

А.М. Самусенко

ОБ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ НОЧНОГО СВЕЧЕНИЯ МЕЗОСФЕРНОГО НАТРИЯ

Рассмотрен механизм ночного свечения мезосферного натрия, обусловленный взаимодействием окружающей среды с газообразными соединениями, происхождение которых связано с человеческой деятельностью. Показано, что на высотах 80–100 км интенсивность и функция источников излучения Na могут на два-три порядка превосходить средние значения аналогичных величин в невозмущенной атмосфере.

В последние годы весьма интенсивно исследуются вопросы, связанные с описанием ночного излучения атмосферного натрия [1–3]. Достигнут существенный прогресс в объяснении механизма возбуждения $\text{Na}(^2P)$ в ночных условиях. С его помощью рассчитаны характеристики излучения, которые при соответствующем подборе констант химических реакций, ответственных за возбуждение $\text{Na}(^2P)$, приводят к вполне удовлетворительному согласию с наблюдаемыми величинами. В то же время, несмотря на очевидные успехи, остается еще ряд проблем, связанных как с уточнением природы самого свечения, так и с имеющимися на сегодняшний день возможностями его описания. Однако не только эти проблемы оказывают влияние на интерпретацию атмосферных данных. Дополнительные трудности могут привносить факторы, связанные с изменением атмосферных условий под действием различного рода возмущений и, в частности, возмущений, вызванных антропогенным воздействием на атмосферу. Ниже рассмотрен один из механизмов такого воздействия.

В атмосферу Земли летательными аппаратами выбрасывается большое количество газообразных продуктов сгорания топлива, в том числе и соединения, содержащие Na. Относительная доля последних составляет 10^{-6} – 10^{-4} [4,5] (см. табл. 1). Продукты сгорания, смешиваясь с атмосферой, формируют долгоживущее образование, которое в дальнейшем будем называть следом. Вследствие неравновесности между некоторыми продуктами сгорания и отдельными атмосферными составляющими идут химические реакции. Среди них реакции с участием натрия занимают особое место благодаря значительному превышению начальных концентраций $[\text{Na}]_0$ в следе над его концентрациями в атмосфере $[\text{Na}]_{\text{атм}}$. Для Na и его соединений кинетическая схема реакций, протекающих в ночном следе на высотах $z = 80$ – 100 км (область атмосферного ночного свечения линии NaD), не сильно отличается от аналогичной схемы в невозмущенной атмосфере. Оба эти обстоятельства (существенная разница в значениях $[\text{Na}]_0$ и $[\text{Na}]_{\text{атм}}$ и схожесть кинетических схем в следе и атмосфере) приводят к тому, что в следе концентрации $[\text{Na}]$ на $z \in 80$ – 100 км в течение какого-то времени на несколько порядков превосходят концентрации $[\text{Na}]_{\text{атм}}$. Соответственно и свечение участка атмосферы, содержащего след, некоторое время должно быть значительно интенсивней среднего атмосферного свечения на длине волны 589,3 нм.

Таблица 1

Типичные значения относительных концентраций выхлопных газов [4]

H_2	CO	H_2O	CO_2	HCl	N_2	H	OH	Cl	Na	NaCl
0,29	0,24	0,14	0,02	0,15	0,083	1,3–3	5,5–5	3,7–4	1,7–6	2,0–4

Примечание: $a - \nu \equiv a \cdot 10^{-\nu}$

Описание эволюции следа — сложная кинетико-газодинамическая задача. Так как нас больше интересует кинетическая ее часть, то в дальнейшем ограничимся изложенной в [6] упрощенной моделью динамики. Кратко она состоит в следующем. В вертикально возмущенной области пространства предполагается быстрое начальное турбулентное смешение продуктов сгорания с атмосферой так, что концентрации атмосферных составляющих в следе и окружающем его пространстве в момент времени $t = 0$ примерно одинаковы. Закон расширения следа вдоль радиуса для простоты задается в виде

$$R^2(t) = R_0^2 \left(1 + \frac{t}{\tau_d} \right), \quad (1)$$

где R_0 — начальный размер следа. Величина τ_d характеризует скорость эволюции следа. Однако на больших промежутках времени ($t/\tau \sim 100$) ее, строго говоря, нельзя считать характерным временем газодинамических процессов вследствие зависимости τ_d от t .

Уравнения, описывающие кинетику, составляются не для концентраций реагентов в единице объема, как это обычно принято, а для их количества во всем объеме следа толщиной δz . Такой подход, с одной стороны, дает возможность избавиться от учета газодинамических процессов, но, с другой стороны, обедняет реальную картину, так как позволяет получать только средние значения концентраций продуктов химических реакций. Характерное время расширения следа на начальном этапе ($t/\tau_d \lesssim 10-50$) полагается равным 2,5 с.

Реакции, ответственные за изменение натрийсодержащих компонентов в следе, приведены в табл. 2. Там же даны константы скорости процессов и характерные времена жизни $\tau_{хим}$ для Na и его соединений.

Таблица 2

Основные реакции в ночном следе с участием натрия

№ п/п	Реакция	k , см ⁻³ с	$\tau_{хим}$, с	Литература
1	$\text{Na} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NaO} + \text{O}_2$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	20	[7]
2	$\text{Na} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{N}_2$	$6,7 \cdot 10^{-31} e^{\frac{290}{T}}$	$10-10^3$	[8]
3а	$\text{NaO} + \text{O} \rightarrow \text{Na} + \text{O}_2$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0,005—0,2	[9]
3б	$\rightarrow \text{Na}(P) + \text{O}_2$			
4	$\text{NaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{OH}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	0,001—0,01	[10]
5а	$\text{NaO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}$	$\frac{k_{5a} + k_{5b}}{k_5} > 0,2$	0,005—0,05	[10]
5б	$\rightarrow \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$			
5в	$\rightarrow \text{Na}(^2P) + \text{H}_2\text{O}$			
6	$\text{NaO} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{OH}$	$2 \cdot 10^{-10}$	0,001—0,01	[11]
7	$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-10}$	0,001—0,01	[11]
8	$\text{NaO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HO}_2$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,001—0,01	[12]

При оценке $\tau_{хим}$ для $[\text{O}_3]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{O}]$, $[\text{N}_2]$ использованы значения атмосферных концентраций, для $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}_2]$, $[\text{HCl}]$ — начальные концентрации продуктов сгорания в следе в соответствии с относительными долями, приведенными в табл. 1 (о распределении последних по высоте см. ниже). Все константы откорректированы с учетом последних экспериментальных данных. Интересно, что в следе в отличие от невозмущенной атмосферы есть дополнительный (5в) канал возбуждения $\text{Na}(^2P)$. Так как до настоящего времени величина $k_{5в}$ не измерена, то ниже он во внимание не принимается.

Из табл. 2 видно, что процессы 3—8 протекают практически мгновенно как по отношению к реакциям 1, 2, так и по отношению к процессу турбулентного смешения. Благодаря этому обстоятельству на интересующих нас временах ($t \gtrsim \tau_d$) концентрации в быстропротекающих процессах всегда квазистационарны. Важно и то, что NaOH и NaO₂ очень быстро перерабатываются в химически инертный в ночных условиях NaCl. Это, конечно, сказывается на величине скорости спадания интенсивности излучения $\text{Na}(^2P)$ со временем, но существенно упрощает описание химической кинетики, так как нет необходимости следить за изменением компонентов NaO₂ и NaOH.

С учетом высказанных предположений и сделанных замечаний система уравнений для описания кинетики возбуждения $\text{Na}(^2P)$ в следе имеет вид

$$\frac{d\{\text{NaO}\}}{dt} = k_1[\text{O}_3]\{\text{Na}\} - (k_3[\text{O}] + k_4[\overline{\text{H}_2\text{O}}] + k_5[\text{H}_2] + k_7[\text{HCl}])\{\text{NaO}\}; \quad (2)$$

$$\frac{d\{\text{Na}\}}{dt} = - (k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}_2][\text{N}_2])\{\text{Na}\} + (k_3[\text{O}] + 0,2k_5[\overline{\text{H}_2}])\{\text{NaO}\}.$$

В (2) $\{X\} \equiv \delta z \int_0^{R(t)} [X(r, t)] 2\pi r dr$ — число молекул сорта X в объеме следа толщиной δz ;

$$\overline{[Y]} = \frac{[Y]_0 R_0^2}{R^2(t)} \quad (3)$$

— средняя концентрация молекул сорта Y в следе в момент времени t . Отметим, что все $\overline{[Y]}$ зависят в системе (2) только от газодинамических процессов.

Условие квазистационарности для первого из уравнений (2) означает, что $\frac{d[\text{NaO}]}{dt} = 0$. Это сразу дает

$$\{\text{NaO}\} = \frac{k_1 [\text{O}_3] \{\text{Na}\}}{k_3 [\text{O}] + k_4 [\text{H}_2\text{O}] + k_5 [\text{H}_2] + k_7 [\text{HCl}]} . \quad (4)$$

Используя (1) при фиксированном значении τ_d , а также (3) и (4), найдем решение второго уравнения системы (2):

$$\{\text{Na}\} = \{\text{Na}\}_0 e^{-k_2[\text{O}_2]N_2 t} \left(1 + \frac{t}{\tau_d} \frac{k_3 [\text{O}]}{k_3 [\text{O}] + k_4 [\text{H}_2\text{O}]_0 + k_5 [\text{H}_2]_0 + k_7 [\text{HCl}]_0} \frac{k_3 [\text{O}]}{k_3 [\text{O}]} \right)^{-\tau_d \frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_3 [\text{O}]} (k_4 [\text{H}_2\text{O}]_0 + 0,8 k_5 [\text{H}_2]_0 + k_7 [\text{HCl}]_0)} \quad (5)$$

Средние концентрации $[\overline{\text{Na}}]$ и $[\overline{\text{NaO}}]$ определяются при помощи (4) и (5) по формулам

$$[\text{Na}] = \frac{\{\text{Na}\}}{\pi R^2(t) \delta z}, \quad [\overline{\text{NaO}}] = \frac{\{\text{NaO}\}}{\pi R^2(t) \delta z} .$$

Расчет характеристик свечения прямо связан с вычислением функции источников

$$\frac{\varepsilon}{h\nu} = A [\overline{\text{Na}}(^2P)] = k_{36} [\text{O}] [\overline{\text{NaO}}],$$

где ε — энергия, излучаемая в линии NaD в единицу времени единицей объема по всем направлениям; $h\nu$ — энергия кванта оптического перехода Na ($^2P \rightarrow ^2S$); A — коэффициент Эйнштейна. Выражение для интенсивности излучения следа на $\lambda = 589,3$ нм вдоль направления l в объемном приближении имеет вид

$$I = \frac{h\nu}{4\pi} k_3 [\text{O}] \int_l [\overline{\text{NaO}}] dl .$$

Значения $[\overline{\text{NaO}}]$ определялись для следующего модельного распределения $[\text{Na}]_0$ по высоте z .

z , км	80	82,5	85	87,5	90	92,5	95	97,5	100
$[\text{Na}]_0$, см ⁻³	1,0+8	8,4+7	7,2+7	5,8+7	4,2+7	3,5+7	2,8+7	2,2+7	1,5+7
$a+b \equiv a \cdot 10^b$									

Распределение получено при относительной концентрации натрия в продуктах сгорания $2 \cdot 10^{-6}$. Для сравнения укажем, что максимум величины $[\text{Na}]_{\text{атм}}$ приходится на $z \approx 90$ км и составляет $\sim 5 \cdot 10^3$ см⁻³ [1].

Суммарная относительная концентрация $[\text{H}_2\text{O}]_0$, $[\text{H}_2]_0$ и $[\text{HCl}]_0$ заключена в пределах 0,5–0,6 [4]. Учет этого факта совместно с данными табл. 2 позволяет установить связь

$$k_4 [\text{H}_2\text{O}]_0 + k_5 [\text{H}_2]_0 + k_7 [\text{HCl}]_0 \simeq 4 \cdot 10^{-5} [\text{Na}]_0 .$$

Что касается распределений $[\text{O}]$ и $[\text{O}_3]$ по z , то для $[\text{O}]$ использован такой же профиль, как и в [6], а профиль для $[\text{O}_3]$ позаимствован из [13].

Величина ε , как функция z и t , а также интенсивность излучения следа в линии NaD вдоль z приведены в табл. 3. В последней графе для сравнения представлены аналогичные величины, характеризующие атмосферное ночное излучение Na. Необходимая для расчетов константа скорости возбуждения Na по каналу 36 определялась, как это обычно принято, по формуле $k_{36} = k_{3/3}$ [13].

Из табл. 3 видно, что в следе основная область образования возбужденного натрия расположена, как и в атмосфере, вблизи $z = 90$ км. Принципиальное же отличие состоит в том, что для приведенного временного интервала функция источников в следе на два-три порядка превосходит функцию источников в невозмущенной атмосфере. Малая роль низких высот ($z < 85$ км) обусловлена двумя факторами. Во-первых, здесь весьма эффективен вынос Na посредством реакций 2 и 8 в химически инертный в ночных условиях NaCl. Во-вторых, для $z < 85$ км величина отношения

$$\frac{k_3 [\text{O}]}{k_3 [\text{O}] + k_4 [\text{H}_2\text{O}]_0 + k_5 [\text{H}_2]_0 + k_7 [\text{HCl}]_0} ,$$

характеризующая в реакциях 1–8 степень регенерации атмосферного натрия, значительно меньше единицы. На больших высотах ($z \geq 97,5$ км) влияние указанных факторов заметно ослабевает, однако сказывается быстрое уменьшение $[O_3]$ с ростом z . Что касается величины I , то она вплоть до $t = 100$ с существенно превосходит интенсивность атмосферного свечения. (Необходимо отметить, что значения I для $t \lesssim 5$ с не совсем корректны — вдоль оси z след не является оптически тонким в первые несколько секунд).

Таблица 3

Функция источников $\frac{\varepsilon}{h\nu} \left(\frac{\text{фотон}}{\text{см}^3\text{с}} \right)$ и интенсивность излучения $I(R,R \equiv 10^6 \frac{\text{фотон}}{\text{см}^3\text{с}})$ линии NaD в следе

z , км	t , с							Атмосфера, [1]
	0	5	10	25	50	75	100	
80	1,6+3	7,7+2	3,7+2	37	0,9	$\ll 1$	$\ll 1$	1
82,5	3,0+3	2,7+3	1,9+3	6,3+2	1,1+2	18	3	7
85	1,6+4	1,2+4	1,0+4	4,7+3	1,5+3	5,0+3	2,1+2	23
87,5	2,5+4	1,9+4	1,5+4	8,0+3	3,3+3	1,6+3	8,7+2	87
90	5,0+4	3,3+4	2,4+4	1,3+4	5,7+3	3,3+3	2,2+3	87
92,5	4,0+4	2,8+4	2,3+4	1,2+4	6,7+3	4,3+3	3,3+3	70
95	1,6+4	1,1+4	9,0+3	5,3+3	3,0+3	2,1+3	1,6+3	40
97,5	3,7+3	2,7+3	2,0+3	1,2+3	7,0+2	5,0+2	4,0+2	8
100	1,2+3	6,3+2	4,3+2	2,4+2	1,4+2	1,0+2	70	—
I	4,0+4	3,0+4	2,5+4	1,2+4	6,0+3	3,5+3	2,5+3	1,0+2

Распространение предложенного механизма на длительность более чем 100 с может привести к существенным ошибкам, вследствие того, что $\tau_d \approx \text{const}$ на временном интервале, подчиненном условию $t/\tau_d < 100$. Так как в данной модели предполагается быстрое (по отношению к кинетическим процессам) смешение продуктов сгорания с атмосферой, то полученные для следа значения интенсивностей максимальны. В случае если лимитирующей стадией окажется газодинамика, то значения интенсивностей при прочих равных условиях будут меньше приведенных в табл. 3.

1. Swider W. // Planet Space Sci. 1986. V. 34. № 7. P. 603.
2. Kirchhoff V. W. J. H. // Can. J. Phys. 1986. V. 64. № 12. P. 1664.
3. Uchiyumi M., Fujiwara M. // Mem. Nat. Inst. Polar Res. 1987. № 47. P. 67.
4. Jensen D. E., Pergament H. S. // Comb. Flame. 1971. V. 17. № 2. P. 115.
5. Jensen D. E., Spalding D. B. et al. // Comb. Flame. 1979. V. 34. № 3. P. 309.
6. Самусенко А. М. // Оптика атмосферы, 1989. Т. 2. № 8. С. 811–820.
7. Silver J. A., Kolb G. E. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 14. P. 3263.
8. Husain D., Plane J. M. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1982. V. 78. № 1. P. 163.
9. Plane J. M. C., Husain D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1986. V. 82. № 11. P. 2047.
10. Ager III J. W., Howard C. J. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 2. P. 921.
11. Silver J. A., Stanton A. C. et al. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 14. P. 3123.
12. Silver J. A., Kolb C. E. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 14. P. 3267.
13. Bantle M., Liewillyn E. J., Solheim B. H. // J. Atmosph. Terr. Phys. 1984. V. 46. № 3. P. 265.

Институт физики АН БССР,
Минск

Поступила в редакцию
9 февраля 1989 г.

A. M. Samusenko. On a Mechanism of Night Mesospheric Na Glow.

A mechanism of night mesospheric Na glow is considered, that is due to the interaction of environment with gaseous compounds whose origin is connected with human activity. It is shown that at altitudes of 80–100 km Na radiation intensity and radiation source function in the interaction region can be by a factor of 10^2 – 10^3 greater than mean values of the similar quantities in undisturbed atmosphere.