

А.М. Задорожный, Г.А. Тучков

## ВЫСОТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА В СТРАТОСФЕРЕ И МЕЗОСФЕРЕ

Описывается фотоионизационный датчик окиси азота РФИ, устанавливаемый в головной части метеорологической ракеты М-100Б, и приводятся результаты четырех экспериментов, выполненных в декабре 1985 г. Использование датчика РФИ позволило впервые в одном ракетном эксперименте одним прибором получить высотное распределение [NO] в диапазоне высот ~ 30–90 км. Полученные результаты сравниваются с результатами других экспериментов и с расчетами одномерной диффузионно-фотохимической модели. Для согласования теории с экспериментом в верхней мезосфере предлагается учитывать в моделях колебательно-возбужденные молекулы  $O_2^*(v \geq 2)$ , образующиеся на рассматриваемых высотах в кислородном и водородном циклах рекомбинации атомного кислорода.

### Введение

Измерений высотного распределения окиси азота в стратосфере проведено к настоящему времени достаточно много и различными методами [1]. В нижней мезосфере (ниже ~ 60 км) использовался в основном хемилюминесцентный метод [2, 3], а также известен один эксперимент с фотоионизационным датчиком [4]. Во всех прямых ракетных измерениях выше ~ 70 км содержание окиси азота определялось путем измерения потока резонансно-рассеянного солнечного излучения в  $\gamma$ -полосах NO [5–10]. Выше ~ 80 км имеются данные со спутника OSO–8 о поглощении солнечного излучения в полосе  $\delta(1,0)$  NO [11].

Распределение [NO] во всем интервале высот средней атмосферы (~ 20–100 км) получено только в одном эксперименте по измерению спектров поглощения солнечного излучения в инфракрасном диапазоне, выполненном на борту орбитальной станции Spacelab-1 [12].

В настоящей статье приводятся результаты первых прямых измерений высотного распределения окиси азота в диапазоне ~ 30–90 км, выполненных фотоионизационным датчиком [13, 14], и проводится сопоставление полученных данных с расчетами одномерной диффузионно-фотохимической модели средней атмосферы [15].

### Метод измерения

Измерение [NO] в атмосфере фотоионизационным методом основано на селективной ионизации молекул окиси азота вакуумным ультрафиолетовым излучением с последующей регистрацией образующихся ионов. Блок-схема разработанного на этом принципе и установленного в головной части метеорологической ракеты М-100Б измерителя окиси азота (датчика РФИ) показана на рис. 1.

Селективная ионизация окиси азота по отношению к основным составляющим атмосферы обеспечивается в приборе использованием в качестве источника ионизации криптоновой резонансной газоразрядной лампы. Спектр излучения лампы лежит ниже порога ионизации основных составляющих атмосферы и выше порога ионизации окиси азота. Интенсивность излучения  $\Phi$  лампы в основной линии  $\lambda_1 = 123,6$  нм составляет  $(3–10) \cdot 10^{15}$  фотон/с. В пределах вакуумной ультрафиолетовой области в спектре излучения лампы присутствует также линия криптона ( $\lambda_2 = 116,5$  нм) с интенсивностью менее 5% от интенсивности основной линии.

Регистратором образующихся при фотоионизации ионов окиси азота является конденсатор Гердиена. Поток атмосферного воздуха, проникающий в конденсатор (рис. 1), содержит в себе образовавшиеся под действием лампы ионы, а также всегда присутствующие в атмосфере ионы естественного происхождения. Для выделения полезного сигнала из фонового тока в датчике РФИ используется модуляция излучения лампы с последующим синхронным детектированием.

Регистрируемый в цепи конденсатора Гердиена ток  $I_k$ , обусловленный ультрафиолетовым излучением лампы, определяется выражением

$$I_k = ed \left\{ \sum_j \sum_i n_j \sigma_j(\lambda_i) \Phi(\lambda_i) \right\}, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $d$  — размер поперечного сечения конденсатора Гердиена;  $n_j$  — концентрация молекул  $j$ -го газа, которые могут быть ионизованы излучением лампы;  $\sigma_j(\lambda_i)$  — эффективное сечение фотоионизации  $j$ -го газа квантом света с длиной волны  $\lambda_i$ ,  $\Phi(\lambda_i)$  — поток излучения вакуум-

ного ультрафиолетового излучения лампы. Кроме окиси азота криптоновая лампа способна ионизовать ряд других малых нейтральных составляющих атмосферы:  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$  [16]. Однако имеющиеся экспериментальные и теоретические данные о содержании этих составляющих в средней атмосфере, а также данные об эффективных сечениях фотоионизации позволяют сделать вывод о том, что вклад в ионообразование этих компонент пренебрежимо мал, за исключением  $\text{NO}_2$ . В связи с этим выражение (1) удобно переписать в виде  $I_k = I_{\text{к0}}(1 + \delta_1)$ , где

$$I_{\text{к0}} = ed[\text{NO}] \sum_{i=1,2} \sigma_{\text{NO}}(\lambda_i) \Phi(\lambda_i), \quad (2)$$

а  $\delta_1$  — поправка за счет фотоионизации  $\text{NO}_2$ . Учитывая, что  $\sigma_i(\lambda_1) \cdot \Phi(\lambda_1) \gg \sigma_i(\lambda_2) \cdot \Phi(\lambda_2)$  для  $\text{NO}$  и для  $\text{NO}_2$ , и используя значения сечений фотоионизации на длине волны  $\lambda_1 = 123,6$  нм при  $\sigma_{\text{NO}_2} = 10^{-19} \text{ см}^2$  и  $\sigma_{\text{NO}} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , можно получить  $\delta_1 \approx 0,5[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ . Отношение  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  в атмосфере уменьшается с высотой. Уровень, на котором оно равно единице, в дневное время расположен на высоте  $\sim 30$  км, а ночью — на высоте  $\sim 65$  км [1, 12, 15]. Днем на высоте ниже  $\sim 30$  км отношение  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$  не превышает фактора  $\sim 5$ ; ночью в стратосфере окись азота практически отсутствует, но возможно измерение  $[\text{NO}_2]$ . Отсюда следует, что днем вклад в  $I_k$  фотоионизации  $\text{NO}_2$  не будет превышать  $\sim 25\%$ .

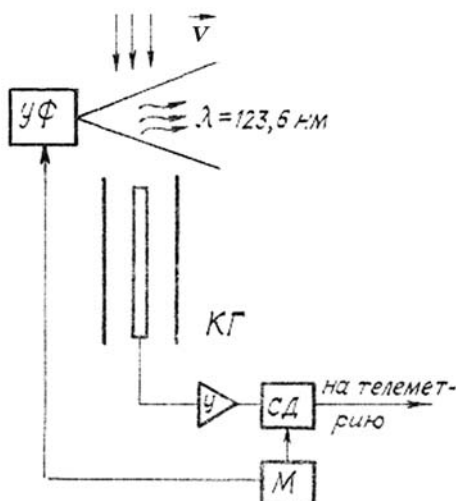


Рис. 1. Блок-схема ракетного фотоионизационного измерителя окиси азота РФИ; УФ — криптоновая газоразрядная ультрафиолетовая лампа; КГ — конденсатор Гердиена; У — усилитель переменного тока; М — модулятор; СД — синхронный детектор

На участках траектории движения, где скорость ракеты больше скорости звука, учитывается уплотнение среды  $\delta_2$  на входе конденсатора Гердиена по известному выражению для прямого скачка. С учетом этой поправки расчетная формула для определения концентрации окиси азота по измеренному току конденсатора Гердиена приобретает вид

$$[\text{NO}] = \frac{I_k}{ed \sum_{i=1,2} \sigma_{\text{NO}}(\lambda_i) \Phi(\lambda_i)} \cdot \frac{1}{(1 + \delta_1) \delta_2}. \quad (3)$$

### Результаты измерений

К настоящему времени проведено 4 успешных эксперимента по измерению высотного распределения окиси азота в средней атмосфере, выполненных с помощью датчика РФИ. Измерения выполнены в декабре 1985 г. в средних широтах СССР двумя сериями по два пуска в каждой (время местное): 8 декабря — пуски 1 (10:40 ч) и 2 (11:50 ч); 14 декабря — пуски 3 (14:40 ч) и 4 (15:40 ч). Результаты измерений приведены на рис. 2.

В экспериментах получены данные как на восходящей ветви траектории (выше  $\sim 60$  км), так и на нисходящей. Повторяемость данных на подъеме и спуске достаточно хорошая (за исключением пуска 1 на высотах  $\sim 50$ – $60$  км) [14], поэтому на рис. 2 показаны усредненные по всем данным профили, полученные скользящим усреднением по пяти точкам.

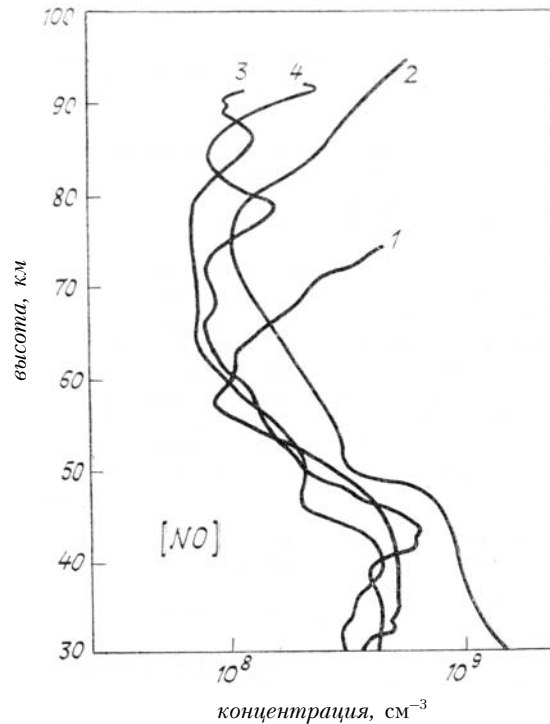


Рис. 2. Усредненные измеренные высотные профили окиси азота

Рассчитанная нами оценка погрешности измерений составляет  $\sim 85\%$ . Эта погрешность обусловлена в основном неопределенностью интенсивности ультрафиолетового излучения лампы. Предполетной калибровки лампы не проводилось. При пересчете измеренного тока в концентрацию использовалось среднее паспортное значение потока, равное  $6,5 \cdot 10^{15}$  фотон/с. Тем не менее результаты разных пусков (особенно ниже  $\sim 60$  км) достаточно хорошо согласуются между собой (рис. 2). Заметное различие в концентрациях между вторым и остальными профилями может быть обусловлено абсолютной погрешностью измерений. Однако, по нашему мнению, возможные аппаратные или методические погрешности, которые могли бы привести к существенному завышению концентраций в первом пуске на высотах свыше  $\sim 60$  км, отсутствуют.

### Численная модель

Для расчетов распределения малых азотных составляющих на высотах 30–130 км используется одномерная диффузионно-фотохимическая модель средней атмосферы [15, 17]. В основе модели лежит система уравнений непрерывности, учитывающих фотохимические преобразования атмосферных составляющих, а также их перенос, обусловленный молекулярной и турбулентной диффузиями. В модели учитывается около 120 фотохимических реакций и рассматриваются следующие 33 компоненты:  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$ ,  $O(^1S)$ ,  $O_2$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ,  $O_3$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_4^+$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $NO^+(CO_2)$ ,  $NO^+(N_2)$ ,  $X^+$ ,  $O_2^-$ ,  $Y^-$  и  $e$ , где  $X^+$  — сумма всех положительных кластерных ионов, кроме  $O_4^+$ ,  $NO^+(CO_2)$  и  $NO^+(N_2)$ , а  $Y^-$  — сумма всех отрицательных ионов, кроме  $O_2^-$ .

Перечень всех учитываемых в модели реакций, обсуждение выбранной фотохимической схемы, граничных условий, численного метода решения системы исходных уравнений, а также соответствующие ссылки на литературу можно найти в работах [15, 17]. Отметим только, что принятая в модели фотохимическая схема учитывает все известные в настоящее время фотохимические процессы с участием малых азотных составляющих, существенные на высотах, больших  $\sim 30$  км. Рассчитанное по модели высотное распределение малых азотных составляющих показано на рис. 3.

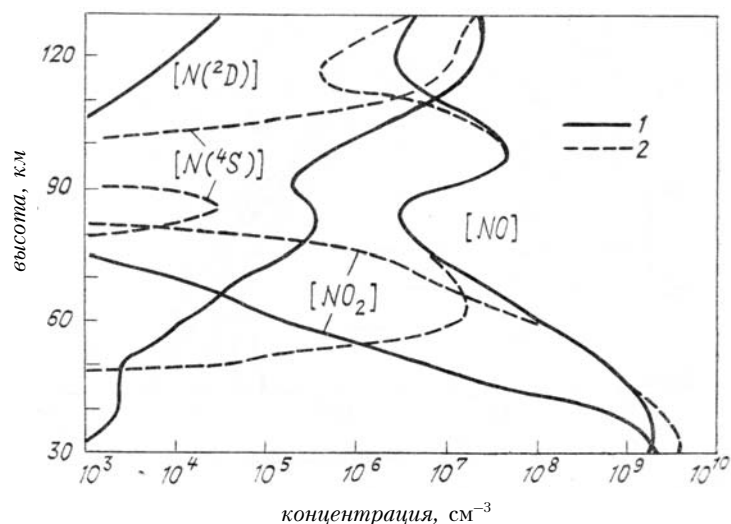


Рис. 3. Рассчитанное по модели высотное распределение малых азотных составляющих: 1 — полдень; 2 — полночь

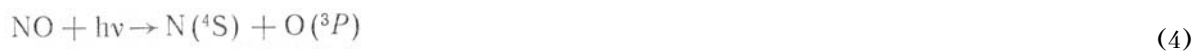
### Обсуждение результатов

На рис. 4 результаты наших измерений сравниваются с другими экспериментальными данными [4–12, 18] и профилем, рассчитанным по описанной выше модели. Результаты, полученные другими авторами, во всем диапазоне высот дают разброс больше порядка, а выше ~60 км — двух порядков величины. Разброс наших данных значительно меньше (за исключением пика 1 выше ~60 км), и они практически укладываются в интервал известных концентраций NO. Наилучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных профилей получено нами ниже ~60 км в области наименьшего разброса результатов других авторов. Полученный на высотах 40 км разброс качественно согласуется с зимней изменчивостью содержания на этих уровнях азотных окислов, выявленной в [19] из решения обратной задачи кинетики атмосферного озона по данным озонного зондирования. Ниже ~60 км наблюдается также вполне удовлетворительное согласие с теоретическим профилем, рассчитанным по описанной выше модели.

Выше ~70 км полученные нами концентрации окиси азота хорошо согласуются с ее максимальными значениями, полученными другими авторами. Это зимний высокоширотный профиль 13 (рис. 4), полученный в ракетном эксперименте на станции Сева в Антарктиде [10], данные в момент восхода Солнца, полученные со спутника OSO-8 с низких широт (профиль 5 на рис. 4) [11], и единственный (аналогичный нашему) профиль, полученный с борта Spacelab-1 одним прибором во всем рассматриваемом диапазоне высот (кривая 7) [12]. Последние данные соответствуют летним условиям в высоких широтах южного полушария.

В интервале высот ~70–90 км измеренные нами концентрации NO значительно превышают теоретические (кривая 15 на рис. 4). Эти, а также приведенные в [15, 20–24] результаты численных экспериментов показывают, что получить концентрации NO ~ 10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup> на высотах ~70–90 км в рамках существующих представлений о фотохимии малых азотных составляющих в средней атмосфере не удастся ни в одномерных, ни в двухмерных моделях.

Малые концентрации окиси азота на высотах мезопазузы обусловлены отсутствием фотохимического источника нечетного азота NO<sub>x</sub> ([NO<sub>x</sub>] = [N(4S)] + [N(2D)] + [NO] + [NO<sub>2</sub>]) на этих уровнях и достаточно интенсивной рекомбинацией переносимого в мезосферу нечетного азота из нижней термосферы и стратосферы. Рекомбинация определяется последовательностью реакций



Так как реакция (5) является в мезосфере основным фотохимическим стоком атомов N(4S), то совокупность реакций (4) и (5) приводит к тому, что каждый акт фотодиссоциации NO вызывает потери двух молекул окиси азота.

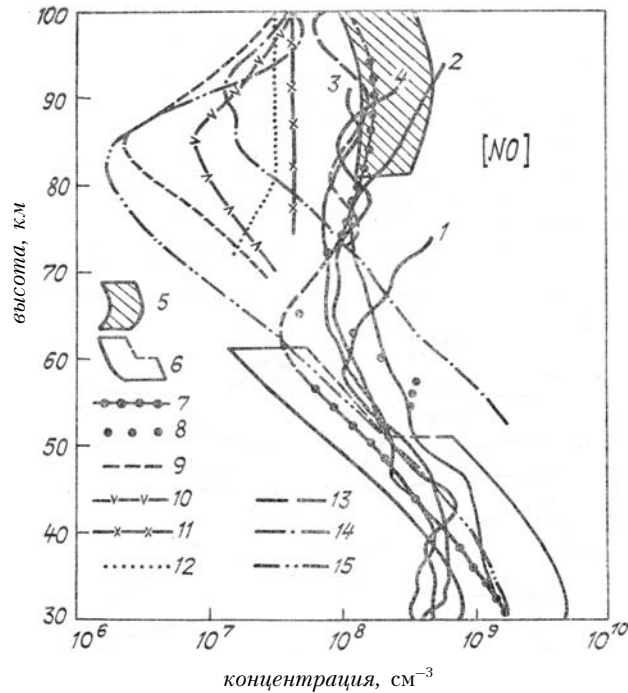


Рис. 4. Сравнение высотных профилей [NO], полученных различными методами: 1–4 – наш эксперимент; 5 – I–VIII 1977 г. [11]; 6 – [18]; 7 – 1.XII 1983 г. [12]; 8 – [4]; 9 – 4.X 1979 г. [8]; 10 – 31.I–6.XI 1969 г. [6]; 11 – 17.XI 1963 г. [5]; 12 – 26.V 1971 г. [7]; 13 – 10.VIII 1977 г. [10]; 14 – 21.I 1976 г. [9]; 15 – рассчитанный по модели

Оценки фотохимического времени жизни NO показывают, что эффективный перенос окиси азота в мезосфере возможен только в области полярной ночи, где отсутствует фотодиссоциация NO. Тем не менее все эксперименты, в результате которых получены высокие концентрации окиси азота на высотах мезопаузы, проводились в освещенное время. Обнаруженное противоречие между современной фотохимической теорией и экспериментальными данными можно объяснить (предполагая справедливость последних) либо существованием в мезосфере неизвестного фотохимического источника малых азотных составляющих, либо неизвестными фотохимическими процессами, снижающими эффективность рекомбинации NO в реакциях (4) и (5).

Известны попытки [15, 21] получить в моделях концентрации NO, лучше согласующиеся с измерениями в мезосфере, путем добавления в фотохимические схемы моделей взаимодействующих с молекулярным азотом горячих атомов кислорода  $O(^1D)$ , кинетическая энергия которых больше 1,23 эВ. Учет данного фотохимического источника  $NO_x$  позволяет при некоторых предположениях несколько уменьшить расхождение между теорией и экспериментом [15, 21], но его не достаточно для полного объяснения высоких концентраций окиси азота на высотах мезопаузы.

По-видимому, для совершенствования теории необходимо искать процессы, которые могут уменьшить потери  $NO_x$  в реакциях (4) и (5). Таким процессом может быть реакция (или совокупность реакций), превращающая  $N(^4S)$  в NO, которую можно записать в виде

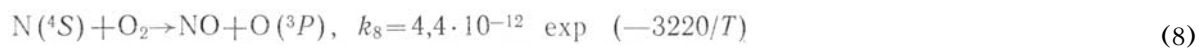


При условии

$$k_6[XO] > k_5[NO] \quad (7)$$

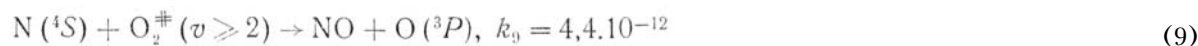
время жизни  $N(^4S)$  в реакции (6) будет меньше, чем в (5), и образующиеся при фотодиссоциации NO атомы азота будут превращаться обратно в окись азота быстрее, чем произойдет рекомбинация. В мезосфере при  $[NO] \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$  ни одна из малых составляющих, учитываемых в современных фотохимических моделях, не может обеспечить скорость реакции (6), удовлетворяющую условию (7).

С одной стороны, наиболее вероятным кандидатом на роль XO в (6), на наш взгляд, может быть колебательно-возбужденный молекулярный кислород. Действительно, известная реакция



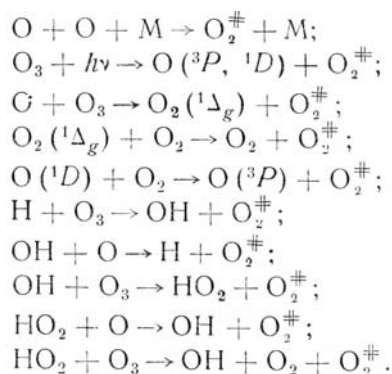
является достаточно быстрой в термосфере по сравнению с (6), но при мезосферных температурах не может быть искомым процессом. С другой стороны известно, что колебательное возбуждение реагентов может уменьшить энергию активации реакции на величину энергии возбуждения, т.е. существенно увеличить константу скорости реакции. Энергия колебательного кванта возбуждения молекулярного кислорода равна  $\sim 0,2$  эВ или  $\sim 4,6$  ккал/моль. Таким образом, можно ожидать, что реакция (8) с возбужденной на второй колебательный уровень молекулой  $O_2$  будет идти без энергии активации, т.е. ее константа скорости будет равна  $4,4 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с.

Из условия (7) следует, что реакция



будет препятствовать рекомбинации нечетного азота в мезосфере при концентрациях колебательно-возбужденных молекул  $O_2^\#(v \geq 2) > 10^9$  см<sup>-3</sup>.

Известно, что колебательно-возбужденные молекулы  $O^\#$  образуются практически во всех реакциях, приводящих к рекомбинации атомного кислорода:



К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о квантовом выходе  $O_2^\#$  в большинстве перечисленных реакций. Отсутствуют также измерения содержания колебательно-возбужденных молекул кислорода в мезосфере. Однако выполненные в [25] расчеты, учитывающие только часть перечисленных реакций, указывают на реальность присутствия на высотах мезопаузы молекул  $O_2^\#(v \geq 2)$  с концентрациями  $\approx 10^9$  см<sup>-3</sup>.

## Выводы

Выполненные фотоионизационным методом прямые измерения содержания окиси азота в средней атмосфере позволили впервые получить одним и тем же прибором во время ракетного эксперимента высотный профиль [NO] в диапазоне  $\sim 30-90$  км. Ниже  $\sim 65$  км полученные результаты достаточно хорошо согласуются с другими известными измерениями и с расчетами, выполненными в настоящей работе с помощью одномерной диффузионно-фотохимической модели. На высотах  $\sim 70-90$  км измеренные концентрации NO на один-два порядка превышают теоретические. Малые модельные и большие экспериментальные концентрации окиси азота практически определяют диапазон, в который укладываются измерения других авторов. Для согласования теории с экспериментом предложено учитывать в моделях колебательно-возбужденные молекулы кислорода, источником которых на рассматриваемых высотах являются процессы, приводящие к рекомбинации атомного кислорода.

1. Atmospheric Ozone 1985: Assessment of Our Understanding of the Processes Controlling its Present Distribution and Change. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project. Report N 16. 1986. 1181 p.
2. Horvath J.J., Frederick J.E., Orsini N., Douglass A.R. // J. Geophys. Res. 1983. V. 88. № C15. P. 10809.
3. Кожухов С.А., Антейкер Е.В., Рябов Ю.А. // В сб.: Всес. симпозиум по фотохимическим процессам земной атмосферы. Сборник тезисов докладов (14-16 октября 1986 г.). Черногловка. 1986. С. 122.
4. Pontano B.A., Hale L.C. // Space Res. 1970. V. X. P. 208.
5. Barth C.A. // Planet. Space Sci., 1966. V. 14. № 7. P. 623.
6. Meira L.G. Jr. // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. № 1. P. 202.
7. Tisone G.C. // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 4. P. 746.
8. Baker K.D., Nagy A.F., Olsen R.O. et al. // J. Geophys. Res. 1977. V. 82. № 22. P. 3281.
9. Beran D., Bangert W. // J. Atm. Terr. Phys. 1979. V. 41. № 10/11. P. 1091.
10. Iwagami N., Ogawa T. // Planet. Space Sci. 1980. V. 28. № 8. P. 867.
11. Massie S.T. // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. № A5. P. 2155.
12. Laurent J., Lemaître M.-P., Besson J. et al. // Nature. 1985. V. 315. № 6015. P. 126.

13. Тучков Г. А. // В сб.: I Всес. симпозиум по результатам исследований средней атмосферы. Алма-Ата, февраль 1983 г. (Тезисы докл.). М., 1983. С. 103.
14. Тучков Г. А., Задорожный А. М. // В сб.: II Всес. симпозиум по результатам исследования средней атмосферы. Москва, октябрь 1986 г. (Тезисы докл.). М., 1986. С. 111.
15. Задорожный А. М. // Изв. АН СССР. ФАО. 1983. Т. 19. С. 1272.
16. Aikin A. C., Maier E. J. R. // Rev. Sci. Instrum. 1978. V. 49. № 8. P. 1034.
17. Задорожный А. М. // В сб.: Исследование нижней ионосферы. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР. 1982. С. 67.
18. The Stratosphere 1981: Theory and Measurements. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project. Report № 11. 1982. 503 p.
19. Zadorozhny A. M., Dyominov I. G., Perov S. P. // J. Atm. Terr. Phys. 1982. V. 44. № 6. P. 471.
20. Задорожный А. М., Гинзбург Э. И. // Геомагнетизм и аэронавигация 1977 Т. 17. № 6. С. 1050.
21. Власов М. Н., Медведев В. В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1984. Т. 27. № 4. С. 415.
22. Brasseur G. // Handbook for MAP. 1984. V. 10. P. 116.
23. Gerard J.-C., Roble R. G., Rusch D. W., Stewart A. I. // J. Geophys. Res. 1984. V. 89. № A3. P. 1725.
24. Solomon S., Crutzen P. J., Roble R. G. // J. Geophys. Res. 1982. V. 87 № C9. P. 7206.
25. Данилов А. Д., Власов М. Н. Фотохимия ионизированных и возбужденных частиц в нижней ионосфере. Л.: Гидрометеониздат. 1973. 200 с.

Новосибирский Государственный  
университет

Поступила в редакцию  
30 мая 1988 г.

**A. M. Zadorozhny, G. A. Tuchkov. The Nitric Oxide Altitude Distribution in the Stratosphere and Mesosphere.**

A photoionization nitric oxide detector on board a meteorological rocket is reported. The results obtained from four experiments carried out in the December of 1985 are presented as compared with other experimental measurements and 1-D photochemical model predictions. It is shown that the theoretical data can be fitted to the experimental observations for the upper mesosphere by taking into account molecules in excited vibrational states.  $O_2^{\#}(v \geq 2)$ , formed at the altitudes of interest in the oxygen and hydrogen recombination cycles at atomic hydrogen.