

# 平流層中的臭氧光化學反應

杜嘉修

簡世昌

海軍蘇澳氣象台

空軍屏東第六天氣中心

## 摘要

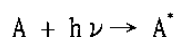
太陽輻射不但能直接對行星大氣加熱外，也能透過光化學反應的機制來驅動行星大氣中不平衡態化學。在我們地球大氣中，正仰賴著這種光化學反應的機制，使得地球上萬萬千的生物能免於高能輻射的照射。

而近年來，平流層臭氧稀薄化逐漸成爲世人關注的課題，而其真正的意涵乃是臭氧的光化學反應機制已因人爲排放的有機或無機物質已破壞原先的平衡狀態。本文首先將說明光化學反應，接著描述平流層大氣中臭氧的分布狀況，最後則討論現今平流層光化學反應失衡的原因。

## 一、前言

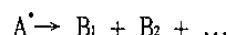
臭氧是一種稀有氣體，具有巨毒。由其分子密度垂直剖面觀察，可發現大多數的臭氧分子多集中於平流層中，另外在低對流層也有一明顯的集中處。同時隨著季節的變換，臭氧剖面的變化也有所不同。這主要是因爲臭氧生成是受到太陽輻射的影響，在適當的波譜範圍內，輻射通量越大，所能生成的臭氧也越多。因此，討論平流層臭氧變化，也就相當於討論平流層的光化學。

光化學反應通常開始發生於一個原子、分子、自由基或是離子吸收一個光子，我們可寫成下列的型式：

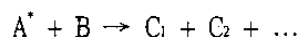


其中  $A^*$  爲  $A$  的激發態，而  $h\nu$  則表示爲一個光子。之後  $A^*$  可能會有下列四種不同的反應，分別爲：

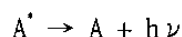
dissociation :



direct reaction:



fluorescence:



collisional deactivation:

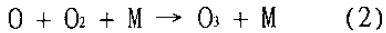


## 二、大氣中的臭氧光化學反應

平流層中的臭氧是由創造與分解臭氧的過程中維持動態平衡。主要的創造過程多發生在高度約 30 公里處，該處波長小於 242nm 的紫外線會緩慢的將氧分子分解爲氧原子：



之後，氧原子快速的與氧分子結合成臭氧：

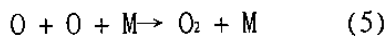
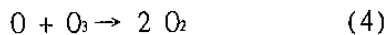


整個生成臭氧的淨反應是將三個氧分子轉變為兩個臭氧分子。而臭氧本身亦會強烈吸收 240~320nm 之間的紫外線：



正是吸收這一段紫外線，而使得地球不會受到有害的紫外線直接照射。而(3)式的臭氧光解作用，並不是不斷的減少臭氧，反之(3)是所產出的氧原子會很快的與氧分子重新結合成臭氧。(2)式及(3)式所產生的淨效用：將太陽輻射的能量轉變為熱能，特別是在高平流層。因此我們可發現，臭氧除了隔絕了對生物有害的紫外線外，同時也造成平流層的逆溫現象。雖然大部分的臭氧主要生成於熱帶地區約 25~35 公里的高空中，但因平流層大氣運動的影響，實際發現到最大的分子密度是在極區高約 15 公里處。

Chapman 是第一位利用理論解釋臭氧層現象的學者，他於 1930 年提出一個靜態的氧光化學守恆模式，爲了平衡(1)式及(2)式所產生的臭氧，他提出了：

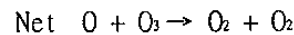
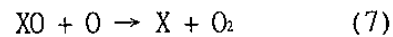
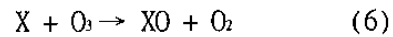


(5)式由於反應速率過慢，因此在平流層化學中多不予考慮。直至 1964 年，一般的科學家仍認爲(4)式是唯一破壞臭氧的機制。會有如此錯誤的觀念是因爲當時反應常數的測量技術不是很精準，而後來發現，(4)式的反應速率太慢，不可能是平衡大量臭氧產生的主因。因此，一定有某一種更快速的反

應式來提供氧原子。很直觀的想，平流層中的痕量氣體反應是不可能爲提供氧原子的主因，因爲如此一來，這些痕量氣體將很快的被消耗完。因此，若這些痕量氣體不直接參與反應，而是間接的透過催化反應的過程來達到消耗氧原子和臭氧分子，則能提供我們一個很好的出發點。

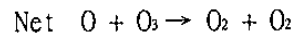
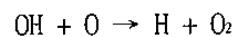
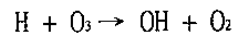
### 三、催化機制的六個循環

這個概念是由 Bates 和 Nicolet 於 1950 年所提出的。而我們所要考慮的催化機制，必須比(4)式和(5)式更有效率，因此根據(4)式，我們假定：

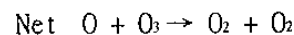
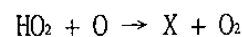
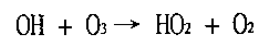


其中，X 爲催化物，必須在第二個步驟中重新生成。同時這兩個步驟必須是放熱反應，已達到足夠的速率。在自然平流層大氣中，一般的 X 計有 H、OH、Cl，換言之，我們可說，在催化循環中所需的催化物質包括了 HO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>和 ClO<sub>x</sub>。據此，我們可將(6)式及(7)式改寫成：

Cycle 1

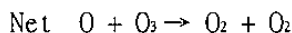
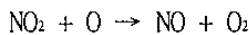


Cycle 2

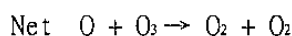
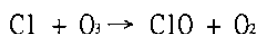


Cycle 3



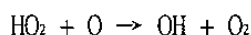
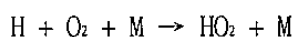


Cycle 4



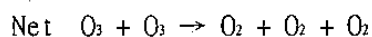
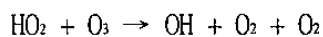
同時我們也清楚的發現  $\text{NO}_x$  主宰了低平流層的臭氧破壞機制，而循環 1 及循環 2 的  $\text{HO}_x$  在中高平流層以上為臭氧主要的消耗機制。根據(4)式而發展的催化機制的結果令人感到興奮。我們很快的聯想到(5)式的催化機制是否也能擁有如此好的結果。因此，我們有了循環 5：

Cycle 5



我們可見到循環 5 的確與(5)式等效，同時可一次消耗兩個氧原子。此效用在 40 公里以上的大氣是比較顯著的。相同的，在較低的高度 (<30 公里)，由於氧原子的分子密度減小，因此循環 6 是主要的臭氧消耗機制。

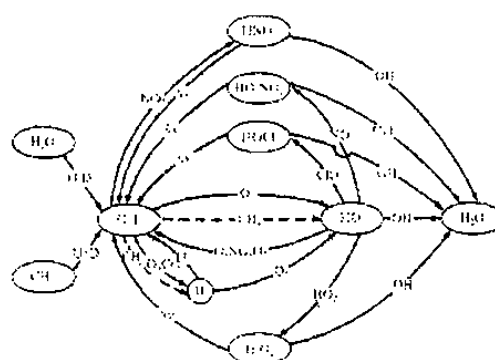
Cycle 6



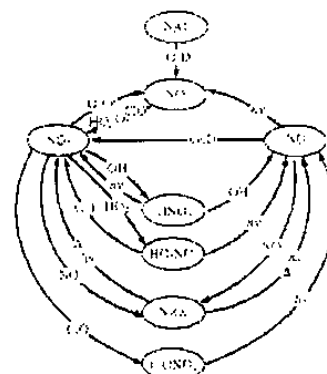
## 四、結論

限於篇幅，我們僅能就上列的討論作一些總結，透過圖一我們可清楚了解到這三類催化物的循環過程以及其直接或間接影響臭氧生成或消滅過程。令人憂心的是，在人類活動所產生的這三類催

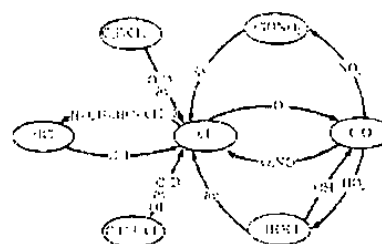
化物的量，雖然在大氣中的成分來說是非常小的，但卻已經破壞臭氧原有的循環過程。因此聯合國氣象組織及聯合國環境保護組織早已對臭氧減少的議題做了通盤的研究，更通過了蒙特婁公約，希望能有效抑止氯化化合物的含量。不過光化學是一門極為深奧的學門，以目前筆者們的程度尚稱不上懂得一些皮毛，但願藉此機會拋磚引玉，希望能引起各界的重視。



Chemical cycles for HO<sub>x</sub>, trace species



Chemical cycles for NO<sub>x</sub>, trace species



Chemical cycles for ClO<sub>x</sub>, trace species

圖一, chemical cycles for HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and ClO<sub>x</sub>.

## 參考文獻

- Bates, D. R., and Nicolet, M., The photochemistry of atmospheric water vapour. *J. Geophys. Res.*, 55, 301 (1950)
- Chapman, S., A theory of upper-atmosphere ozone. *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* 3, 103 (1930)
- Crutzen, P. J., The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Annu. Rev. Earth & Planet. Sci.* 7, 443 (1979)
- Crutzen, P. J. and Schmailzl, U., Chemical budgets of the stratosphere. *Planet. Space Sci.* 31, 1009 (1983)
- Finlayson-Pitts, B. J., Ezell, M. J., and Pitts, J. N., Jr., Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous NO<sub>2</sub> and ClONO<sub>2</sub>. *Nature* 337, 241 (1989)
- Jackman, C. H., Frederick, J. E., and Stolarski, R. S., Production of odd nitrogen in the stratosphere and mesosphere. *J. Geophys. Res.* 85, 7495 (1980)
- Prinn, R. G., Alyea, F. M., and Cunnold, D. M., Photochemistry and dynamics of the ozone layer. *Annu. Rev. Earth & Planet. Sci.*, 6, 43 (1978)
- Richard P. Wayne, *Chemistry of atmospheres* (2<sup>nd</sup> ed.). (Clarendon Press, Oxford, 1991)
- Shimazaki, T. J., The photochemical time constants of minor constituents and their families in the middle atmosphere. *J. Atmos. Terr. Phys.* 46, 173 (1984)
- Thrush, B. A., Chemistry of the stratosphere. *Rep. Prog. Phys.* 51, 1341 (1988)
- Turco, R. P., The photochemistry of the stratosphere. in *The photochemistry of atmospheres*. Levine, J. S. (ed.). (Academic Press, Orlando, 1985)
- Atmospheric ozone 1985, World Meteorological Organization, Geneva, 1986.