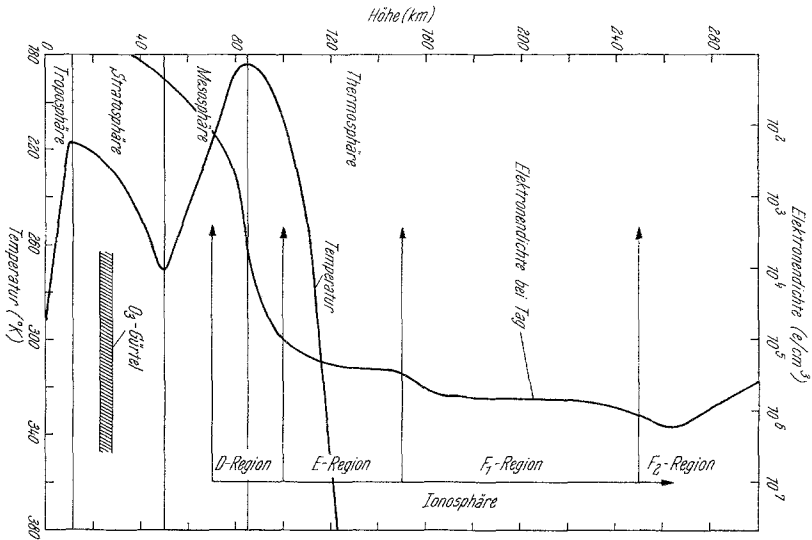


Abb. 1. Einteilung der Regionen der Atmosphäre nach der Temperaturstruktur und den Elektronendichten

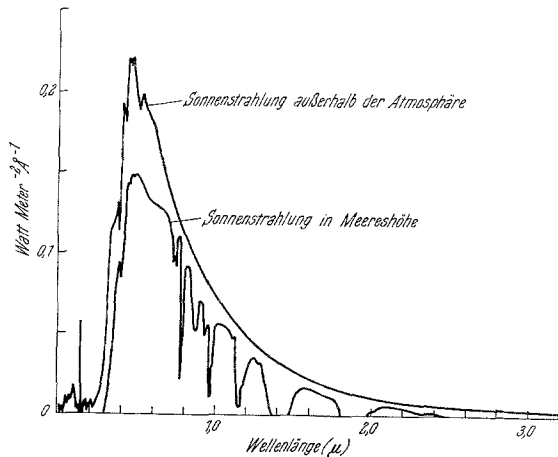


Abb. 2. Spektrum der Sonnenenergie (nach Lit. <sup>2</sup>, S. 16—22)

Höhen zwischen 20 und 70 km durchgeführt. Dieser Teil der Atmosphäre bezieht seine Energie direkt von der Sonne, und zwar hauptsächlich aus dem nahen und mittleren ultravioletten Teil des Spektrums, wobei die Absorption der Energie charakteristisch für die bestimmten

vorliegenden Species ist, d. h., das Ausmaß der Absorption hängt von den Eigentümlichkeiten der Photoabsorption der Species ab sowie von ihrer Teilchendichte in einer bestimmten Höhe und dem in dieser Höhe zur Verfügung stehenden Spektrum der Strahlungsenergie der Sonne (Abb. 3).

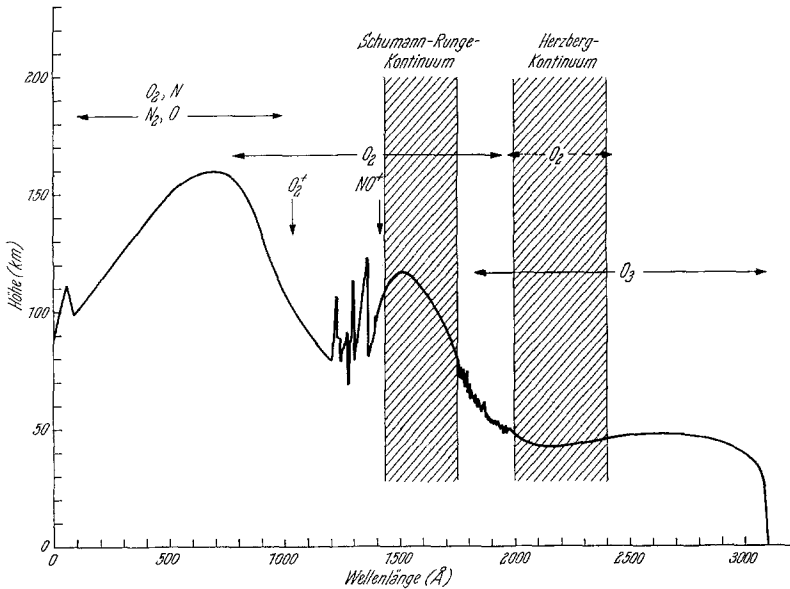


Abb. 3. Höhe, in der der Ultraviolettanteil der Sonnenenergie auf den 1/e-ten Teil seines Wertes außerhalb der Erdatmosphäre gefallen ist (nach Lit. 3)

In den behandelten Höhen besteht die Atmosphäre nahezu ausschließlich (99,96%) aus den stabilen Gasen Stickstoff und Sauerstoff und dem Edelgas Argon (Tab. 1). Die verbleibenden 0,04% sind hauptsächlich  $CO_2$ . Unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung werden eine große Anzahl sehr aktiver Teilchen erzeugt und dieser winzige Anteil an Nebenbestandteilen ist für die meisten Phänomene in der Atmosphäre verantwortlich. Es ist daher von grundlegender Bedeutung, die Teilchendichten dieser Species in Abhängigkeit von der Höhe und die Schwankungen dieser Dichte mit Änderung des Energieeinfalls und des Transports zu kennen. Ebenso wichtig ist es, das Funktionieren der beteiligten Photoabsorptionsprozesse und die chemischen Reaktionen, die das die Zusammensetzung bestimmende dynamische Gleichgewicht einstellen, zu verstehen. (Eine Zusammenfassung vieler chemischer Aspekte der äußerst komplexen Atmosphäre findet sich in dem Sonderbericht „Chemistry and the Atmosphere“<sup>1</sup>.)

Tabelle 1. Durchschnittliche Zusammensetzung in Meereshöhe

Molekül	Teilchendichte ( $\text{cm}^{-3}$ )
$\text{N}_2$	$2,0 \cdot 10^{19}$
$\text{O}_2$	$5,3 \cdot 10^{18}$
Ar	$2,5 \cdot 10^{17}$
$\text{CO}_2$	$8,9 \cdot 10^{15}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\sim 3,5 \cdot 10^{13}$ (schwankend)
$\text{O}_3$	$\sim 7,0 \cdot 10^{11}$ (schwankend)
$\text{CH}_4$	$\sim 5,3 \cdot 10^{13}$
$\text{N}_2\text{O}$	$\sim 1,3 \cdot 10^{13}$
CO	$2,0 \cdot 10^{13}$ (schwankend)
$\text{H}_2$	$1,3 \cdot 10^{13}$
$\text{NO}_2$	$5,3 \cdot 10^{11}$ (schwankend)
NO	Spur

### Die Auswirkungen der Sonnenstrahlung

Zum Verständnis der Bildung und des Verhaltens der atmosphärischen Regionen ist eine Kenntnis der in die Erdatmosphäre einfallenden Sonnenstrahlung von wesentlicher Bedeutung. Die obere Kurve in Abb. 2<sup>2</sup> zeigt das Spektrum dieser Strahlung. Für Wellenlängen länger als  $0,2 \mu$  ( $2000 \text{ \AA}$ ) ist die auf die Atmosphäre treffende Energie zeitlich nahezu konstant. Die Energieverteilung ist angenähert gleich der Verteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers bei Temperaturen zwischen  $4700^\circ \text{K}$  bei kürzeren Wellenlängen und bei  $6000^\circ \text{K}$  im fernen Infrarot. Die an der Erdoberfläche auftreffende Gesamtenergie liegt etwa bei zwei kleinen Kalorien pro  $\text{cm}^2$  und Minute ( $1,4 \cdot 10^6 \text{ erg cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ). Etwa 50% dieser Energie liegen bei längeren Wellenlängen als dem sichtbaren Bereich, 40% liegen im Sichtbaren ( $4000\text{--}7000 \text{ \AA}$ ), der Rest bei kürzeren Wellenlängen. Nur etwa 1% der Energie wird oberhalb der Troposphäre absorbiert. Diese Absorption ist jedoch der Schlüssel für das Verständnis der Phänomene in der oberen Atmosphäre und für die Möglichkeit von Leben auf der Erde.

Der Energieanteil im extremen Ultraviolett und im Röntgenbereich ist schwankend und hängt von der Sonnenaktivität ab. Von besonderem Interesse in diesem Bereich ist die *Lyman- $\alpha$* -Wasserstoffstrahlung ( $1216 \text{ \AA}$ ) mit einer relativ konstanten Strahlungsichte von etwa  $6 \text{ erg cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Sie ist nämlich gewissermaßen ein Fenster in der Absorption des molekularen Sauerstoffs und durchdringt die Atmosphäre bis zu einer Höhe von 60 bis 70 km; sie ruft so den als D-Region bezeichneten Bereich der Ionosphäre hervor.

Der hochenergetische Bereich des Spektrums (unter  $1000 \text{ \AA}$ ) wird oberhalb 100 km Höhe von allen vorhandenen Teilchen absorbiert. Die absorbierte Energie führt zu Ionisierung, Anregung und Dissoziation. Längere Wellenlängen (über  $1000 \text{ \AA}$ ) dringt in tiefere Bereiche vor, die

Ionisierung verliert an Bedeutung (ausgenommen die *Lyman- $\alpha$* -Ionisierung von NO). Die Energieabsorption wird und ist selektiv, abhängig von den Photo-Absorptionsspektren der vorhandenen Teilchen.

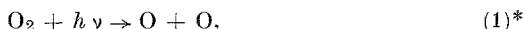
Nimmt man als Maß für die atmosphärische Absorption einer bestimmten Wellenlänge der Strahlung der Sonnenenergie die Höhe, in der die Intensität auf den  $1/e$ -ten Teil des Wertes gefallen ist, so erhält man die in Abb. 3 (siehe S. 310) dargestellte Kurve (*Friedmann*, 1960)<sup>3</sup>. Strahlung mit Wellenlängen kürzer als etwa 850 Å wird in Höhen über 100 km von allen dort vorhandenen Teilchen absorbiert. Die Wellenlängen zwischen 850 und 2100 Å werden hauptsächlich durch O<sub>2</sub>-Moleküle in Höhen über 80 km absorbiert. In der Stratosphäre und der Mesosphäre erfolgt die Photodissoziation des molekularen Sauerstoffs durch das intensive *Schumann—Runge*-Kontinuum (zwischen 1400 und 1760 Å). Oberhalb 2100 Å ist im wesentlichen Ozon die einzige absorbierende Substanz. Die Absorption endet scharf bei etwa 3100 Å. Diese sehr starke Ozonabsorption und die Absorption von Energien im Infrarot durch O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sind das Kernstück der Energiebilanz und der mit ihr verknüpften Phänomene in der Stratosphäre und der unteren Mesosphäre. Das Licht, das die Troposphäre erreicht, ist also längerwellig als 3100 Å, und Abb. 2 (untere Kurve) zeigt die Zusammensetzung des Lichtes, das auf die Erdoberfläche trifft. Die absorbierte Energie wird nach zahlreichen Arten von chemischen Austausch- und Abbauprozessen schließlich wieder von der Erde zurückgestrahlt mit einer Schwarzkörpertemperatur von etwa 250° K. Die wichtigste strahlende Partikel ist dabei CO<sub>2</sub>.

Diese Energieabsorption durch Sauerstoff und Ozon sowie durch andere Nebenbestandteile wie CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, . . . führt zum Auftreten einer großen Anzahl von hochreaktiven Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen und Radikale), die miteinander und mit den Hauptbestandteilen der Atmosphäre in Wechselwirkung treten und so ein sich ständig durch den veränderlichen Einfall von Sonnenenergie verschiebendes Gleichgewicht hervorrufen. In der vorliegenden Arbeit legen wir die mit einem Computer erhaltenen Lösungen der Geschwindigkeitsgleichungen der chemischen Reaktionen vor, die unter bestimmten, ausgewählten Bedingungen der Photodissoziation in Anwesenheit bestimmter Moleküle ablaufen. Wegen der wichtigen Rolle, die CO<sub>2</sub> bei der Aufrechterhaltung des Energiegleichgewichts der Atmosphäre spielt<sup>4</sup>, haben wir eine Reihe chemischer Reaktionen berücksichtigt, die zur Bildung bzw. zum Verschwinden von CO<sub>2</sub> führen.

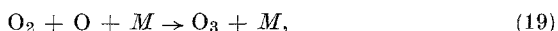
#### Modelle der chemischen Kinetik in der Atmosphäre

*Chapman* (1930)<sup>5</sup> entwarf als erster ein chemisch-kinetisches Modell, das in den späten zwanziger Jahren Beobachtungen in der Atmosphäre

zu erklären half, und zur Ausdeutung von Messungen von Ozon verhalf. Das einfache, fünf Reaktionen umfassende Schema beginnt mit der Photodissoziation von  $O_2$  zu atomarem Sauerstoff

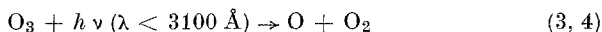


es folgte eine Dreierstoßbildung von Ozon



wobei  $M$  den dritten Körper (Moderator) darstellt.

Die anderen Reaktionen sind



Den nächsten Anstoß zur Erweiterung der chemischen Modelle gaben *Bates* und *Nicolet* (1950)<sup>6</sup>, als sie Hydroxylradikale als Ursache der *Meinel*-Banden im mesosphärischen Nachthimmelleuchten erkannten. Sie nahmen die Teilchen  $H$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$  und  $HO_2$  (und später noch  $H_2O_2$ ) in das Modell auf und vergrößerten die Anzahl der Reaktionen auf 32.

Seit sich vor etwa 20 Jahren die Möglichkeit eröffnete, mit Raketen in die Atmosphäre einzudringen, nahm das an Meßdaten über die Atmosphäre erhaltene Material rasch zu und ließ erkennen, wie komplex die obere Atmosphäre ist, und in wie engem Zusammenhang die verschiedenen Regionen der Atmosphäre zueinander stehen. Auch die Reaktionsschemata, mit denen man die erhaltenen Daten erklärte, nahmen an Umfang und Kompliziertheit zu. Zwei wichtige Beispiele sind die Aufnahme der Stickstoff—Sauerstoff-Chemie (z. B. *Nicolet* 1965)<sup>7</sup>, und die Erweiterung der Ozon—Wasser-Chemie auf die Stratosphäre durch *Hunt* (1968)<sup>8</sup>. Weiters erkannte man, daß viele auf photochemischem Wege entstehende Teilchen lange Lebensdauer haben und nicht gleich am Entstehungsort reagieren, sondern vorher oft viele Kilometer transportiert werden. Von einschneidender Bedeutung ist z. B. der Abwärtstransport von O-Atomen und NO-Molekülen. Ähnlich spielt in geringeren Höhen der Aufwärtstransport von  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  usw. eine wichtige Rolle. Diese Vorgänge gewinnen in Höhen über 60 km immer größere Bedeutung (*Hesstvedt* 1969 a)<sup>9</sup>, müssen aber auch in der Stratosphäre berücksichtigt werden (*Hesstvedt* 1968 b)<sup>10</sup>. Es gibt noch zahlreiche weitere Beispiele, in denen diese chemischen Reaktionsfolgen auf die Zusammensetzung der Atmosphäre der Erde oder auch anderer Planeten angewendet wurden.

\* Die Numerierung der Reaktionsgleichungen entspricht der in der Übersicht im Anhang.

## Rechenmethode

Der zur Berechnung der Zeitabhängigkeit der Teilchendichten und der Reaktionsgeschwindigkeiten von uns verwendete Computercode umfaßt 21 chemische Species, die nach den 90 im Anhang genannten Reaktionsgleichungen reagieren. Wir haben nur neutrale Teilchen berücksichtigt. In Höhen über 60 km werden die Ionisierungsvorgänge wichtig. Die Zeitabhängigkeit der Teilchendichte  $N_i$  der  $i$ -ten Species ist durch die Kontinuitätsbeziehung gegeben:

$$\frac{dN_i}{dt} = Q - L - \nabla \cdot (\rho v).$$

Hierbei ist  $Q$  die Geschwindigkeit aller Prozesse, die zur Bildung, und  $L$  die aller Prozesse, die zum Verschwinden der Species  $i$  führen. Wir vernachlässigen in diesen Berechnungen den Transportterm, da er in der betrachteten Höhe nur untergeordnete Bedeutung hat.

Unter den 21 Species mit zeitabhängiger Teilchendichte werden aus der Sauerstoff-Familie  $O_2$  im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand  $O_2(a^1 \Delta_g)$ , Sauerstoffatome und Ozon berücksichtigt. Ferner werden atomarer Stickstoff und die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen  $N$ ,  $NO_2$  und  $N_2O$  in die Code aufgenommen. Molekularer Stickstoff ( $N_2$ ) ist ebenfalls eingeschlossen, hat jedoch wegen seiner relativ sehr großen Konzentration eine zeitunabhängige Teilchendichte. Aus der Wasserstoff-Sauerstoff-Familie sind die Moleküle  $H_2O$ ,  $H_2$  und  $H_2O_2$  in die Liste aufgenommen, weiters H-Atome, die Radikale  $OH$  und  $HO_2$ . Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Species sind  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $HCHO$  und  $CHO$ . Wir haben die Anzahl der zwischen diesen C—H—O-Species möglichen Reaktionen auf 28 beschränkt. Schließlich sind siebzehn Photodissoziationsvorgänge berücksichtigt. Die Reaktionsgleichungen und die für die Rechnungen verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind im Anhang zusammengestellt; die Konstanten sind hauptsächlich dem Übersichtsartikel von *Schofield* (1967)<sup>11</sup> und den Zusammenfassungen des „Symposium on Laboratory Measurements of Aeronomic Interest“ (Sept. 1968)<sup>12</sup> entnommen. Für Reaktionen, von denen keine experimentellen Werte zur Verfügung standen, nahmen wir Schätzwerte an. Abb. 4 zeigt die Geschwindigkeiten der wichtigsten Photodissoziationsvorgänge in Abhängigkeit von der Höhe. Die angegebenen Werte beziehen sich nicht auf eine bestimmte Jahreszeit und geographische Breite. Tageszeit und Höhe sind nur repräsentative Werte, die die Erforschung der Kinetik dieses Systems ermöglichen sollen.

Mit Hilfe des Computers müssen also 21 gekoppelte (Geschwindigkeits-)Differentialgleichungen gelöst werden, die die Bildung und das



Verschwinden der 21 Species durch Photodissoziation und chemische Reaktionen wiedergeben.

Unsere Methoden gehen auf die von *Keneshea*<sup>13</sup> zurück. Die Literaturstelle<sup>13</sup> zeigt seine Arbeit in einem Zwischenstadium ihrer Entwicklung. Die Berechnungen wurden solange durchgeführt, bis die Ergebnisse der Häufigkeitsdichten nahe dem Gleichgewicht waren. Diese Werte wurden dann für den Bereich von 20 bis 70 km als Funktion der Höhe aufgetragen.

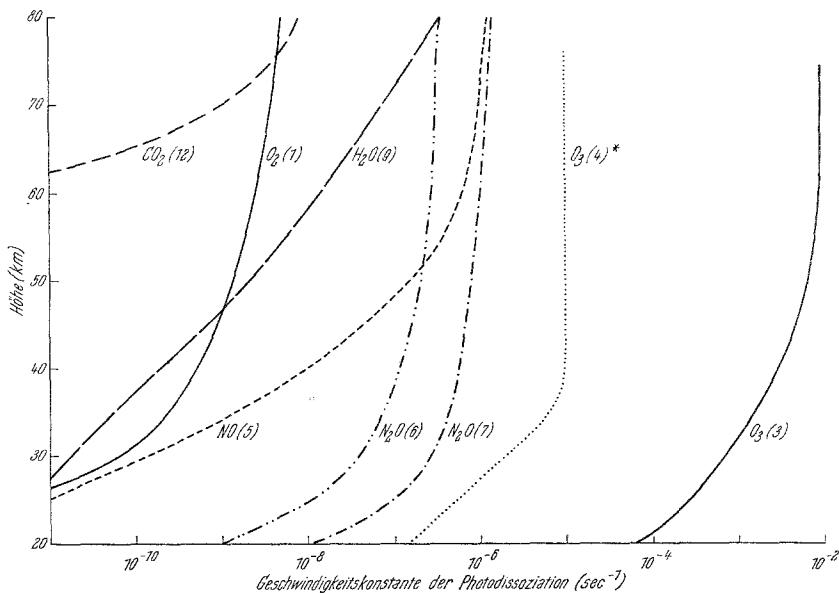


Abb. 4. Höhenabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ausgewählter Photodissoziationsvorgänge, die in unseren Berechnungen verwendet wurden. In Klammer die Reaktionsnummern (s. Anhang)

### Die Kohlenstoff—Sauerstoff—Wasserstoff-Chemie in der oberen Atmosphäre

Die Rolle, die  $\text{CO}_2$  bei der Absorption der Sonnenenergie im Infrarotbereich des Spektrums spielt, und die maßgebende Stelle, die es bei der Abstrahlung der Energie von der Erde<sup>4</sup> einnimmt, machen es erforderlich, die Chemie dieses Moleküls in jedes umfassende Modell einer Reaktionskinetik in der Atmosphäre einzubauen. In dem Reaktionsablauf muß auch  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  berücksichtigt werden, da große Mengen von beiden (gemeinsam mit  $\text{CO}_2$ ) sowohl auf natürlichem als auch auf künstlichem Wege auf der Erde produziert werden (*Bates und Witherspoon*)<sup>14</sup>. Ein geringer Anteil dieser Verbindungen wird durch die Troposphäre und die Tropopause in die hier unter-

suchten Regionen der Atmosphäre transportiert. Da in der Stratosphäre und der Mesosphäre die Teilchendichten um einige Größenordnungen kleiner sind als auf Meeresniveau (nämlich  $10^{-3}$  in 50 km Höhe) und da schon parts per million-Konzentrationen (ppm) einiger Nebenbestandteile das Verhalten der Atmosphäre stark beeinflussen, müssen selbst winzige Mengen dieser eingeschleusten Verbindungen berücksichtigt werden.

Wir wollen also in unserer Arbeit eine Chemie untersuchen, die außer den schon früher behandelten Teilchen auch noch die Moleküle  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{HCHO}$  und die freien Radikale  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CHO}$  einschließt. Unsere Berechnungen untersuchen die Bedeutung der Reaktionen dieser Teilchen miteinander und mit den schon früher untersuchten in der Atmosphäre vorhandenen Teilchen aus der Sauerstoff-, der Stickstoff- und der Wasserstoff-Familie. Die vollständige Liste der Reaktionen und der von uns verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist im Anhang zusammengestellt. Tab. 2 faßt die Reaktionen der Kohlenstoff-Species zusammen.

Tabelle 2. C—H—O-Reaktionen

$\text{CO}_2 + h\nu$	$\rightarrow \text{CO} + \text{O}$	(12)*
$\text{CH}_4 + h\nu$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	(13)
$\text{CH}_4 + h\nu$	$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	(14)
$\text{CO} + \text{O} + M$	$\rightarrow \text{CO}_2 + M$	(34)
$\text{CH}_2 + \text{H} + M$	$\rightarrow \text{CH}_3 + M$	(74)
$\text{CH}_3 + \text{H} + M$	$\rightarrow \text{CH}_4 + M$	(73)
$\text{CH}_4 + \text{O}$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	(35)
$\text{CH}_4 + \text{O}$	$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(36)
$\text{CH}_3 + \text{O}$	$\rightarrow \text{CH}_2 + \text{OH}$	(37)
$\text{CH}_3 + \text{O}$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{H}$	(90)
$\text{CH}_2 + \text{O}$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{H}$	(38)
$\text{CH}_2 + \text{O} + M$	$\rightarrow \text{HCHO} + M$	(39)
$\text{CH}_2 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{HCHO} + \text{O}$	(88)
$\text{CH}_2 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$	(89)
$\text{CHO} + h\nu$	$\rightarrow \text{CO} + \text{H}$	(15)
$\text{HCHO} + h\nu$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{H}$	(16)
$\text{CHO} + \text{O}$	$\rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	(40)
$\text{HCHO} + \text{O}$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$	(41)
$\text{CO} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	(79)
$\text{CO} + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	(84)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(85)
$\text{CO} + \text{O}_3$	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$	(58)
$\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	(63)
$\text{CO}_2 + \text{CH}_2$	$\rightarrow \text{CO} + \text{HCHO}$	(86)
$\text{CO}_2 + \text{CH}_2$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{CHO}$	(87)
$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(80)
$\text{CHO} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(81)
$\text{HCHO} + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	(82)

\* Die Numerierung stimmt mit der Liste im Anhang überein.

Diese Auswahl von Teilchen und Reaktionen ist nur eine vorläufige. Kompliziertere Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohole, wurden nicht berücksichtigt, und zwar sowohl, um die Chemie in zu bewältigenden Grenzen zu halten, als auch deswegen, weil unter den betrachteten Umweltsbedingungen ihre Beständigkeitsdauer gegen einen Zerfall wahrscheinlich kurz ist. Die Bedeutsamkeit einiger in der Liste aufgenommener Verbindungen mag fraglich sein, sie wurden jedoch berücksichtigt, um ihre Wichtigkeit bei verschiedenen angenommenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu untersuchen.

### Ergebnisse

Wir erhielten mit Hilfe des Computers eine große Anzahl von Lösungen der 21 zusammenhängenden Geschwindigkeitsgleichungen für verschiedene Anfangszusammensetzungen, Photodissoziationsgeschwindigkeiten, angenommene und grundlegende Werte für die Geschwindigkeitskonstanten. In der vorliegenden Arbeit besprechen wir nur einen Satz von Berechnungen für die Höhen 20, 25, 30, 40, 50, 60 und 70 km. Die Abb. 5, 6, 7 und 8 zeigen die Abhängigkeit der Konzentrationen von 18 Species von der Höhenlage. Wir möchten nochmals hervorheben, daß dies nicht die rechnerische Abschätzung der Zusammensetzung einer tatsächlichen Atmosphäre darstellen soll, sondern vielmehr die einer postulierten statischen Atmosphäre bei konstanter Photodissoziation mit den angegebenen Geschwindigkeiten. Was im Augenblick interessiert, sind die einzelnen chemischen Reaktionen, ihre Beziehungen zueinander und insbesondere der Einfluß der neu hinzugenommenen Kohlenstoffverbindungen.

Außer den Teilchendichten haben wir noch die Geschwindigkeit jeder Reaktion als Funktion der Zeit und der Höhenlage berechnet. Abb. 9 zeigt die Höhenabhängigkeit der Geschwindigkeit einiger der wichtigsten Reaktionen. Abb. 10 zeigt diese Abhängigkeit für ausgewählte Reaktionen der Kohlenstoffverbindungen.

### Diskussion

Ziel unserer Arbeit war es, zu zeigen, wie wichtig es ist, die chemischen Reaktionen von seltenen Species in der Stratosphäre und Mesosphäre zu berücksichtigen, und die Brauchbarkeit der Methode der zusammenhängenden Geschwindigkeitsgleichungen bei der Behandlung dieser Reaktionen darzulegen. Weiters wollten wir ein begrenztes Schema der C—H—O-Reaktionen in die Berechnung der Vorgänge in der Stratosphäre einschließen. In der Diskussion greifen wir daher einige Punkte heraus, die für die bisher erhaltenen Ergebnisse repräsentativ sind, um so aufzuzeigen, in welchen Grenzen man relevante Ergebnisse erhalten kann.

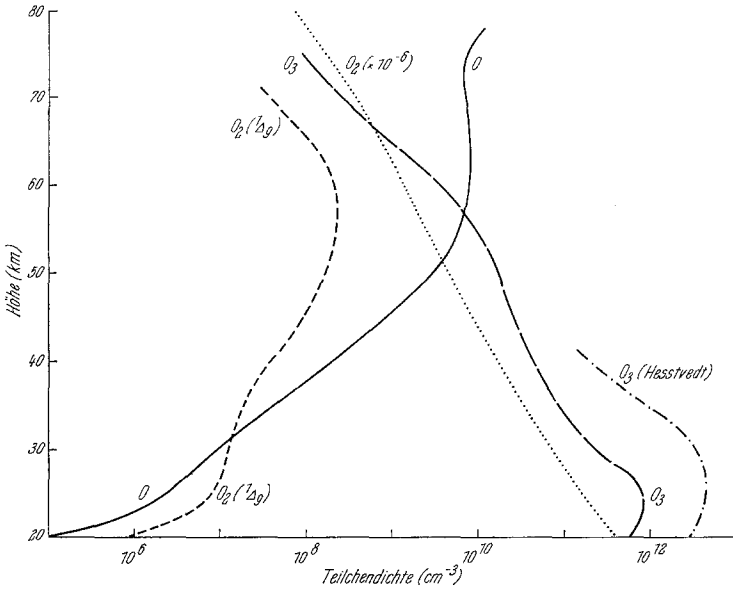


Abb. 5. Berechnete Teilchendichte sauerstoffhaltiger Teilchen in Abhängigkeit von der Höhe ohne Berücksichtigung von Diffusionsprozessen. (Zum Vergleich werden die Rechenergebnisse von *Hessvedt*<sup>10</sup> für Höhen unter 40 km mit-eingezeichnet)

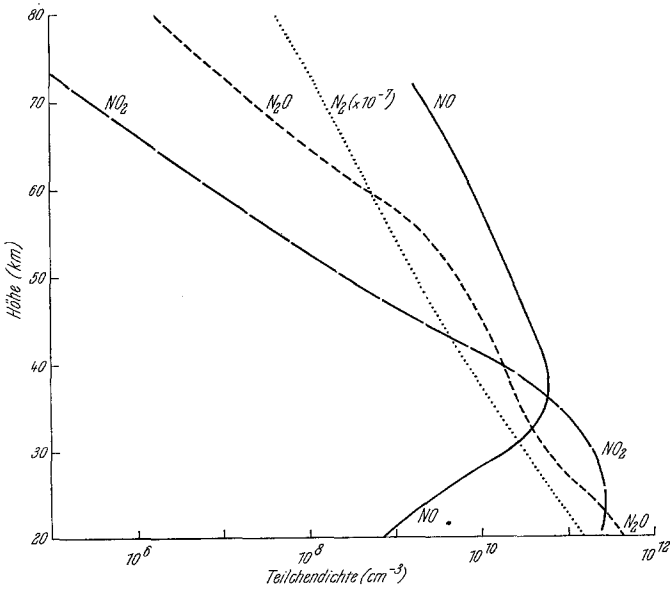


Abb. 6. Berechnete Teilchendichte von Stickstoffoxiden in Abhängigkeit von der Höhe (ohne Berücksichtigung von Diffusionsprozessen)

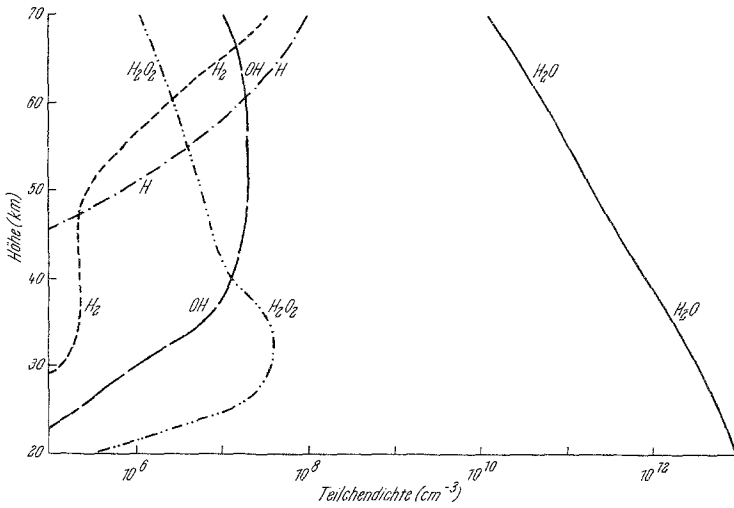


Abb. 7. Berechnete Teilchendichte von Wasserstoff-enthaltenden Verbindungen in Abhängigkeit von der Höhe (ohne Berücksichtigung von Diffusion)

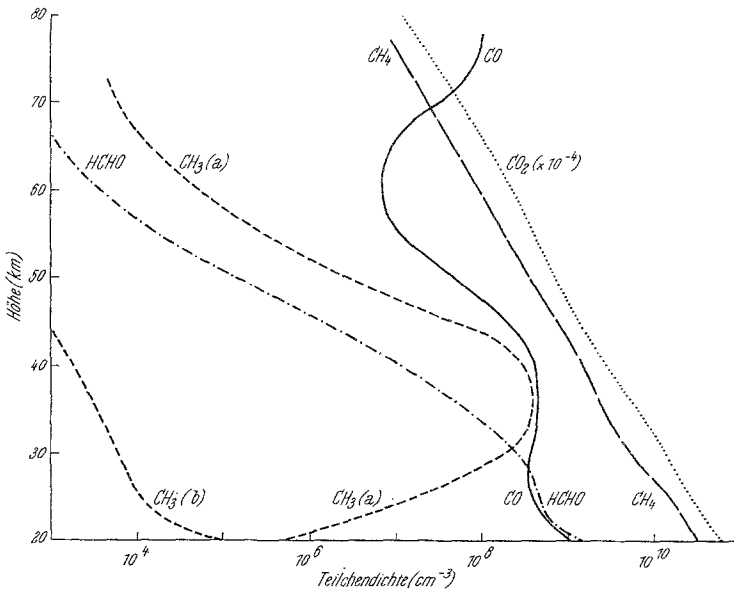


Abb. 8. Berechnete Teilchendichte einiger Kohlenstoff-enthaltender Verbindungen in Abhängigkeit von der Höhe. a) Reaktion (90) nicht berücksichtigt; b) Reaktion (90) berücksichtigt

1. Das mittlere Molekulargewicht im betrachteten Bereich der Atmosphäre ist konstant 28,966. Die Atmosphäre unterhalb 100 km Höhe wird als Homosphäre bezeichnet, da in ihr das „Mischungsverhältnis“ der vorhandenen Species relativ konstant ist. In diesem Gebiet herrschen Mischungsprozesse vor, die zu einer homogenen Mischung der häufigsten Bestandteile führen. Im Gegensatz dazu wird die Zusammensetzung in Bereichen über 100 km hauptsächlich durch Diffusionsprozesse kontrolliert, die eine selektive Trennung der Species verursachen. Diesen Bereich bezeichnet man als „Heterosphäre“.

Seit Methoden zur Verfügung stehen, die es erlauben, tatsächlich Messungen der Teilchendichte von Spurenbestandteilen durchzuführen, wurde für eine wachsende Anzahl von Teilchen die Vorstellung eines konstanten Mischungsverhältnisses auch in Höhen unter 100 km unhaltbar. Die in den Abb. 5, 6, 7 und 8 dargestellten Rechnungsergebnisse sprechen deutlich für ein nichtkonstantes Mischungsverhältnis. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Teilchendichte von Sauerstoff-enthaltenden Species von der Höhe, Abb. 6 dieselbe Abhängigkeit von Stickstoff und Stickstoffoxiden. Aus diesen Abbildungen ersieht man, daß nur in einem sehr beschränkten Bereich die Spurenbestandteile den exponentiell abfallenden Verlauf der Hauptbestandteile  $N_2$  und  $O_2$  mitmachen. Die relativ reaktionsträgen Teilchen  $CH_4$  und  $CO_2$  nähern sich diesem Verlauf an, aber auch hier sind leichte Abweichungen festzustellen.

2. Abb. 5 bis 8 zeigen die Zusammensetzungen, die sich ergeben, wären nur die betrachteten photochemischen Prozesse wirksam. Die dargestellten Ergebnisse stimmen bis auf einen Faktor 2 oder 3 mit den experimentell erhaltenen oder aus Experimenten abgeleiteten Ergebnissen überein. So sind z. B. die berechneten Konzentrationen von atomarem Sauerstoff und von Ozon kleiner, die von Stickoxid größer als die experimentellen Werte. Grund dafür sind entweder die in den Berechnungen ja nicht berücksichtigten Transportprozesse oder die Tatsache, daß einige Reaktionen und Reaktionsgeschwindigkeiten nur Annahmen sind. In Abb. 5 werden unsere Ergebnisse für Ozon mit denen von *Hesstvedt*<sup>9</sup> verglichen, der Wirbel-Diffusion berücksichtigte.

3. Neuere Meßwerte aus der Atmosphäre und aus Laboratoriumsversuchen zeigen die Notwendigkeit an, das Modell der Kinetik chemischer Vorgänge zu erweitern und zu modifizieren und neue Reaktionen aufzunehmen. Als Beispiel hierfür haben wir in Abb. 8 den Einfluß der Aufnahme der Reaktion



mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $3,0 \cdot 10^{-11}$  (cm<sup>3</sup>/sec)<sup>15</sup> auf die Konzentration der Methylradikale dargestellt. In Kurve  $CH_3(a)$  ist

diese Reaktion nicht berücksichtigt; die Kurve  $\text{CH}_3(\text{b})$  zeigt, wie drastisch sich die Aufnahme dieser Reaktion in das Schema auswirkt.

4. Da sich die Teilchendichte der verschiedenen Species und die Temperatur mit der Höhe ändern, hängen die Geschwindigkeiten, mit denen die einzelnen Reaktionen verlaufen, von der Höhe ab. Um diese

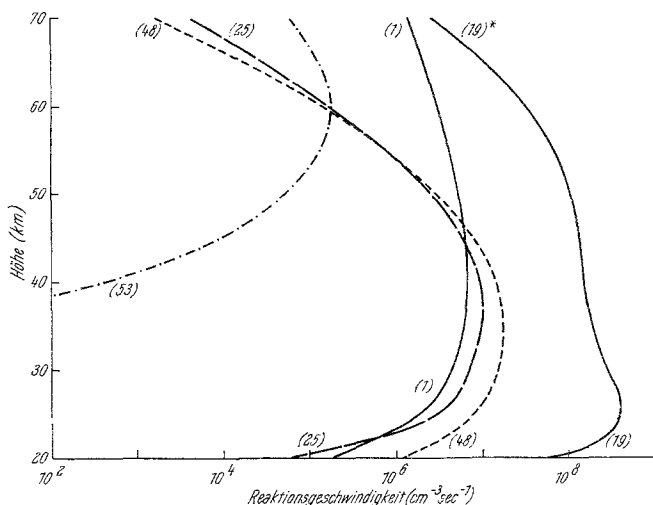
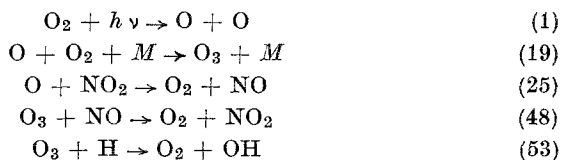


Abb. 9. Höhenabhängigkeit der Geschwindigkeit ausgewählter Reaktionen\*

Abhängigkeit zu zeigen, sind in Abb. 9 die Werte der Geschwindigkeiten folgender Reaktionen als Funktionen der Höhe aufgetragen:



Reaktion (1) bestimmt vor allem die Vorgänge in der Atmosphäre. Wie wichtig der durch diese Photodissoziation erzeugte atomare Sauerstoff ist, zeigt die große Anzahl der Reaktionen, an denen atomarer Sauerstoff beteiligt ist [s. Anhang, Reaktion (19)—(41)]. Viele von ihnen gehören zu den Reaktionen mit den größten Geschwindigkeiten, wie unsere Berechnungen zeigen. Außerdem führt die große Geschwindigkeit, mit der Ozon aus atomarem Sauerstoff entsteht [Reaktion (19)] zu einer weiteren Reihe wichtiger Reaktionen [Reaktion (46)—(58)].

\* Die Nummern in Klammern sind die Nummern der Reaktionen im Anhang.

Reaktion (25) ist der Vorgang, durch den der größte Teil des  $\text{NO}_2$  verbraucht wird, Reaktion (48) hingegen der Hauptweg für den Abbau von  $\text{NO}$  unterhalb 50 km und zugleich die wichtigste Quelle für  $\text{NO}_2$ .

Reaktion (53) ist das wichtigste Glied in der Kette Ozon—Wasser und die Quelle für angeregte Hydroxylradikale, die die *Meinel*-Banden im Nachthimmelleuchten verursachen.

5. Die berechneten Teilchendichten werden verändert, wenn man neue Reaktionsfolgen in das Schema aufnimmt. So haben wir zum Beispiel Reaktionen von Kohlenstoff—Wasserstoff—Sauerstoff-Parti-

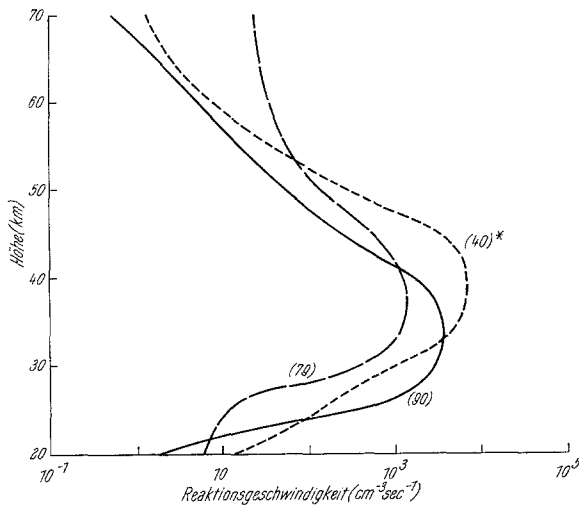
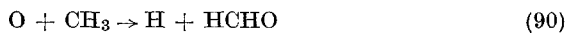


Abb. 10. Höhenabhängigkeit der Geschwindigkeit ausgewählter Reaktionen\*

keln aufgenommen. Diese Reaktionen liefern zusätzliche Reaktionspartner für den atomaren Sauerstoff. Man sollte also erwarten, daß in Höhen, wo diese Reaktionen Bedeutung haben, die Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs verringert wird. Die Höhenabhängigkeit der Geschwindigkeit zweier dieser Reaktionen, und zwar von



zeigt Abb. 10. Man sieht, daß im Höhenbereich von etwa 25 bis 50 km die Teilchendichte des atomaren Sauerstoffs beeinflusst sein dürfte.

Diese Ergebnisse zeigen, wie wichtig genaue Werte der Geschwindigkeitskonstanten gewisser Schlüsselreaktionen sind. Von entscheidender Bedeutung sind insbesondere genaue Werte für den Reaktionsquerschnitt

\* Die Nummern in Klammern sind die Nummern der Reaktionen im Anhang.



Anhang

Reaktionen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten\*

(1)	$O_2 + h\nu$	$\rightarrow O + O$	(Die Höhenabhängig-
(2)	$O_2(^1\Delta) + h\nu$	$\rightarrow O + O$	keit der Geschwindig-
(3)	$O_3 + h\nu$	$\rightarrow O + O_2$	keit der Photodissozia-
(4)	$O_3 + h\nu$	$\rightarrow O + O_2(^1\Delta)$	tion der wichtigeren
(5)	$NO + h\nu$	$\rightarrow O + N$	Species s. Abb. 4.)
(6)	$NO_2 + h\nu$	$\rightarrow O + NO$	
(7)	$N_2O + h\nu$	$\rightarrow O + N_2$	
(8)	$N_2O + h\nu$	$\rightarrow NO + N$	
(9)	$H_2O + h\nu$	$\rightarrow H + OH$	
(10)	$HO_2 + h\nu$	$\rightarrow O + OH$	
(11)	$H_2O_2 + h\nu$	$\rightarrow OH + OH$	
(12)	$CO_2 + h\nu$	$\rightarrow O + CO$	
(13)	$CH_4 + h\nu$	$\rightarrow CH_3 + H$	
(14)	$CH_4 + h\nu$	$\rightarrow CH_2 + H_2$	
(15)	$CHO + h\nu$	$\rightarrow H + CO$	
(16)	$HCHO + h\nu$	$\rightarrow H + CHO$	
(17)	$O_2 + h\nu$	$\rightarrow O_2(^1\Delta)$	
(18)	$O + O + O_2$	$\rightarrow O_2 + O_2$	$3,0 \cdot 10^{-33}T^{-2,9}$
(19)	$O + O_2 + M$	$\rightarrow O_3 + M$	$8,2 \cdot 10^{-35}e^{450/T}$
(20)	$O + O_3$	$\rightarrow O_2 + O_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}e^{-8000/T}$
(21)	$O + O_3$	$\rightarrow O_2 + O_2(^1\Delta)$	$5,0 \cdot 10^{-15}$
(22)	$O + N + M$	$\rightarrow NO + M$	$1,1 \cdot 10^{-32}T^{-0,5}$
(23)	$O + NO$	$\rightarrow NO_2 + h\nu$	$6,2 \cdot 10^{-17}$
(24)	$O + NO + M$	$\rightarrow NO_2 + M$	$2,2 \cdot 10^{-30}T^{-2,5}$
(25)	$O + NO_2$	$\rightarrow O_2 + NO$	$2,8 \cdot 10^{-11}e^{-550/T}$
(26)	$O + N_2O$	$\rightarrow O_2 + N_2$	$1,0 \cdot 10^{-10}e^{-14000/T}$
(27)	$O + H_2O$	$\rightarrow OH + OH$	$1,4 \cdot 10^{-10}e^{-18000/T}$
(28)	$O + H + M$	$\rightarrow OH + M$	$1,0 \cdot 10^{-33}T^{-2}$
(29)	$O + H_2 + M$	$\rightarrow H_2O + M$	$3,0 \cdot 10^{-31}T^{-2}$
(30)	$O + OH$	$\rightarrow O_2 + H$	$2,1 \cdot 10^{-11}$
(31)	$O + OH + M$	$\rightarrow HO_2 + M$	$1,4 \cdot 10^{-31}T^{-2}$
(32)	$O + HO_2$	$\rightarrow O_2 + OH$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
(33)	$O + H_2O_2$	$\rightarrow OH + HO_2$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
(34)	$O + CO + M$	$\rightarrow CO_2 + M$	$1,4 \cdot 10^{-34}T^{-2}$
(35)	$O + CH_4$	$\rightarrow OH + CH_3$	$5,3 \cdot 10^{-11}e^{-8000/T}$
(36)	$O + CH_4$	$\rightarrow H_2O + CH_2$	$2,0 \cdot 10^{-11}e^{-4000/T}$
(37)	$O + CH_3$	$\rightarrow OH + CH_2$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
(38)	$O + CH_2$	$\rightarrow H + CHO$	$1,2 \cdot 10^{-12}$
(39)	$O + CH_2 + M$	$\rightarrow HCHO + M$	$1,0 \cdot 10^{-30}T^{-2}$
(40)	$O + CHO$	$\rightarrow OH + CO$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
(41)	$O + HCHO$	$\rightarrow OH + HCO$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
(42)	$O_2(^1\Delta) + M$	$\rightarrow O_2 + M$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
(43)	$O + O_2(^1\Delta)$	$\rightarrow O + O_2$	$2,0 \cdot 10^{-14}$
(44)	$O_2(^1\Delta) + O_3$	$\rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1,7 \cdot 10^{-12}e^{-1430/T}$
(45)	$O_2(^1\Delta) + N_2O$	$\rightarrow O_3 + N_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
(46)	$O_3 + M$	$\rightarrow O + O_2 + M$	$8,0 \cdot 10^{-15}$
(47)	$O_3 + N$	$\rightarrow O_2 + NO$	$2,0 \cdot 10^{-12}T^{0,5}e^{-1200/T}$
(48)	$O_3 + NO$	$\rightarrow O_2 + NO_2$	$1,0 \cdot 10^{-12}e^{-1200/T}$

(49)	$O_3 + NO_2$	$\rightarrow O_2 + O_2 + NO$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
(50)	$O_3 + N_2O$	$\rightarrow O_2 + NO + NO$	$1,0 \cdot 10^{-19}$
(51)	$O_3 + H_2O$	$\rightarrow O_2 + H_2O_2$	$1,0 \cdot 10^{-27}$
(52)	$O_3 + H_2O$	$\rightarrow O_2 + OH + OH$	$1,0 \cdot 10^{-25}$
(53)	$O_3 + H$	$\rightarrow O_2 + OH$	$2,6 \cdot 10^{-11}e^{-500/T}$
(54)	$O_3 + H$	$\rightarrow O + HO_2$	$2,0 \cdot 10^{-10}e^{-2000/T}$
(55)	$O_3 + OH$	$\rightarrow O_2 + HO_2$	$5,0 \cdot 10^{-14}$
(56)	$O_3 + HO_2$	$\rightarrow O_2 + O_2 + OH$	$1,0 \cdot 10^{-15}$
(57)	$O_3 + H_2O_2$	$\rightarrow O_2 + O_2 + H_2O$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
(58)	$O_3 + CO$	$\rightarrow O_2 + CO_2$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
(59)	$N + O_2$	$\rightarrow NO_2 + h\nu$	$1,0 \cdot 10^{-20}$
(60)	$N + O_2 + M$	$\rightarrow NO_2 + M$	$1,0 \cdot 10^{-33}T^{-2}$
(61)	$N + NO$	$\rightarrow O + N_2$	$5,1 \cdot 10^{-11}e^{-250/T}$
(62)	$N + NO_2$	$\rightarrow NO + NO$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
(63)	$H_2O + CH_2$	$\rightarrow OH + CH_3$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
(64)	$H + H + M$	$\rightarrow H_2 + M$	$1,2 \cdot 10^{-32}T^{-0,7}$
(65)	$H + O_2$	$\rightarrow O + OH$	$1,0 \cdot 10^{-9}e^{-8000/T}$
(66)	$H + O_2 + M$	$\rightarrow HO_2 + M$	$1,5 \cdot 10^{-32}T^{-2}$
(67)	$H + OH$	$\rightarrow O + H_2$	$3,0 \cdot 10^{-11}e^{-4000/T}$
(68)	$H + OH + M$	$\rightarrow H_2O + M$	$2,5 \cdot 10^{-31}T^{-2}$
(69)	$H + HO_2$	$\rightarrow H_2 + O_2$	$2,0 \cdot 10^{-13}$
(70)	$H + HO_2$	$\rightarrow OH + OH$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
(71)	$H + HO_2$	$\rightarrow O + H_2O$	$2,0 \cdot 10^{-10}e^{-2000/T}$
(72)	$H + H_2O_2$	$\rightarrow H_2 + HO_2$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
(73)	$H + CH_3 + M$	$\rightarrow CH_4 + M$	$1,0 \cdot 10^{-30}T^{-2}$
(74)	$H + CH_2 + M$	$\rightarrow CH_3 + M$	$1,0 \cdot 10^{-30}T^{-2}$
(75)	$H_2 + OH$	$\rightarrow H_2O + H$	$1,1 \cdot 10^{-10}e^{-3000/T}$
(76)	$OH + OH$	$\rightarrow O + H_2O$	$1,4 \cdot 10^{-11}e^{-500/T}$
(77)	$OH + HO_2$	$\rightarrow O_2 + H_2O$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
(78)	$OH + H_2O_2$	$\rightarrow H_2O + HO_2$	$4,0 \cdot 10^{-13}$
(79)	$OH + CO$	$\rightarrow H + CO_2$	$9,0 \cdot 10^{-13}e^{-500/T}$
(80)	$OH + CH_4$	$\rightarrow H_2O + CH_3$	$1,2 \cdot 10^{-10}e^{-2960/T}$
(81)	$OH + CHO$	$\rightarrow H_2O + CO$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
(82)	$OH + HCHO$	$\rightarrow H_2O + CHO$	$5,3 \cdot 10^{-10}e^{-4240/T}$
(83)	$HO_2 + HO_2$	$\rightarrow O_2 + H_2O_2$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
(84)	$HO_2 + CO$	$\rightarrow OH + CO_2$	$2,5 \cdot 10^{-17}$
(85)	$H_2O_2 + CO$	$\rightarrow H_2O + CO_2$	$1,0 \cdot 10^{-17}$
(86)	$CO_2 + CH_2$	$\rightarrow CO + HCHO$	$1,5 \cdot 10^{-10}$
(87)	$CO_2 + CH_2$	$\rightarrow CHO + CHO$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
(88)	$CH_2 + O_2$	$\rightarrow O + HCHO$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
(89)	$CH_2 + O_2$	$\rightarrow OH + CHO$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
(90)	$CH_3 + O$	$\rightarrow HCHO + H$	$3,0 \cdot 10^{-11}$

\* Die Einheit für Zweierstoßreaktionen ist  $cm^3 sec^{-1}$ , für Dreierstoßreaktionen  $cm^6 sec^{-1}$ .

des molekularen Sauerstoffs bei der Photodissoziation und für die zur Verfügung stehende Sonnenenergie im Wellenlängenbereich 1400 bis 2400 Å in Abhängigkeit von der Höhe.

Wir danken Mrs. *Jerry Collins*, Department of Physics, University of Texas, El Paso (Tex.), für ihre Hilfeleistung beim Zusammen-

stellen der Geschwindigkeitskonstanten und der Formulierung der Kohlenstoffchemie, und *Thomas Keneshea*, AFCLL, Bedford (Mass.), für die Entwicklung der Computerprogramme, die den in unserer Arbeit verwendeten Codes zugrunde liegen, und für seine hilfreiche Zusammenarbeit. Diskussionen über unsere Arbeit mit *H. Milton Peek* vom Los Alamos Scientific Laboratory waren ebenfalls für uns sehr wertvoll.

### Literatur

- <sup>1</sup> Special Report: Chem. Eng. News, 28. März 1966.
- <sup>2</sup> Handbook Geophysics and Space Environment (*S. C. Valley*, Hrsg.), New York: McGraw-Hill. 1965.
- <sup>3</sup> *H. Friedman*, in: Physics of the Upper Atmosphere, Chapter 4 (*J. A. Ratcliffe*, Hrsg., Acad. Press. 1960).
- <sup>4</sup> *C. Leovy*, Adv. Geophys. **13**, 191 (1969).
- <sup>5</sup> *S. Chapman*, Mem. Roy. Meteorol. Soc. **3**, 103 (1930).
- <sup>6</sup> *D. R. Bates* und *M. Nicolet*, J. Geophys. Res. **55**, 301 (1950).
- <sup>7</sup> *M. Nicolet*, J. Geophys. Res. **70**, 679 (1965).
- <sup>8</sup> *B. G. Hunt*, J. Geophys. Res. **71**, 1358 (1966).
- <sup>9</sup> *E. Hesstvedt*, Geofys. Publikasj. **27**, 1 (1968a).
- <sup>10</sup> *E. Hesstvedt*, Techn. Rep., Febr. 1968b, Univ. of Oslo, Norwegen.
- <sup>11</sup> *K. Schofield*, Planetary Space Sci. **15**, 643 (1967).
- <sup>12</sup> Symposium on Laboratory Measurements of Aeronomic Interest (Toronto, Canada, Sept. 3—4, 1968); Canad. J. Chem. **47**, 179 (1969).
- <sup>13</sup> *T. S. Keneshea*, A Technique for Solving the General Reaction Rate Equations in the Atmosphere. Air Force Cambridge Research Lab. Report AFCLL-67-0221.
- <sup>14</sup> *D. R. Bates* und *A. E. Witherspoon*, Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. **112**, 101 (1952).
- <sup>15</sup> *H. Niki*, *E. E. Daby* und *B. Weinstock*, J. Chem. Physics **48**, 5729 (1968).