



# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 43, номер 6, 2024

---

---

## Элементарные физико-химические процессы

Адамсон С.О., Харлампики Д.Д., Штыркова А.С., Уманский С.Я.,  
Дьяков Ю.А., Морозов И.И., Степанов И.Г., Голубков М.Г.

Реакция атомарного фтора с бензолом 3

---

## Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Ларин И.К., Прончев Г.Б., Трофимова Е.М.

Гетерогенная реакция диметилсульфида с атомом хлора 16

---

## Горение, взрыв и ударные волны

Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Котов М.А.

Измерение концентрации электронов в окрестности сильной ударной волны 25

Быкова Н.Г., Кусов А.Л., Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Забелинский И.Е.

Спектральная модель для расчета радиационных характеристик ударно-нагретого газа 33

---

## Химическая физика экологических процессов

Морозов А.Н., Табалин С.Е., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б., Глушков В.Л., Дёмкин П.П., Небритова О.А.,  
Голяк Иг.С., Барков Е.В., Чеботаев А.В., Дроздов М.С., Светличный С.И., Фуфурин И.Л.

Оценка выбросов металлургических предприятий методом инфракрасной фурье-спектроскопии 41

---

## Химическая физика атмосферных явлений

Зеленов В.В., Апарина Е.В.

Механизм захвата  $O_3$  на компоненте  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  морской соли 53

Ларин И.К., Прончев Г.Б., Ермаков А.Н.

Влияние частиц слоя Юнге на длину цепи разрушения озона в атмосфере 64

Денисенко В.В., Розанов Е.В., Белюченко К.В., Бессараб Ф.С., Голубенко К.С., Клименко М.В.

Возмущение ионосферного электрического поля при повышении эманации радона 72

Замай С.С., Денисенко В.В., Клименко М.В., Клименко В.В., Анисимов С.В.

Математическое моделирование возмущения атмосферного электрического поля  
во время геомагнитной бури 17 марта 2015 года 81

**Курдяева Ю.А., Бессараб Ф.С., Борчевкина О.П., Клименко М.В.**

Мультимодельное исследование влияния атмосферных волн от тропосферного источника на ионосферу во время геомагнитной бури 27–29 мая 2017 года

91

**Голубков М.Г., Суворова А.В., Дмитриев А.В., Голубков Г.В.**

Статистический анализ возрастных потоков энергичных электронов в низкоширотной ионосфере по данным спутников NOAA/POES и MetOp с 1998 по 2022 год

105

---

---

УДК 544.183.26; 544.43; 539.193

## РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО ФТОРА С БЕНЗОЛОМ

© 2024 г. С. О. Адамсон<sup>1,\*</sup>, Д. Д. Харлампи<sup>2,3</sup>, А. С. Штыркова<sup>2</sup>, С. Я. Уманский<sup>1</sup>,  
Ю. А. Дьяков<sup>1,4</sup>, И. И. Морозов<sup>1</sup>, И. Г. Степанов<sup>1</sup>, М. Г. Голубков<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия<sup>3</sup>Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия<sup>4</sup>Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

\*E-mail: sergey.o.adamson@gmail.com

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 07.09.2023

Бензол относится к одному из наиболее распространенных в промышленности классов химических веществ. Как правило, в атмосферу он попадает в основном вследствие техногенных аварий, а также при испарении растворителей. Бензол и его производные токсичны и негативно влияют на окружающую среду и организм человека. Поэтому вопросы трансформации бензола в атмосфере представляют повышенный интерес. В настоящей работе методом функционала плотности рассчитаны структуры и электронные энергии равновесных конфигураций и переходных комплексов систем  $C_6H_6F$  и  $C_6H_6F^+$ . Показано, что взаимодействие бензола с атомарным фтором может протекать по двум каналам: отщепление водорода с образованием фенил-радикала и присоединение атома фтора с образованием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала. Установлено, что для диссоциации ипсо-фторциклогексадиенил-радикала на фторбензол и атомарный водород необходимо затратить около 27 ккал/моль. Это указывает на малую вероятность протекания этого процесса при низких температурах. В условиях эксперимента, когда температура атомов фтора составляет около 1000 К, происходит распад ипсо-фторциклогексадиенил-радикала с образованием фторбензола. При этом протекание вторичных реакций маловероятно. Выводы, сделанные на основе анализа результатов квантовохимических расчетов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* газофазная реакция, механизм реакции, гамильтониан реакционного пути, бензол, атомарный фтор, теория функционала плотности.

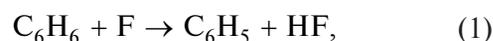
DOI: 10.31857/S0207401X24060018

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Бензол является промышленным сырьем для производства красителей, пластмасс, синтетического каучука, лекарств и т.д. При объемах мирового производства в десятки млн т/год бензол неизбежно попадает в окружающую среду, в том числе и в атмосферу. Для прогнозирования свойств атмосферы в условиях промышленного загрязнения необходимо знать кинетику реакций бензола как с ее естественными компонентами, так и с загрязнителями. Поскольку фтор и хлор используются в промышленном органическом синтезе наряду с бензолом, то их взаимодействие с бензолом в газовой фазе происходит в нижних слоях атмосферы. Это является одной из причин повышенного интереса к исследованию механиз-

мов данных реакций. Кроме того, реакция атомов фтора с бензолом может использоваться в определении структуры и свойств свободных радикалов в качестве источника фенил- и фторциклогексадиенил-радикалов [1, 2] или для синтеза фторзамещенных производных бензола [3].

Анализ спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показал, что при фотолизе смеси бензола и молекулярного фтора в аргоновой матрице присутствуют фторциклогексадиенил- и фенил-радикалы [1]. С учетом этого факта была предложена схема фторирования бензола, включающая реакции отрыва водорода и присоединения фтора:



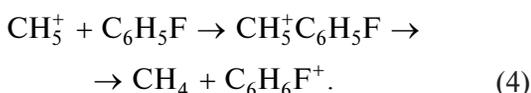


Позже образование фторциклогексадиенил-радикала было подтверждено экспериментами в скрещенных пучках [4–9] и аргоновой матрице [10]. Кроме того, было найдено, что при давлениях 0.4–4 атм единственным стабильным продуктом газофазного фторирования бензола является фторбензол, выход которого составляет 6–10% [11]. Для объяснения этого результата был предложен механизм образования фторбензола, включающий реакцию присоединения фтора (2) с образованием колебательно-возбужденного фторциклогексадиенил-радикала  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^*$ , его столкновительную релаксацию и последующую диссоциацию, т.е.



Образование фторбензола также было подтверждено экспериментами в скрещенных пучках [7, 8, 12, 13] и в проточном реакторе низкого давления [2]. Помимо факта присутствия фторбензола в продуктах реакции, было найдено, что замещение (3) является ведущим каналом при фторировании бензола [2, 13, 14]. При фторировании в проточном реакторе низкого давления выход фторбензола был оценен в  $80 \pm 20\%$  [2], что значительно отличается от результатов эксперимента [11].

Абсолютная величина суммарной константы скорости реакций (1) и (3) и отношение констант скоростей отрыва и замещения водорода были измерены при комнатной температуре в проточном реакторе низкого давления с масс-спектрометрическим контролем продуктов [2]. Относительные скорости этих реакций были независимо оценены методом конкурирующих реакций [15, 16]. Отдельно оценивались абсолютное и относительное значения констант скорости реакции (1) отрыва водорода [17]. Следует отметить, что применение масс-спектрометрии для анализа состава реакционной смеси в методе конкурирующих реакций может приводить к систематическим ошибкам в значениях константы скорости. В частности, в присутствии метана [15] фторбензол должен взаимодействовать с ионами  $\text{CH}_5^+$  с образованием интермедиата  $\text{CH}_5^+\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$  [18] и его последующей диссоциацией в камере масс-спектрометра:



Степень влияния этих процессов на выход фторбензола на сегодняшний день недостаточно изучена.

Цель данной работы – расчет структуры и электронных энергий равновесных конфигураций и переходных комплексов системы  $\text{F} + \text{C}_6\text{H}_6$ , результаты которого позволят сделать вывод о возможном механизме реакций отрыва и замещения водорода в бензоле. Актуальность исследования обусловлена тем, что единственная близкая по теме теоретическая работа других авторов [19] была посвящена исключительно рассмотрению структуры и свойств комплексов бензола с галогенами, в том числе и изомеров фторциклогексадиенил-радикала. Механизмы упомянутых выше реакций в ней не рассматривались.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Для определения каналов реакции было использовано приближение гамильтониана реакционного пути. Поскольку в реакциях (1) и (3) участвуют молекулы и радикалы, включающие 40–50 электронов, для расчета стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) основного электронного состояния системы  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$  был использован метод функционала плотности. Вид функционала и тип базиса атомных орбиталей (АО), обеспечивающих разумное согласие результатов с референсными данными, уточнялись по результатам калибровочных расчетов. Так как ранее в работах [20–22] было показано, что гибридные метафункционалы семейств M06–M08 позволяют оценивать термодинамические эффекты в реакциях органических соединений с хорошей точностью, то в качестве кандидатов рассматривались функционалы M06, M06-2X и M08-HX. Расчеты проводились с использованием следующих базисных наборов: А – 6–31++G\*\* [23–25], Б – aug-cc-pVDZ [26, 27] и В – cc-pVTZ [26]. В качестве модельных систем для сравнения функционалов и базисов АО были использованы двухатомные молекулы HF, CF и F<sub>2</sub>. Все расчеты проводились с использованием пакета неэмпирических программ GAMESS US [28, 29].

Сравнение полученных результатов показало, что для молекул HF и CF лучшее согласие с экспериментальными данными [30–32] для равновесного межъядерного расстояния  $R_e$ , колебательной постоянной  $\omega_e$  и энергии диссоциации  $D_e$  наблюдается в базисе В (функционал M08-HX). Отклонение для  $R_e$  здесь составляет не более 0.002 Å, для  $\omega_e$  – около 10 см<sup>-1</sup> и для  $D_e$  – менее 0.15 эВ (3.5 ккал/моль). В остальных случаях добиться одновременного воспроизведения целевых параметров для HF и CF

Таблица 1. Значения параметров  $R_e$  (в Å),  $\omega_e$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) и  $D_e$  (в эВ) для молекул HF, CF и F<sub>2</sub>

Метод	Базис АО	HF ( $X^1\Sigma^+$ )			CF( $X^2\Pi$ )			F <sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+$ )		
		$R_e$	$\omega_e$	$D_e$	$R_e$	$\omega_e$	$D_e$	$R_e$	$\omega_e$	$D_e$
B3LYP	А	0.9277	4075	5.96	1.2901	1270	5.65	1.4117	1034	1.51
	Б	0.9259	4066	5.97	1.2906	1244	5.62	1.4031	1025	1.52
	В	0.9225	4094	5.94	1.2761	1305	5.80	1.3976	1053	1.63
M06	А	0.9196	4225	6.11	1.2786	1331	5.73	1.3928	1046	1.38
	Б	0.9182	4238	6.09	1.2785	1305	5.67	1.3834	1039	1.38
	В	0.9153	4230	6.04	1.2622	1371	5.91	1.3767	1074	1.51
M06-2X	А	0.9227	4180	5.93	1.2781	1337	5.67	1.3797	1145	1.35
	Б	0.9212	4167	5.94	1.2788	1311	5.66	1.3712	1137	1.39
	В	0.9183	4193	5.94	1.2681	1358	5.78	1.3667	1163	1.48
M08-NX	А	0.9234	4128	6.10	1.2842	1294	5.65	1.3821	1140	1.41
	Б	0.9213	4113	6.10	1.2848	1261	5.64	1.3730	1133	1.43
	В	0.9183	4135	6.05	1.2726	1316	5.73	1.3686	1157	1.52
CCSD(T)	А	0.9250	4123	5.77	1.3012	1253	5.26	1.4571	850	1.30
	Б	0.9239	4080	5.84	1.3056	1206	5.20	1.4498	827	1.30
	В	0.9163	4193	5.97	1.2735	1332	5.61	1.4136	922	1.53
Эксперимент	—	0.9168 <sup>а, б</sup>	4138 <sup>а</sup>	6.11 <sup>в</sup> 6.14 <sup>б</sup>	1.2718 <sup>а</sup>	1308 <sup>а, г</sup>	5.50 <sup>д</sup> 5.75 <sup>е</sup>	1.4119 <sup>а</sup>	917 <sup>а</sup>	1.66 <sup>а, в, ж</sup>

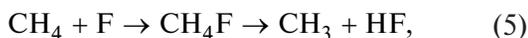
<sup>а-д)</sup> Данные работ [30, 31, 33, 32, 34] соответственно.

<sup>е)</sup> Данные работы [35], для оценки энергии основного колебательного состояния ( $v = 0$ ) использованы молекулярные постоянные из работы [30].

<sup>ж)</sup> Данные работы [36].

не удается (см. табл. 1). Для молекулы F<sub>2</sub> наилучшие результаты были получены в базисе минимального размера (А) с функционалом B3LYP. В этом случае ошибка для  $R_e$  составляет менее 0.001 Å, а для  $\omega_e$  — около 50  $\text{см}^{-1}$ . В базисах Б и В ошибки оказываются значительно больше: 0.02–0.04 Å для  $R_e$  и 120–150  $\text{см}^{-1}$  для  $\omega_e$ . Поскольку для F<sub>2</sub> значительные ошибки наблюдаются у всех опробованных функционалов семейств M06–M08 (см. табл. 1), то следует предположить, что функционалы этого семейства неприменимы к расчету сильно коррелированных многоэлектронных систем. Рассматриваемая система F + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> содержит единственный атом фтора, что позволяет считать сильные корреляционные эффекты маловероятными. Поэтому для поиска стационарных точек ППЭ был выбран функционал M08-NX (базис В).

Для оценки точности выбранной методики были проведены расчеты энергий переходных комплексов и равновесных геометрических конфигураций стабильных участников реакции отрыва водорода:



константа скорости которой близка к константе реакции (1) [17]. Реакция (5) имеет два канала: CH<sub>4</sub>+F(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) и CH<sub>4</sub>+F(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), с разными переход-

ными комплексами и состояниями продуктов. Различие этих каналов по энергии составляет около 400  $\text{см}^{-1}$  (1.14 ккал/моль). На сегодняшний день используемые экспериментальные методы не предполагают раздельного измерения констант скорости реакции (5) для компонентов F(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) и F(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) [37, 38]. Как следствие, оба компонента должны присутствовать в реакционной смеси в соотношении, зависящем от способа получения атомарного фтора. Поскольку экспериментальная энергия активации реакции (5), составляющая 0.4–1.9 ккал/моль [39, 40], близка к разности энергий между состояниями F(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) и F(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), то результаты измерения константы скорости невозможно объяснить без учета тонкой структуры ППЭ основного электронного состояния системы CH<sub>4</sub> + F.

Теоретические оценки энтальпии  $\Delta H_R^0$  реакции (5) в стандартных условиях (здесь и далее предполагается, что давление  $p = 101\,325$  Па, температура  $T = 298.15$  К) при расширении базисов АО сходятся к экспериментальному значению. При этом для выбранной методики расчета (функционал M08-NX, базис cc-pVTZ) энтальпия реакции (5) составляет  $\Delta H_R^0 = -28.9$  ккал/моль, что на 2.4 ккал/моль больше

Таблица 2. Относительная энергия  $E$  переходного комплекса  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$  и энтальпия  $\Delta H_R^\circ$  реакции (5)

Базис АО	$E$ , ккал/моль			$\Delta H_R^\circ$ , ккал/моль		
	CCSD(T) <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup>	M08-NX	CCSD(T) <sup>a</sup>	B3LYP	M08-NX
cc-pVDZ	2.4	—	−1.9	−21.1	−22.7	−23.3
cc-pVTZ	−0.1	—	−1.5	−28.3	−28.5	−28.9
cc-pVQZ	−0.6	—	−1.2	−30.3	−30.1	−29.9
aug-cc-pVDZ	−0.8	—	−2.1	−29.1	−30.8	−31.2
aug-cc-pVTZ	−1.7	—	−1.5	−30.7	−30.9	−30.6
aug-cc-pVQZ	−0.9	—	−1.0	−31.2	−31.1	−30.8
Эксперимент	1.85 <sup>b</sup> , 0.43 <sup>г</sup>			−31.5 <sup>а</sup> , −31.3 <sup>с</sup>		

<sup>a)</sup> Равновесные геометрические конфигурации получены в том же базисе АО с использованием функционала M08-NX.

<sup>b)</sup> В расчетах с функционалом B3LYP переходное состояние не обнаруживается.

<sup>в-г)</sup> Данные работ [39], [40], [41], [37] соответственно.

экспериментального значения [37] (см. табл. 2). Значения относительных энергий переходного комплекса (за нуль здесь принята полная энергия исходных реагентов с поправкой на энергию основных колебательных состояний), рассчитанные в базисах cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ (функционал M08-NX) попадают в интервал от −1.5 до −1.0 ккал/моль. Для тех же базисов АО значения относительных энергий переходного комплекса, полученные с использованием приближения связанных кластеров CCSD(T), лежат в интервале от −1.7 до −0.1 ккал/моль (см. табл. 2). Полученные оценки значительно отличаются от экспериментальных значений энергии активации, но согласуются с независимыми теоретическими оценками, значения которых лежат в интервале от −0.65 до −0.07 ккал/моль [38].

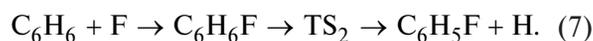
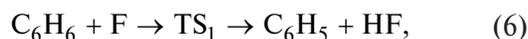
Различия между экспериментальными и теоретическими значениями энергии активации реакции (5) следует рассматривать как систематическую ошибку, возникающую из-за отсутствия учета релятивистских эффектов (тонкой структуры) как при построении ППЭ, так и при проведении экспериментов. Тем не менее близкие значения экспериментальных и теоретических значений констант скорости указывают на возможность использования нерелятивистских полуэмпирических ППЭ для интерпретации экспериментов [37, 38].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

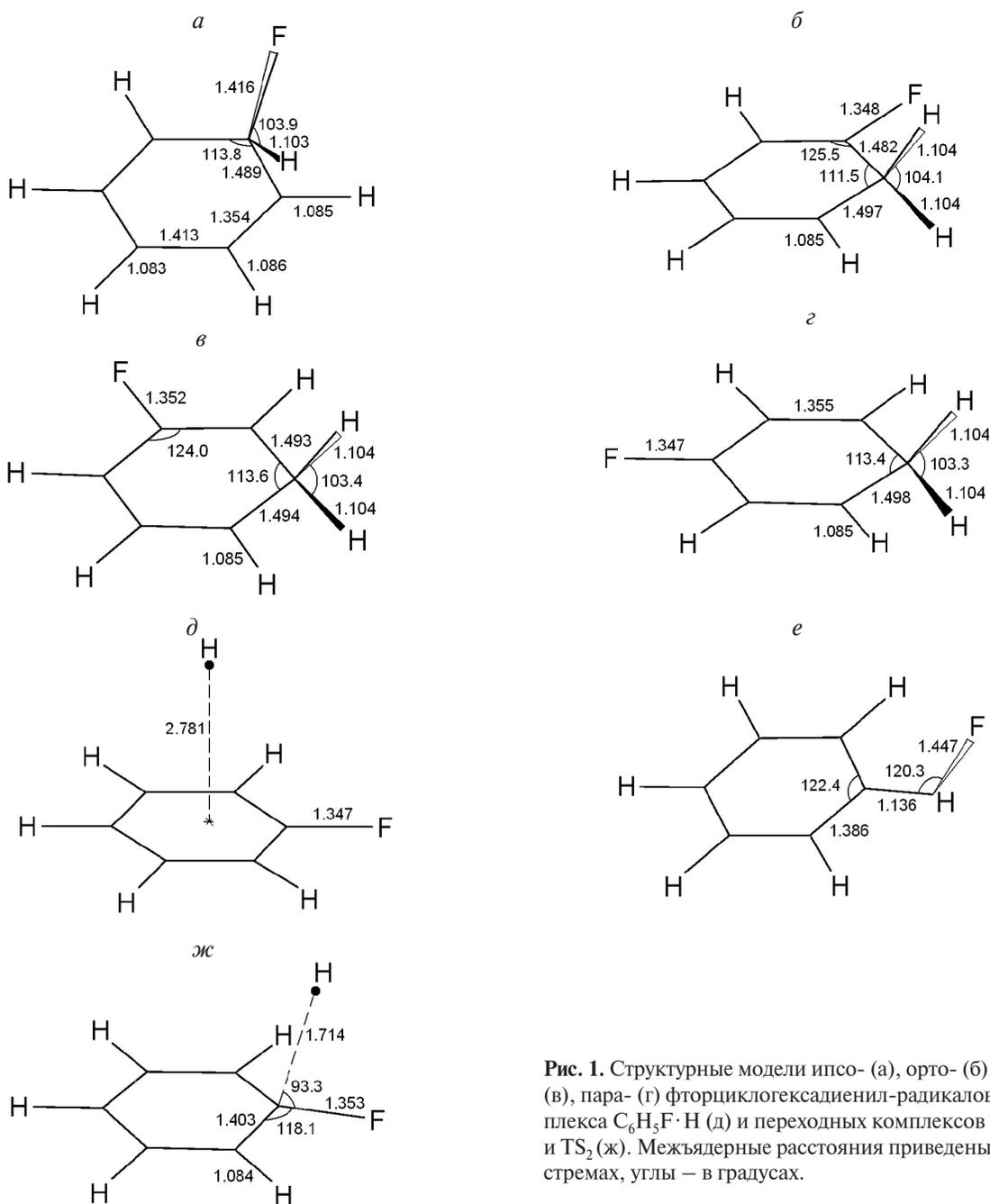
В табл. 3 представлены равновесные геометрические конфигурации ипсо-, орто-, мета-, парафторциклогексадиенил-радикалов  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$ , ван-дерваальсова комплекса  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}\cdot\text{H}$  и переходных комплексов, отвечающих реакциям (1)–(3), рассчитанные с помощью выбранного варианта функционала

плотности (M08-NX, базис V). Кроме того, были найдены равновесные геометрические конфигурации катионов изомерных фторциклогексадиенил-радикалов и переходные комплексы, отвечающие их изомеризации и распаду (см. табл. 3). Структурные модели изомерных фторциклогексадиенил-радикалов и переходных комплексов представлены на рис. 1 и 2. Межъядерные расстояния и валентные углы в ипсо-фторциклогексадиенил-радикале согласуются с соответствующими значениями, рассчитанными с применением функционалов B3LYP и BH&NLYP [19]. Структурные параметры для заряженных изомеров  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$  и их переходных комплексов также согласуются с результатами предыдущих исследований [42–45].

На основании анализа стационарных точек и путей реакции для ППЭ основного электронного состояния системы  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{F}$  можно предположить протекание следующих реакций:



Для реакции отрыва водорода (6) относительная энергия продуктов составляет  $E(6) = E(\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HF}) = -21.1$  ккал/моль (рис. 3). Теоретическая оценка энтальпии реакции в стандартных условиях составляет  $\Delta H_R^\circ(5) = -20.5$  ккал/моль, что согласуется с экспериментальными значениями: −25.0 ккал/моль [2] и −25.9 ккал/моль [15, 16]. Экспериментальных оценок энергии активации для реакции (6) не проводилось, однако было показано, что в образующемся в ходе реакции фтороводороде максимально заселенными оказываются ровибронные уровни с колебательными квантовыми числами  $\nu = 1$  (0.42–0.60) и  $\nu = 2$  (0.30–0.40). На основании этого было сделано предположение о том, что барьер



**Рис. 1.** Структурные модели ипсо- (а), орто- (б), мета- (в), пара- (г) фторциклогексадиенил-радикалов, комплекса  $C_6H_5F \cdot H$  (д) и переходных комплексов  $TS_1$  (е) и  $TS_2$  (ж). Межъядерные расстояния приведены в ангстремах, углы – в градусах.

активации близок к порогу реакции (энергии исходных реагентов) [13, 17]. Теоретическое значение относительной энергии переходного состояния  $E(TS_1) = -2.9$  ккал/моль оказывается на 4.4 ккал/моль ниже суммы энергий фенил-радикала и колебательно-возбужденного фтороводорода с  $\nu = 2$  (см. рис. 3), что не противоречит экспериментальным результатам.

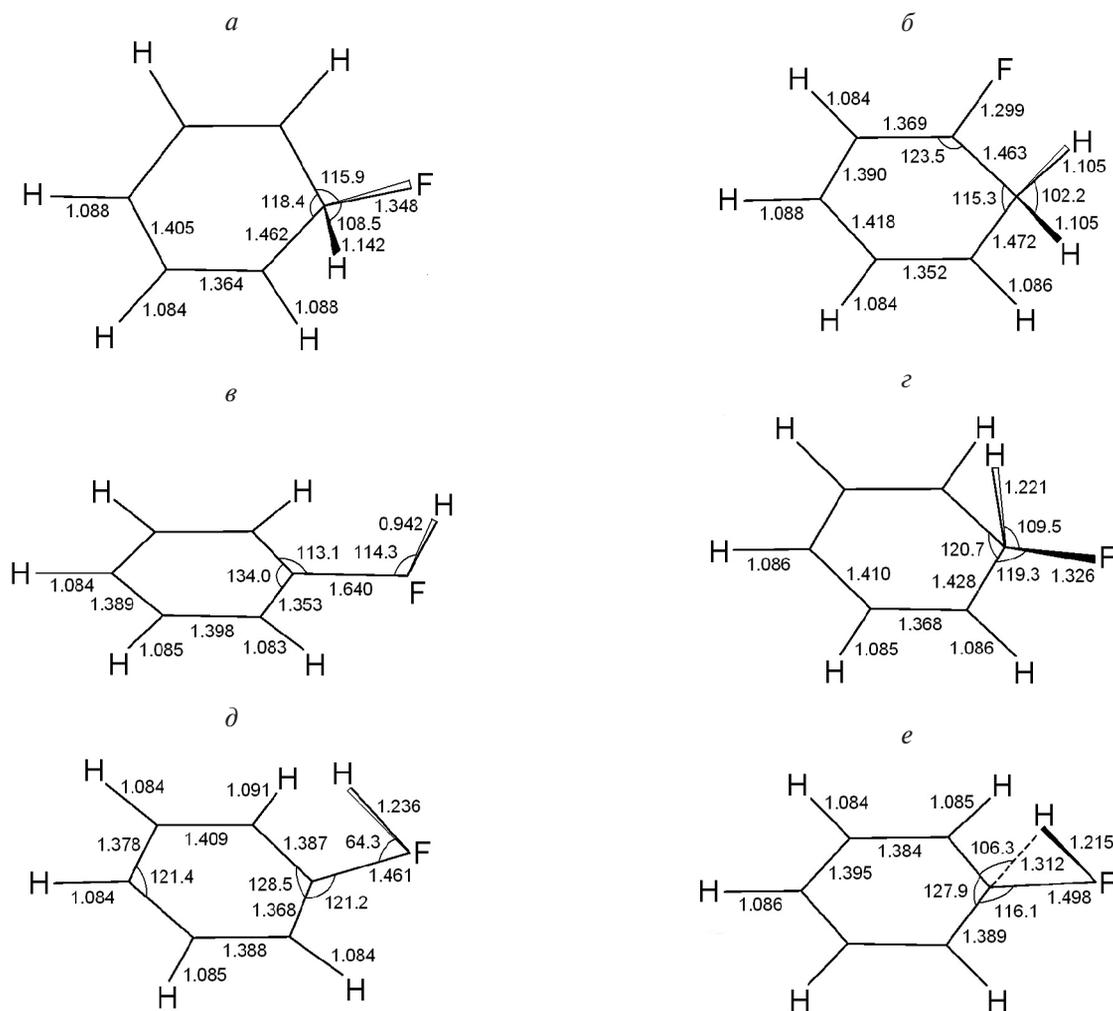
Процесс замещения водорода (7) начинается с безбарьерного присоединения атома фтора к молекуле бензола с образованием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала. Относительная энергия и эн-

тальпия реакции в стандартных условиях составляют (см. рис. 3):

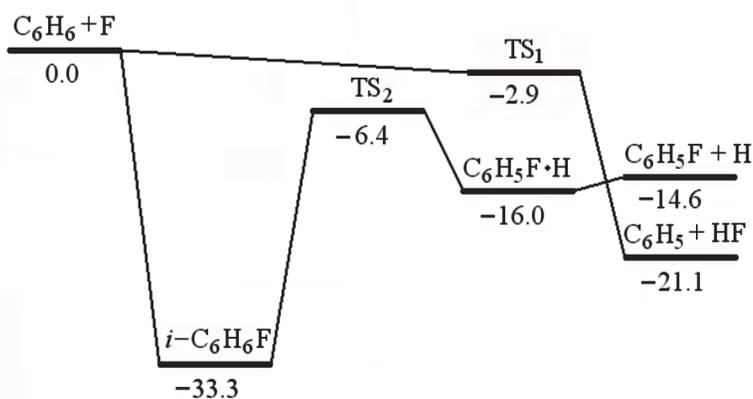
$$E(ipso-C_6H_6F) = -33.3 \text{ ккал/моль}, \quad (8)$$

$$\Delta H_R^\circ(ipso-C_6H_6F) = -33.9 \text{ ккал/моль}. \quad (9)$$

Найденное значение относительной энергии (8) хорошо согласуется с величинами  $-28.9$  и  $-34.0$  ккал/моль, рассчитанными в работе [19] с применением функционалов  $BH\&NLYP$  и  $B3LYP$  соответственно. Энтальпия образования ипсо-фторциклогексадиенила согласуется с теоретическим



**Рис. 2.** Структурные модели катионов ипсо- (а), орто- (б), F-изомера (в) фторциклогексадиенил-радикалов и переходных комплексов  $TS_{oi}$  (г),  $TS_{of}$  (д) и  $TS_{if}$  (е). Индексы в обозначениях переходных комплексов соответствуют номенклатуре изомеров: *o* – орто-, *i* – ипсо-, *F*-изомеров. Межъядерные расстояния приведены в ангстремах, углы – в градусах.



**Рис. 3.** Реакции отрыва и замещения водорода в бензоле. Относительные энергии приведены в ккал/моль.

значением, составляющим  $-31.0$  ккал/моль, но на  $9$  ккал/моль расходится с экспериментальной величиной, равной  $-24.8$  ккал/моль [9, 19]. Реакция замещения завершается диссоциацией ипсо-фторциклогексадиенил-радикала на фторбензол и атом

водорода (см. рис. 3). Процесс является эндотермическим с энергией активации

$$\Delta E = E(TS_2) - E(ipso-C_6H_6F) = 26.9 \text{ ккал/моль} \quad (10)$$

и относительной энергией продуктов

Таблица 3. Основные свойства стабильных участников и переходных комплексов реакций отрыва и замещения водорода. Электронные энергии  $E_{el}$  и энергии основных колебательных состояний  $E_{ZPE}$  приведены в а.е., вращательные постоянные  $A, B, C$  – в  $\text{см}^{-1}$

Интермедиат	Симметрия	$E_{el}$	$E_{ZPE}$	Вращательные постоянные		
				$A$	$B$	$C$
$\text{C}_6\text{H}_6$ (бензол)	$D_{6h}$	-232.272728	0.100943	0.191627	0.191568	0.095799
Ипсо- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$	$C_s$	-332.052150	0.102067	0.164504	0.086938	0.061077
Орто- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$	$C_s$	-332.057841	0.101582	0.176125	0.083502	0.057234
Мета- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$	$C_s$	-332.055540	0.101194	0.176568	0.082452	0.056778
Пара- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}$	$C_s$	-332.054249	0.101224	0.178196	0.081805	0.056636
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}\cdot\text{H}$	$C_s$	-332.016714	0.094209	0.175458	0.082774	0.059285
$\text{C}_6\text{H}_5$ (фенил)	$C_{2v}$	-231.580403	0.087849	0.211608	0.188592	0.099719
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	$C_{2v}$	-331.512398	0.092807	0.190805	0.086191	0.059372
$\text{TS}_1$	$C_s$	-331.999392	0.097821	0.178590	0.061472	0.047088
$\text{TS}_2$	$C_s$	-332.002118	0.094882	0.181664	0.084046	0.058891
$\text{HF}$	$C_{\infty v}$	-100.447456	0.009419	0.00000	20.869525	20.869525
$\text{F}$		-99.725232	–	–	–	–
$\text{H}$		-0.499810	–	–	–	–
Ипсо- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$	$C_s$	-331.774657	0.102266	0.174515	0.085669	0.058663
Орто- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$	$C_s$	-331.803116	0.103179	0.179398	0.084788	0.058169
Ф- $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$	$C_s$	-331.752715	0.101184	0.183284	0.078364	0.055143
$\text{C}_6\text{H}_5^+$	$C_{2v}$	-231.274621	0.085622	0.229556	0.181645	0.101405
$\text{TS}_{oi}$	$C_I$	-331.770214	0.100731	0.180277	0.085217	5.851448
$\text{TS}_{iF}$	$C_s$	-331.705236	0.097587	0.180956	0.082377	0.057044
$\text{TS}_{oF}$	$C_I$	-331.705170	0.097199	0.180974	0.084688	0.058268

$$E(7) = E(\text{C}_6\text{H}_5\text{F} + \text{H}) = -14.6 \text{ ккал/моль.} \quad (11)$$

Теоретическая оценка энтальпии реакции в стандартных условиях составляет

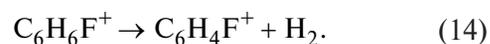
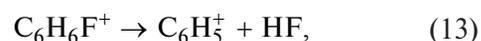
$$\Delta H_R^\circ(7) = -14.4 \text{ ккал/моль,} \quad (12)$$

что хорошо согласуется с экспериментальными данными:  $-15.0$  ккал/моль [2] и  $-12.7$  ккал/моль [15, 16].

Как было указано выше, образование фторбензола подтверждено во многих экспериментах [2, 8, 10, 11, 13], однако его выход зависит от условий проведения эксперимента: давления и температуры реакционной смеси, количеств исходных реагентов, степени их разбавления, типа буферного газа и т.д. Учитывая, что минимальный выход в 6–10% был зафиксирован при фторировании бензола в замкнутом объеме с радиохроматографическим контролем продуктов реакции [11], а максимальный в 80% – в проточном реакторе низкого давления с масс-спектрометрическим контролем [2], можно предположить три варианта процесса образования фторбензола [46]. В первом варианте фторбензол является продуктом распада молекулярного иона

$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$  непосредственно в камере масс-спектрометра. Во втором фторбензол образуется за счет рекомбинации фторциклогексадиенил-радикала или его изомеров с фенил-радикалом. В третьем фторбензол является продуктом диссоциации ипсо-фторциклогексадиенил-радикала в соответствии с механизмом реакции (7).

Из анализа экспериментальных результатов следует, что ион  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$  имеет два основных канала диссоциации:



Канал (13) является низшим по энергии, порог канала (14) лежит на 20.3 ккал/моль выше порога (13). Основным стабильным продуктом диссоциации является HF, что соответствует распаду бензола в канале (13). Парциальный вклад в диссоциацию канала (14) не превышает 4% [42, 44, 45]. Анализ спектра энергий отдачи продуктов реакции показал, что брутто-реакции (13) соответствуют несколько процессов, общим продуктом которых является HF, что подтверждается расчетами ППЭ иона  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}^+$  [42].

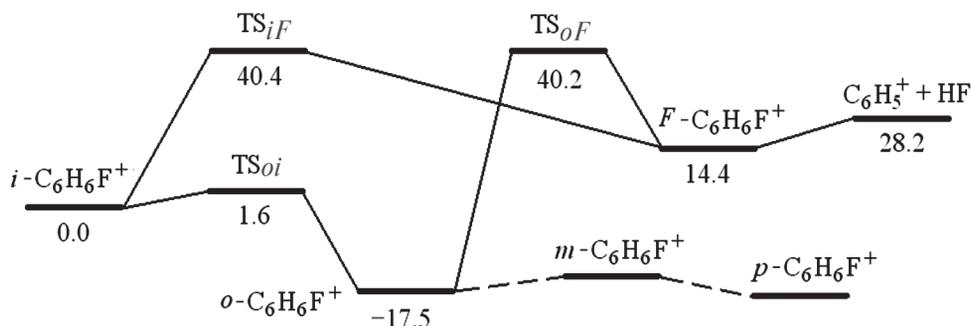


Рис. 4. Реакции изомеризации и распада катиона  $C_6H_6F^+$ . Относительные энергии приведены в ккал/моль.

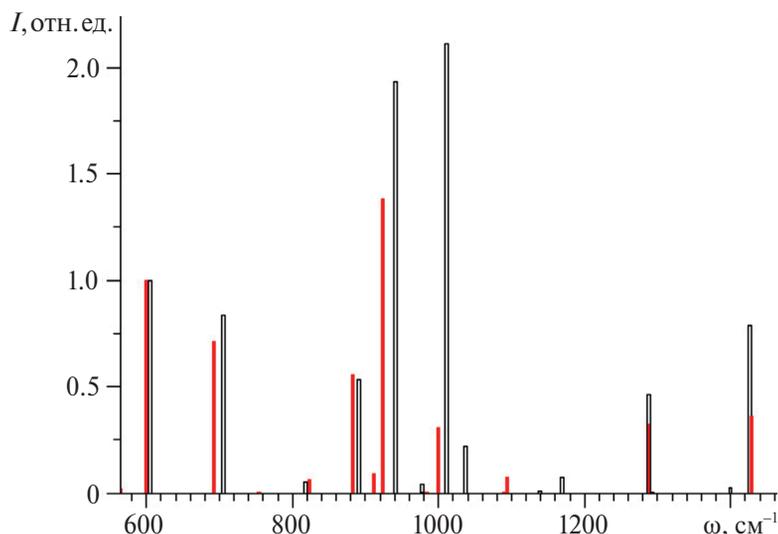


Рис. 5. Линии поглощения радикала  $C_6H_6F$  в ИК-области спектра: красные темные линии – данные эксперимента [10], белые прямоугольники – масштабированные значения рассчитанных частот фундаментальных колебаний (масштабирующий множитель – 0.98).

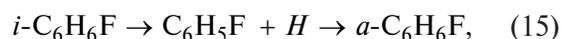
Расчеты авторов подтверждают этот механизм: отклонения в относительных энергиях стабильных изомеров и переходных состояний не превышают 2 ккал/моль (см. рис. 4).

Теоретический механизм предсказывает возможность перегруппировки орто- и ипсо-изомеров  $C_6H_6F^+$  в ион-дипольный комплекс  $C_6H_5^+ \cdot HF$  (F-изомер) с последующей безбарьерной диссоциацией на  $C_6H_5^+$  и HF. Этот результат частично подтверждается экспериментом: в ИК-области спектра поглощения реакционной смеси были идентифицированы отдельные линии орто- и пара-изомеров ионов  $C_6H_6F^+$  [44] и ион-дипольного комплекса  $C_6H_5^+ \cdot HF$  (F-изомера) [18, 43, 45]. Кроме того, была показана возможность диссоциации орто- и ипсо-изомеров  $C_6H_6F^+$  через метастабильные колебательные состояния, минуя стадию образования F-изомера [45].

Таким образом, версию с образованием фторбензола в результате распада  $C_6H_6F^+$  следует отбросить, поскольку основными стабильными продук-

тами распада последнего являются HF и  $H_2$ , а не фторбензол. Далее перейдем к рассмотрению возможности образования фторбензола за счет вторичных реакций.

Брутто-формуле  $C_6H_6F$  соответствуют четыре устойчивых изомера, различающихся положением “лишнего” атома водорода относительно связи C–F (см. рис. 1). Поскольку деформация углеродного каркаса требует значительных затрат энергии, относительные энергии переходных комплексов, отвечающих перегруппировкам изомеров друг в друга, должны быть близки к энергии разрыва связи C–H. Отсюда следует, что изомеризация ипсо-фторциклогексанил-радикала может рассматриваться как последовательность из двух реакций:



где символ “i” соответствует ипсо-изомеру, а символ “a” – любому из изомеров  $C_6H_6F$ . Сравнение полос поглощения в ИК-спектре [10] с частотами

Таблица 4. Частоты фундаментальных колебаний и интенсивности полос поглощения изомерных радикалов C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F

Частота колебания <sup>a</sup> , см <sup>-1</sup>						Интенсивность поглощения, отн. ед.					
1 <sup>b</sup>	2 <sup>b</sup>	3 <sup>c</sup>	4 <sup>a</sup>	5 <sup>c</sup>	6 <sup>ж</sup>	1	2	3	4	5	6
599	605	568	565	588	611	3.089	2.164	0.655	0.375	0.180	0.773
693	705	663	675	706	699	2.195	1.807	33.53	11.21	9.373	141.3
823	818	779	791	764	815	0.204	0.117	8.945	3.119	4.619	177.5
883	892	900	900	873	836	1.708	1.160	6.334	2.530	1.347	0.086
912	—	—	—	—	—	0.283	—	—	—	—	—
924	941	927	919	920	914	4.266	4.187	3.176	2.596	3.826	61.68
1000	1012	991	1020	973	1029	0.947	4.563	3.789	1.892	0.200	20.40
1094	1089	1081	1062	1128	1147	0.221	0.003	1.296	0.045	0.008	6.413
1287	1288	1278	1295	1310	1290	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1428	1427	1423	1414	1452	1469	1.115	1.709	21.59	2.300	20.07	13.90
χ <sup>2</sup>	27.04	66.30	67.01	83.35	88.96	χ <sup>2</sup>	3.85	38.93	10.15	20.97	233.9

<sup>a)</sup> Частоты фундаментальных колебаний рассчитаны с масштабирующим множителем 0.98.

<sup>b)</sup> Частоты, отвечающие положению максимумов, и интенсивности полос поглощения по данным эксперимента [10].

<sup>c)</sup> Данные для ипсо-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F. В таблицу не включены следующие частоты колебаний: 978 (сл), 1037 (сл), 1169 (сл) и 1399 (сл). Здесь и ниже обозначение “сл” соответствует малой, а “с” – большой интенсивности поглощения.

<sup>d)</sup> Орто-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F. Не включены следующие частоты колебаний: 931 (сл), 1195 (с), 1306 (сл), 1403 (с), 1406 (сл).

<sup>e)</sup> Мета-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F. Не включены следующие частоты колебаний: 564 (с), 748 (с), 783 (с), 975 (сл), 1152 (сл), 1187 (с), 1267 (с), 1364 (сл), 1400 (с).

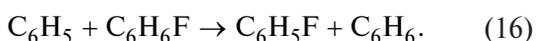
<sup>f)</sup> Пара-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F. Не включены следующие частоты колебаний: 955 (сл), 958 (с), 1135 (с), 1201 (с), 1256 (с), 1390 (сл), 1411 (с).

<sup>ж)</sup> Комплекс C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F·Н. Не включены следующие частоты колебаний: 770 (с), 1071 (с), 1149 (с), 1243 (сл), 1314 (сл).

Примечание: χ<sup>2</sup> – квадратный корень от суммы квадратов невязок.

фундаментальных колебаний ипсо-фторциклогексадиенил-радикала, рассчитанными в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор”, позволяет сделать вывод о том, что частоты и интенсивности экспериментальных и рассчитанных колебаний в большинстве случаев близки (см. рис. 5). Полосы поглощения при 1000 и 1094 см<sup>-1</sup> многократно различаются по интенсивностям, а полоса при 912 см<sup>-1</sup> не совпадает ни с одной из рассчитанных частот фундаментальных колебаний (см. табл. 4). Сравнение с частотами фундаментальных колебаний других изомеров совпадения с экспериментальными полосами не дает, т.е. в эксперименте [10] изомеризация не обнаруживается.

Так как вместе с ипсо-фторциклогексадиенилом в матрице присутствуют продукты его диссоциации (фенил-радикал и фторбензол) [10], то можно считать, что их появление не является следствием изомеризации *i*-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F. Соответственно, ее можно считать маловероятной и в условиях газофазных экспериментов [2, 8, 13, 15, 16]. Тогда можно предположить, что фторбензол образуется в результате комбинации радикалов C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>:



Данная реакция является экзотермической. Теоретическая оценка энтальпии реакции дает

$$\Delta H_R^\circ (298 \text{ K}) = -94.10 \text{ ккал/моль}, \quad (17)$$

что указывает на возможность протекания этой реакции. В масс-спектре продуктов фторирования бензола присутствуют пики молекулярных ионов фторбензола ( $m/z = 96$ ) и, в значительно меньшем количестве, фенил-радикала ( $m/z = 77$ ), однако отсутствует пик молекулярного иона бензола ( $m/z = 78$ ) [2]. Поскольку в заметных количествах бензол в смеси отсутствует, то значительная роль реакции (16) в образовании фторбензола тоже маловероятна.

Остается предположить, что фторбензол образуется в результате двухканальной реакции атома F с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (см. (6), (7)), идущей по каналу (7) через промежуточный комплекс C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F\*. В этом случае необходимо объяснить, почему при комнатной температуре преодолевается барьер в 26.9 ккал/моль, активирующий диссоциацию *i*-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>F (см. рис. 3). Можно указать как минимум на две причины протекания этой реакции. Во-первых, энергия переходного комплекса ниже энергий исходных реагентов, и ипсо-фторциклогексадиенил-радикал в процессе релаксации может сохранять энергию, достаточную

для распада на фторбензол и атом водорода. Вторых, в большинстве исследований источником атомов фтора была реакция диссоциации  $F_2 \rightarrow 2F$ , активируемая термически [4–9, 12, 13] при пороге термической атомизации фтора 650 К [12]. Измерения температуры в зоне реакции не проводились, однако в одной из работ она оценивалась как среднее арифметическое температур бензола и атомарного фтора и составила 660–700 К [12, 13]. Данная оценка, несмотря на ее приближенный характер, также подтверждает возможность образования фторбензола в реакции (7). Отметим, что в работах [15, 16, 47, 48] степень диссоциации  $F_2$  под действием высокочастотного разряда оценивается в 97%, что свидетельствует о более высокой температуре реакционной смеси по сравнению с экспериментами [12, 13].

Полученная квантовохимическая информация о реагентах и переходных комплексах может быть использована для расчета констант скорости в рамках статистической теории химических реакций. Для этого по аналогии с реакцией (5) необходимо скорректировать ошибки в относительных энергиях переходного комплекса и продуктов реакции (6). Учитывая, что энергия активации этой реакции должна мало отличаться от энергии активации реакции (5), оцениваемой в 1 ккал/моль, ошибку расчета относительной энергии переходного комплекса можно оценить в  $(-3.9) \div (-4.0)$  ккал/моль. Соответственно, ошибка расчета для продуктов реакции должна составлять 4.5–5.0 ккал/моль.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных расчетов предсказано, что взаимодействие бензола с атомарным фтором может протекать по двум каналам: отщепление водорода с образованием фенил-радикала и присоединение фтора с образованием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала. Полученные результаты полностью соответствуют экспериментальным данным. Количественные оценки энтальпий образования интермедиатов и продуктов реакций хорошо согласуются как с их экспериментальными значениями, так и с величинами, найденными в независимых расчетах.

Показано, что при комнатной температуре диссоциация ипсо-фторциклогексадиенил-радикала на фторбензол и атомарный водород маловероятна, так как эта стадия реакции имеет достаточно высокий барьер активации. Наблюдаемую экспериментально диссоциацию  $i-C_6H_6F$  с образованием фторбензола можно объяснить тем, что температуры

атомов фтора порядка 1000 К достаточно для иницирования этой реакции. При этом образование фторбензола за счет протекания вторичных реакций с участием ипсо-фторциклогексадиенил-радикала и его однозарядного катиона маловероятно. Настоящее исследование является продолжением цикла работ ФИЦ ХФ РАН [15, 16, 46–49] о влиянии органических загрязнителей на окружающую среду.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060-4) и при финансовой поддержке Министерством науки и технологии Тайваня (грант MOST 111-2111-M-001-008).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 10. P. 2083; <https://doi.org/10.1021/j100909a006>
2. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // Ber. Bunseng. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. Vasek A.H., Sams L.C. // J. Fluor. Chem. 1974. V. 3. № 3–4. P. 397; [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82640-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82640-8)
4. Parson J.M., Lee Y.T. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 9. P. 4658; <https://doi.org/10.1063/1.1677917>
5. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1402; <https://doi.org/10.1063/1.1680198>
6. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1973. V. 55. P. 344; <https://doi.org/10.1039/dc9735500344>
7. Shobatake K., Parson J.M., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1427; <https://doi.org/10.1063/1.1680200>
8. Shobatake K., Lee Y.T., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1435; <https://doi.org/10.1063/1.1680201>
9. Grover J.R., Wen Y., Lee Y.T. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 2. P. 938; <https://doi.org/10.1063/1.455162>
10. Jacox M.E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 5. P. 670; <https://doi.org/10.1021/j100394a016>
11. Cramer J.A., Rowland F.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 21. P. 6579; <https://doi.org/10.1021/ja00828a006>
12. Moehlmann J.G., Gleaves J.T., Hudgens J.W. et al. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 4790; <https://doi.org/10.1063/1.1680982>
13. Moehlmann J.G., McDonald J.D. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 8. P. 3061; <https://doi.org/10.1063/1.430904>

14. *Obara M., Fujioka T.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. № 8. P. 1183;  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.14.1183>
15. *Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1484;  
<https://doi.org/10.31857/S0044453720100295>
16. *Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 30;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21100125>
17. *Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898;  
<https://doi.org/10.1021/j100524a019>
18. *Mason R.S., Parry A.J., Milton D.M.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 10. P. 1373;  
<https://doi.org/10.1039/ft9949001373>
19. *Tsao M.L., Hadad C.M., Platz M.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 27. P. 8390;  
<https://doi.org/10.1021/ja035095u>
20. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 2. P. 157;  
<https://doi.org/10.1021/ar700111a>
21. *Zhao Y., Truhlar D.G.* // J. Chem. Theor. Comp. 2008. V. 4. № 11. P. 1849;  
<https://doi.org/10.1021/ct800246v>
22. *Адамсон С.О.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 76;  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X16010027>
23. *Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2257;  
<https://doi.org/10.1063/1.1677527>
24. *Hariharan P.C., Pople J.A.* // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. № 3. P. 213;  
<https://doi.org/10.1007/BF00533485>
25. *Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W. et al.* // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. № 3. P. 294;  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
26. *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007;  
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
27. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 9. P. 6796;  
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
28. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347;  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
29. *Gordon M.S., Schmidt M.W.* // Theory and Applications of Computational Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167;  
<https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50084-6>
30. *Huber K.P., Herzberg G.* // In: Molecular Spectra and Molecular Structure. Boston: Springer, 1979. P. 8;  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2)
31. *Feller D., Peterson K.A.* // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1997. V. 400. № 1–3. P. 69;  
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)90269-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)90269-4)
32. *Gondal M.A., Rohrbeck W., Urban W. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 100. № 2. P. 290;  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90087-5)
33. *Darwent B.* Bond dissociation energies in simple molecules. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1970;  
<https://doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.31>
34. *Porter T.L., Mann D.E., Acquista N.* // J. Mol. Spectrosc. 1965. V. 16. № 2. P. 228;  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90121-9)
35. *Hildenbrand D.L.* // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 32. № 3. P. 523;  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85231-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85231-6)
36. *Colbourn E.A., Dagenais M., Douglas A.E. et al.* // Can. J. Phys. 1976. V. 54. № 13. P. 1343;  
<https://doi.org/10.1139/p76-159>
37. *Burgess D.R., Manion J.A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2021. V. 50. № 2. 023102;  
<https://doi.org/10.1063/5.0028874>
38. *Espinosa-García J., Bravo J.L., Rangel C.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 14. P. 2761;  
<https://doi.org/10.1021/jp0688759>
39. *Foon R., Reid G.P.* // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 3513;  
<https://doi.org/10.1039/tf9716703513>
40. *Persky A.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. № 4–6. P. 390;  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01154-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01154-3)
41. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 3. P. 521;  
<https://doi.org/10.1063/1.556011>
42. *Hrusak J., Schroeder D., Weiske T. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 5. P. 2015;  
<https://doi.org/10.1021/ja00058a057>
43. *Solcà N., Dopfer O.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 5. P. 1421; <https://doi.org/10.1021/ja021036p>
44. *Dopfer O., Solcà N., Lemaire J. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 35. P. 7881;  
<https://doi.org/10.1021/jp052907v>
45. *Dopfer O.* // J. Phys. Org. Chem. 2006. V. 19. № 8–9. P. 540;  
<https://doi.org/10.1002/poc.1053>
46. *Adamson S.O., Kharlampidi D.D., Shtyrkova A.S. et al.* // Atoms. 2023. V. 11. № 10. 132;  
<https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
47. *Васильев Е.С., Карпов Г.В., Шартава Д.К. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 10;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22050119>
48. *Морозов И.И., Васильев Е.С., Бутковская Н.И. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 26;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23100114>
49. *Морозов И.И., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41, № 10. С. 16;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22100089>

## REACTION OF ATOMIC FLUORINE WITH BENZENE

S.O. Adamson<sup>1,\*</sup>, D.D. Kharlampidi<sup>2,3</sup>, A.S. Shtyrkova<sup>2</sup>, S.Y. Umanskii<sup>1</sup>,  
Y.A. Dyakov<sup>1,4</sup>, I.I. Morozov<sup>1</sup>, I.G. Stepanov<sup>1</sup>, M.G. Golubkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *RUDN University, Moscow, Russia*

<sup>4</sup> *Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taipei, Republic of China*

\*E-mail: sergey.o.adamson@gmail.com

Benzene is one of the most common classes of chemicals in industry. As a rule, it enters the atmosphere as a result of man-made accidents, during the evaporation of solvents, etc. Benzene and its derivatives are toxic and have a negative impact on the environment and the human body. Therefore, issues of benzene transformation in the atmosphere are of increased interest. In present work, the structures and electronic energies of equilibrium configurations and transition complexes of the  $C_6H_6F$  and  $C_6H_6F^+$  systems are calculated using the density functional theory. It has been shown that the interaction of benzene with atomic fluorine can proceed through two channels, i.e. the elimination of hydrogen with the formation of a phenyl radical and the addition of a fluorine atom with the formation of an ipso-fluorocyclohexadienyl radical. It has been established that for the dissociation of ipso-fluorocyclohexadienyl radical into fluorobenzene and atomic hydrogen, it is necessary to expend about 27 kcal/mol. This indicates a low probability of this process occurring at low temperatures. Under experimental conditions, when the temperature of fluorine atoms is about 1000 K, the ipso-fluorocyclohexadienyl radical decomposes to form fluorobenzene. In this case, the occurrence of secondary reactions is unlikely. The conclusions drawn from the analysis of the results of quantum chemical calculations are in good agreement with the experimental data.

*Keywords:* gas-phase reaction, reaction mechanism, Hamiltonian of the reaction path, benzene, atomic fluorine, density functional theory.

## REFERENCES

1. Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A. // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. № 10. P. 2083; <https://doi.org/10.1021/j100909a006>
2. Ebrecht J., Hack W., Wagner H.G. // *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 5. P. 619; <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890930520>
3. Vasek A.H., Sams L.C. // *J. Fluor. Chem.* 1974. V. 3. № 3–4. P. 397; [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)82640-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)82640-8)
4. Parson J.M., Lee Y.T. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 9. P. 4658; <https://doi.org/10.1063/1.1677917>
5. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 3. P. 1402; <https://doi.org/10.1063/1.1680198>
6. Parson J.M., Shobatake K., Lee Y.T. et al. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1973. V. 55. P. 344; <https://doi.org/10.1039/dc9735500344>
7. Shobatake K., Parson J.M., Lee Y.T. et al. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 3. P. 1427; <https://doi.org/10.1063/1.1680200>
8. Shobatake K., Lee Y.T., Rice S.A. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 3. P. 1435; <https://doi.org/10.1063/1.1680201>
9. Grover J.R., Wen Y., Lee Y.T. et al. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. № 2. P. 938; <https://doi.org/10.1063/1.455162>
10. Jacox M.E. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 5. P. 670; <https://doi.org/10.1021/j100394a016>
11. Cramer J.A., Rowland F.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. № 21. P. 6579; <https://doi.org/10.1021/ja00828a006>
12. Moehlmann J.G., Gleaves J.T., Hudgens J.W. et al. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 12. P. 4790; <https://doi.org/10.1063/1.1680982>
13. Moehlmann J.G., McDonald J.D. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. № 8. P. 3061; <https://doi.org/10.1063/1.430904>
14. Obara M., Fujioka T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1975. V. 14. № 8. P. 1183; <https://doi.org/10.1143/JJAP.14.1183>
15. Vasiliev E.S., Volkov N.D., Karpov G.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2020. V. 94. P. 2004; <https://doi.org/10.1134/S0036024420100295>
16. Vasiliev E.S., Volkov N.D., Karpov G.V. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2021. V. 15. P. 789; <https://doi.org/10.1134/S1990793121050213>
17. Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al. // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. № 9. P. 898; <https://doi.org/10.1021/j100524a019>
18. Mason R.S., Parry A.J., Milton D.M.P. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. V. 90. № 10. P. 1373; <https://doi.org/10.1039/ft9949001373>
19. Tsao M.L., Hadad C.M., Platz M.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 27. P. 8390; <https://doi.org/10.1021/ja035095u>

20. Zhao Y., Truhlar D.G. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 2. P. 157;  
<https://doi.org/10.1021/ar700111a>
21. Zhao Y., Truhlar D.G. // *J. Chem. Theor. Comp.* 2008. V. 4. № 11. P. 1849;  
<https://doi.org/10.1021/ct800246v>
22. Adamson S.O. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2016. V. 10. P. 143;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793116010012>
23. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 5. P. 2257;  
<https://doi.org/10.1063/1.1677527>
24. Hariharan P.C., Pople J.A. // *Theor. Chim. Acta.* 1973. V. 28. № 3. P. 213;  
<https://doi.org/10.1007/BF00533485>
25. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W. et al. // *J. Comput. Chem.* 1983. V. 4. № 3. P. 294;  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540040303>
26. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. № 2. P. 1007;  
<https://doi.org/10.1063/1.456153>
27. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. № 9. P. 6796;  
<https://doi.org/10.1063/1.462569>
28. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comp. Chem.* 1993. V. 14. № 11. P. 1347;  
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
29. Gordon M.S., Schmidt M.W. // *Theory and Applications of Computational Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167;  
<https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50084-6>
30. Huber K.P., Herzberg G. // In: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Boston: Springer, 1979. P. 8;  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2)
31. Feller D., Peterson K.A. // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 1997. V. 400. № 1–3. P. 69;  
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)90269-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)90269-4)
32. Gondal M.A., Rohrbeck W., Urban W. et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 1983. V. 100. № 2. P. 290;  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(83\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-2852(83)90087-5)
33. Darwent B. *Bond dissociation energies in simple molecules*. Gaithersburg: National Bureau of Standards, 1970;  
<https://doi.org/10.6028/NBS.NSRDS.31>
34. Porter T.L., Mann D.E., Acquista N. // *J. Mol. Spectrosc.* 1965. V. 16. № 2. P. 228;  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90121-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90121-9)
35. Hildenbrand D.L. // *Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 32. № 3. P. 523;  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(75\)85231-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85231-6)
36. Colbourn E.A., Dagenais M., Douglas A.E. et al. // *Can. J. Phys.* 1976. V. 54. № 13. P. 1343;  
<https://doi.org/10.1139/p76-159>
37. Burgess D.R., Manion J.A. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2021. V. 50. № 2. 023102;  
<https://doi.org/10.1063/5.0028874>
38. Espinosa-García J., Bravo J.L., Rangel C. // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 14. P. 2761;  
<https://doi.org/10.1021/jp0688759>
39. Foon R., Reid G.P. // *Trans. Faraday Soc.* 1971. V. 67. P. 3513;  
<https://doi.org/10.1039/tf9716703513>
40. Persky A. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 298. № 4–6. P. 390;  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)01154-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)01154-3)
41. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1997. V. 26. № 3. P. 521;  
<https://doi.org/10.1063/1.556011>
42. Hrusak J., Schroeder D., Weiske T. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 5. P. 2015;  
<https://doi.org/10.1021/ja00058a057>
43. Solcà N., Dopfer O. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 5. P. 1421;  
<https://doi.org/10.1021/ja021036p>
44. Dopfer O., Solcà N., Lemaire J. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. № 35. P. 7881;  
<https://doi.org/10.1021/jp052907v>
45. Dopfer O. // *J. Phys. Org. Chem.* 2006. V. 19. № 8–9. P. 540;  
<https://doi.org/10.1002/poc.1053>
46. Adamson S.O., Kharlampidi D.D., Shtyrkova A.S. et al. // *Atoms.* 2023. V. 11. № 10. 132;  
<https://doi.org/10.3390/atoms11100132>
47. Vasiliev E.S., Karpov G.V., Shartava D.K. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 388;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030113>
48. Morozov I.I., Vasiliev E.S., Butkovskaya N.I. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 1091;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050251>
49. Morozov I.I., Vasiliev E.S., Volkov N.D. et al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 877;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050220>

УДК 544.344

## ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕАКЦИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА С АТОМОМ ХЛОРА

© 2024 г. И. К. Ларин<sup>1</sup>, Г. Б. Прончев<sup>1</sup>, Е. М. Трофимова<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023

После доработки 27.06.2023

Принята к публикации 20.07.2023

Методом резонансной флуоресценции атомов хлора измерена константа скорости реакции атома хлора с диметилсульфидом (ДМС) в диапазоне температур 308–366 К. Показано, что константа скорости реакции уменьшается при проведении экспериментов при более высокой температуре. При температуре 308 К проведены измерения константы скорости данной реакции при разных соотношениях времен реакции и диффузии атомов хлора к стенке реактора. Данные этих экспериментов показали, что при увеличении времени диффузии активных центров к поверхности реактора по сравнению со временем контакта реагентов, наблюдается уменьшение измеряемого значения константы скорости реакции. Это позволило утверждать, что реакция является гетерогенной и взаимодействие атома хлора с ДМС происходит на поверхности реактора.

**Ключевые слова:** резонансная флуоресценция, константа скорости реакции, диффузия атомов, гетерогенные процессы.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24060021

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы появилось значительное количество исследований, посвященных реакциям диметилсульфида (ДМС) с различными компонентами атмосферы. Эти реакции играют особенно большую роль в химии тропосферы, поскольку концентрация ДМС в ней составляет по меньшей мере половину от концентраций всех поступающих в нее серосодержащих веществ [1].

Диметилсульфид образуется в результате фотохимического распада океанического фитопланктона [2, 3]. При его окислении образуются сульфатные аэрозоли и ядра конденсации облаков [4, 5]. Наличие облаков регулирует поступление солнечного света на Землю, а также создает парниковый эффект за счет поглощения инфракрасного излучения с поверхности Земли молекулами воды. Все это оказывает влияние на климат всей планеты. [6–8]. Если учесть, что океаны, которые являются хранилищами фитопланктона, занимают 75% поверхности Земли, то это влияние может быть очень значительным.

Образование аэрозолей также играет значительную роль в химии атмосферы, так как на по-

верхности их частиц происходят химические процессы, протекающие, как правило, с большими скоростями, чем аналогичные гомогенные реакции. Ранее общепринятым являлось представление о том, что ДМС в основном окисляется гидроксилрадикалами в дневное время и  $\text{NO}_3$ -радикалами в ночное время [9, 10]. Однако в последнее время целый ряд исследований посвящен роли галогенов и их оксидов в этом процессе [11, 12].

При этом значительное внимание в этих работах уделено реакции ДМС с атомами хлора [13, 14]. Атомы хлора возникают при фотолизе молекулярного хлора, образующегося при окислении хлорида натрия, содержащегося в морской воде. Окисление происходит при участии тропосферного озона и  $\text{ClNO}_2$  в гетерогенных реакциях, происходящих на поверхности частиц аэрозолей морских солей.

Исследованная в работе [13] реакция ДМС с атомами хлора имела отрицательную температурную зависимость, что позволило предположить, что она протекает с образованием промежуточного комплекса атома хлора с ДМС. Такое же предположение высказано и в работе [14].

Однако возможна и другая причина отрицательной температурной зависимости – гетерогенное протекание реакции. Такую зависимость мы ранее наблюдали, например исследуя реакции радикала оксида йода  $\text{IO}$  с различными соединениями серы [15]. Гетерогенные процессы, идущие, как правило, с большими скоростями, чем соответствующие реакции в газовой фазе, могут происходить над поверхностью морей и океанов на поверхности частиц аэрозолей морских солей и сульфатных аэрозолей.

Данная работа посвящена выяснению вопроса, где в условиях наших экспериментов протекает реакция атомов хлора с ДМС: в объеме или на поверхности реактора.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка включала в себя источник атомов хлора, систему их регистрации, реактор и систему подачи реагентов. Опыты проводили в струевых условиях в реакторе, который имел водяную рубашку, присоединенную к термостату, что позволяло изменять его температуру в диапазоне 273–366 К и поддерживать ее с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Поверхность реактора промывали хромпиком, споласкивали дистиллированной водой, после чего покрывали фторопластом 32Л для уменьшения гетерогенной гибели атомов  $\text{Cl}$ . Реактор был снабжен подвижным вводом атомов хлора в виде тонкой трубки с тефлоновым уплотнением, что позволяло перемещать ее вдоль оси реактора без нарушения герметичности. Это давало возможность изменять время контакта реагентов. Схема реактора представлена на рис. 1.

Атомы хлора генерировали разрядом с частотой 254 МГц и мощностью 2.5 Вт в потоке смеси  $\text{Cl}_2$  с гелием в соотношении 1 : 10 000. Линия подачи молекулярного хлора была изготовлена из стекла и тефлоновых запорных вентилях без применения вакуумной смазки. Молекулярный хлор синтезировали, окисляя  $\text{HCl}$  перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ), очищали низкотемпературной перегонкой и хранили в стеклянных баллонах. При проведении экспериментов он поступал через капилляр в поток  $\text{He}$ , проходящий через проточную резонансную лампу и через источник атомов хлора.

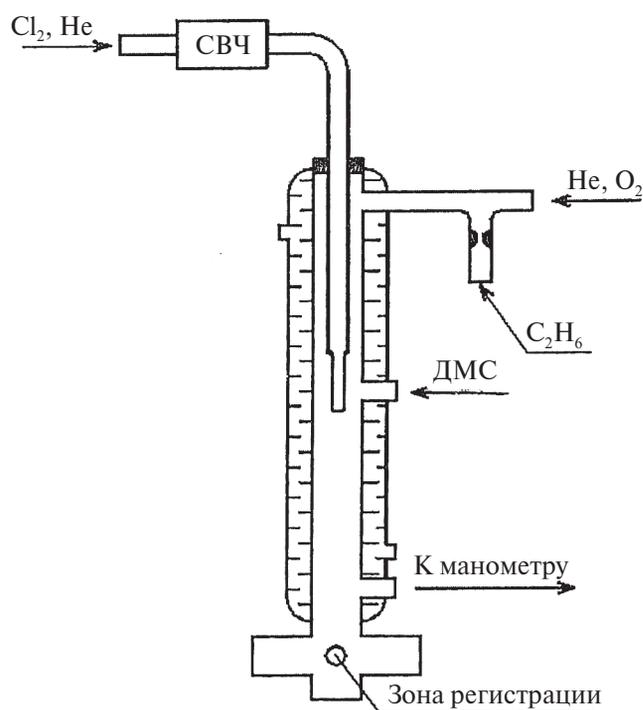
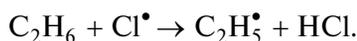


Рис. 1. Схема реактора.

Для регистрации атомов хлора был использован метод атомной резонансной флуоресценции (РФ), работающий в режиме счета фотонов. В качестве источника резонансного излучения использовалась проточная лампа, работающая на смеси  $\text{Cl}_2$  с гелием ( $1 \cdot 10^{13}$  и  $1 \cdot 10^{17}$  молекул/ $\text{cm}^3$  соответственно) и возбуждаемая разрядом с частотой 254 МГц и мощностью 2.5 Вт. Поверхность зоны разряда была обработана ортофосфорной кислотой. Корпус лампы был выполнен из кварцевой трубки с внешним диаметром 6 мм и толщиной стенки 1 мм. Давление в лампе изменяли в пределах от 0.5 до 1 Торр и регистрировали с помощью манометра “Сапфир 24Д” с точностью  $\pm 0.05$  Торр. Для возбуждения разряда использовали резонатор Бройда, который питали от микроволнового генератора для сантиметрового диапазона “Луч 3М”. Лампа излучала резонансную линию с длиной волны 118.9 нм атомов хлора. Переизлученные атомами хлора фотоны регистрировались фото ионизационным счетчиком собственного производства авторов, работающим в диапазоне 117–134 нм. Счетчик был заполнен смесью аргона и окиси азота: 10 Торр  $\text{NO}$  и 230 Торр  $\text{Ar}$ . Длинноволновая граница счетчика определялась потенциалом ионизации  $\text{NO}$ , равным 8.7 эВ [16], и составляла  $\sim 133.8$  нм. Лампа и счетчик были снабжены стек-

лами из  $\text{MgF}_2$ , что определяло коротковолновую границу регистрации (117 нм). Сигнал со счетчика через частотомер в режиме счета импульсов подавался на компьютер для накопления и последующей обработки.

Для калибровки абсолютной чувствительности системы к атомам хлора использовалось титрование с помощью этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) марки “ХЧ”, который хранили в стеклянном баллоне и добавляли в реактор через боковой ввод. Этан как титрующий агент был использован нами, так как он быстро реагирует с атомами хлора:



Значение константы скорости реакции (А) при 298 К составляет величину  $k = 5.7 \cdot 10^{-11}$  молекула $^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  [17].

Титрование атомов хлора проводили путем добавления небольших измеренных потоков  $\text{C}_2\text{H}_6$  через капилляр в поток кислорода. Величину потока  $\text{C}_2\text{H}_6$  измеряли по падению давления в откалиброванном резервуаре, содержащем  $\text{C}_2\text{H}_6$  при высоком давлении (700 Торр) и размещенном на входе в реактор. Этан добавляли в поток атомов хлора до тех пор, пока сигнал РФ атомов хлора не падал до нуля. Подробно методика калибровки абсолютной чувствительности системы к атомам хлора описана нами в работе [18]. Отношение сигнал/шум, равное двум, получено при концентрации атомов хлора  $0.8 \cdot 10^{10}$  молекул/см $^3$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вначале мы измеряли сигнал РФ атомов хлора ( $J_0$ ) в отсутствие второго реагента (ДМС) на различных расстояниях от зоны регистрации, перемещая подвижное сопло вдоль вертикальной оси реактора. Затем из градуированного объема через боковой вход, снабженный вентилем тонкой регулировки, в реактор поступал ДМС, который вступал в реакцию с атомами хлора:



Диметилсульфид мы синтезировали, используя реакцию йодистого метила  $\text{CH}_3\text{I}$  с  $\text{Na}_2\text{S}$ , и затем очищали путем многократной низкотемпературной перегонки.

За расходом атомов хлора в реакции (I) мы следили, измеряя сигнал РФ атомов хлора ( $J$ ). Предполагая, что атомы хлора могут не только реагировать с ДМС, но и взаимодействовать со

стенкой реактора, полное выражение для скорости расходования атомов хлора в ходе изучаемой реакции можно записать следующим образом:

$$d[\text{Cl}]/dt = -k_I [\text{ДМС}][\text{Cl}] - k_{\text{гет}}[\text{Cl}], \quad (\text{1})$$

где  $k_I$  — константа скорости бимолекулярной реакции атомов хлора с ДМС (молекула $^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ );  $k_{\text{гет}}$  — константа гибели атома хлора на стенке реактора ( $\text{с}^{-1}$ ).

В условиях, когда в реактор не поступает ДМС, выражение (1) приобретает вид

$$d[\text{Cl}_0]/dt = -k_{\text{гет}}[\text{Cl}_0]. \quad (\text{2})$$

После деления на  $[\text{Cl}_0]$  и интегрирования получим

$$\ln[\text{Cl}_0] = -k_{\text{гет}} \cdot t, \quad (\text{3})$$

где  $[\text{Cl}_0]$  — концентрация атомов хлора при нулевой концентрации атмосферного реагента.

В результате выражение (1) после несложных преобразований приобретает вид

$$\ln([\text{Cl}_0]/[\text{Cl}]) = k_I [\text{ДМС}] t. \quad (\text{4})$$

Так как сигнал РФ атомов хлора  $J$  пропорционален их концентрации, т.е.  $J \propto [\text{Cl}]$ , то выражение (4) переходит в следующее:

$$\ln(J_0/J) = k_I [\text{ДМС}] t. \quad (\text{5})$$

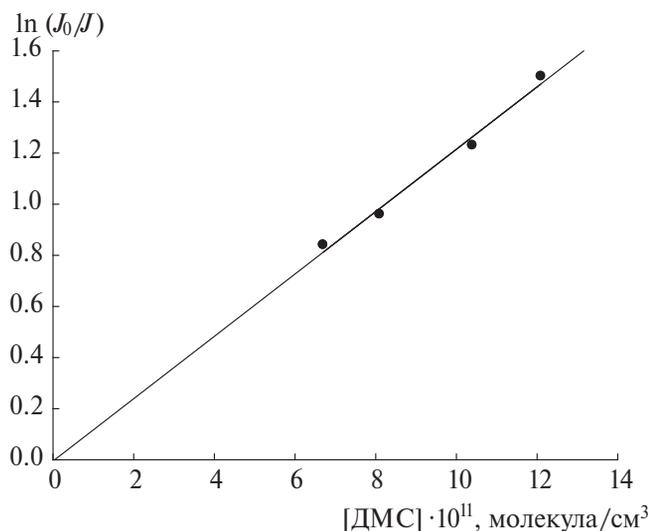
Выражение (5) позволяет определить константу скорости реакции (I) двумя способами. Можно измерять зависимость сигнала РФ атомов хлора от концентрации ДМС при определенном времени контакта реагентов или изменять время контакта реагентов при неизменной концентрации ДМС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

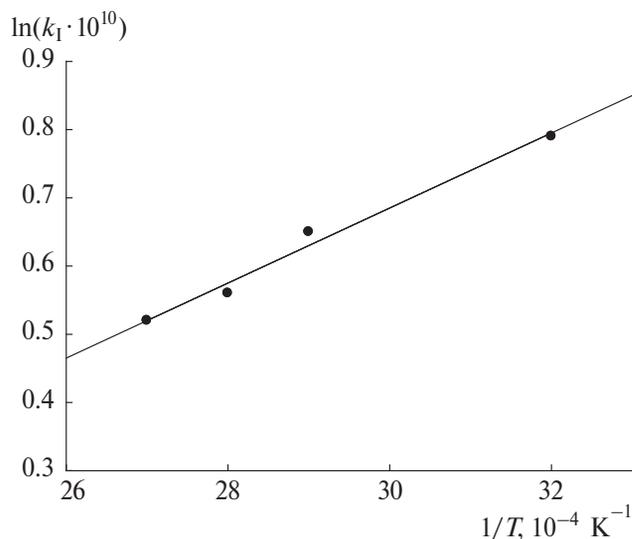
На рис. 2 представлена зависимость  $\ln(J_0/J)$  от концентрации ДМС при времени контакта реагентов 0.007 с;  $T = 308$  К, давлении в реакторе 0.95 Торр и  $[\text{Cl}] = 4.8 \cdot 10^{11}$  молекул/см $^3$ . Разбавителем служил гелий марки “ВЧ”.

Используя значение тангенса угла наклона прямой на рис. 2, мы рассчитали константу скорости реакции (I), которая оказалась равной  $(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$  молекула $^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

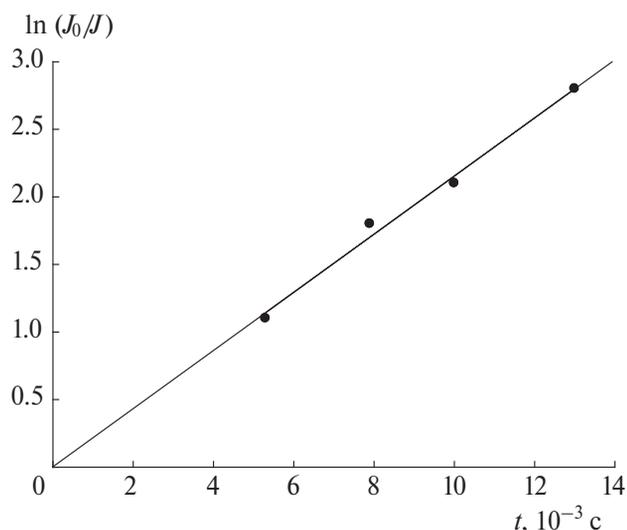
Результаты опыта, в котором измерялась зависимость  $\ln(J_0/J)$  от времени  $t$  контакта реагентов при температуре 308К, давлении в реакторе 0.8 Торр,  $[\text{Cl}] = 3.2 \cdot 10^{11}$  молекул/см $^3$  и



**Рис. 2.** График зависимости  $\ln(J_0/J)$  от концентрации ДМС. Условия реакции: температура – 308 К, давление в реакторе – 0.95 Торр,  $[Cl] = 3.2 \cdot 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup> и  $[ДМС] = 5.1 \cdot 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup>. Разбавителем служил гелий.



**Рис. 4.** Зависимость скорости реакции атомов хлора с диметилсульфидом от температуры в диапазоне температур 308–366 К. Разбавителем служил гелий.



**Рис. 3.** График зависимости  $\ln(J_0/J)$  от времени контакта реагентов. Условия реакции: температура – 308 К, давление в реакторе – 0.8 Торр;  $[Cl] = 4.8 \cdot 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup> и  $[ДМС] = 5.1 \cdot 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup>. Разбавителем служил гелий.

$[ДМС] = 5.1 \cdot 10^{11}$  молекул/см<sup>3</sup>, представлены на рис. 3. Разбавителем также служил гелий. Для того чтобы работать с такими низкими концентрациями ДМС, последний был в пятьдесят раз разбавлен азотом.

Используя значение тангенса угла наклона прямой на рис. 3, мы рассчитали константу скорости реакции (I), которая оказалась равной  $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$  молекула<sup>-1</sup> · см<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup>.

Измерения, проведенные при давлении разбавителя гелия в реакторе около 1 Торр, в диапазоне температур 308–366 К позволили получить зависимость константы скорости реакции (I) от температуры:  $k(T) = 3.8 \cdot 10^{-11} \exp(4.6/RT)$ , где  $R = 8.31 \cdot 10^{-3}$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Экспериментальные данные приведены на рис. 4 и в табл. 1.

Размерность константы скорости реакции (I), а также линейная зависимость от концентрации атмосферного реагента характерны для гомогенной бимолекулярной реакции. Однако это не гарантирует того, что реакция протекает в газовой фазе.

Нами ранее уже были изучены реакции, в которых также наблюдалась линейная зависимость скорости реакции от концентрации реагента, но тем не менее были получены доказательства гетерогенного протекания этих реакций [19–21].

Кроме того, авторы работы [22], изучавшие гетерогенную реакцию молекулы аэрозоля хлористого натрия с озоном, в результате которой образовывались атомы хлора, также наблюдали линейную зависимость от концентрации озона. Авторы приводят следующее значение константы скорости данной реакции:  $k \sim 10^{-18}$  молекула<sup>-1</sup> · см<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup>, т. е. размерность ее также соответствовала размерности константы скорости бимолекулярной реакции.

Полученное нами выражение для константы скорости реакции (I) означает, что она уменьша-

Таблица 1. Зависимость константы скорости реакции атома хлора с диметилсульфидом от температуры

$T, K$	$(1/T) \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^{-10}, \text{молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$\ln(k_1 \cdot 10^{-10})$
308	3.2	2.2	0.79
338	2.9	1.92	0.65
343	2.8	1.75	0.56
366	2.7	1.68	0.52

ется при повышении температуры в реакторе. Одной из причин этого может быть гетерогенное протекание реакции. Хотя само по себе уменьшение константы скорости реакции с ростом температуры не является однозначным доказательством того, что мы имеем дело с гетерогенным процессом. Ранее нами были измерены константы скорости реакций оксида азота с оксидом йода и сероводорода с атомом хлора, значения констант скорости которых также уменьшались с ростом температуры, однако обе эти реакции оказались гомогенными [23, 24].

Для того чтобы выяснить, где протекает реакция (I), нужно было провести специальные опыты. Первая серия опытов была проведена нами в условиях быстрой диффузии атомов хлора к стенке реактора. Они представлены на рисунках 2–4. Вторая серия опытов была проведена в условиях, в которых была уменьшена скорость диффузии атомов хлора к стенке реактора. Для этого мы заменили разбавитель гелий на азот и увеличили давление в реакторе. Использовался азот марки “ХЧ”.

Диффузионные процессы переноса (радиальная и аксиальная диффузия) в тех условиях эксперимента, когда времена диффузии реагентов велики по сравнению со временами реакции, приводят к тому, что константа скорости реакции, определяемая в таких условиях ( $k_{ef}$ ), оказывается заниженной по сравнению с истинной константой скорости ( $k$ ). Особенно сильно этот эффект проявляется, если измеряемая константа скорости оказывается константой скорости гетерогенного процесса.

В работе [25] распределение концентрации активного реагента  $R$  в реакции, протекающей в струевых условиях, представлено в виде суммы сходящегося ряда. Показано, что за зоной установления профиля концентрации спад концентрации реагента вдоль реактора описывается одним экспоненциально затухающим множителем:

$$[R](z) \approx \exp\left\{-\left(\lambda^2 / V\right)(z / r_0)\right\}, \quad (6)$$

где  $V = 2v_0r_0/D$  ( $v_0$  – линейная скорость потока реагентов,  $r_0$  – радиус реактора,  $D$  – коэффициент диффузии),  $z$  – координата вдоль пути реакции.

Величина  $\lambda^2$  связана с характерным временем жизни атомов хлора в реакторе следующим соотношением:

$$\lambda^2 = 2\tau_{ef}^{-1}r_0^2/D, \quad (7)$$

где

$$\tau_{ef}^{-1} = (-v_0 d \ln[R](z)/dz) \quad (8)$$

и определяется непосредственно в эксперименте.

В нашем случае

$$[R](z) = [Cl_0](z)/[Cl](z) \quad (9)$$

Отношение  $[Cl_0](z) / [Cl](z)$  пропорционально отношению сигналов резонансной флуоресценции атомов хлора, а  $dz/v_0$  равно времени контакта реагентов.

Более подробно математические выкладки изложены в работе [26]. С помощью программы, представленной в этой работе, мы рассчитали зависимость  $k/k_{ef}$  от  $\lambda^2$  для случая, когда параллельно протекают и гомогенная, и гетерогенная реакции.

Значение коэффициента диффузии атома хлора в гелии рассчитано как среднее между величинами, приведенными в работе [27] ( $0.75 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) и [28] ( $0.526 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ). Значение коэффициента диффузии атома хлора в азоте взято из работы [29]. При температуре 298 К оно равно  $0.2 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

Коэффициенты диффузии были поправлены на температуру в соответствии с формулой, приведенной в работе [30]:  $D_0(T) = D_0(298) (T/298)^{1.5}$ .

На рис. 5 приведена теоретическая зависимость  $k/k_{набл}$  от  $\lambda^2$  для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение  $k_{гет}/(k_{гет} + k_{гом}) = 0.1, 0.2$  и  $0.5$ . Кружками представлены данные экспериментов, приведенные в табл. 2.

Сопоставление теоретических кривых с экспериментальными данными позволяет сделать вы-

Таблица 2. Зависимость отношения  $k_I/k_{\text{набл}}$  от параметра  $\lambda^2$  при  $T = 308 \text{ K}$

$P, \text{ Torr}$	Газ-разбавитель	$k_I \cdot 10^{-10}, \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$\lambda^2$	$k_I/k_{\text{набл}}$
1.2	He	2.2	1	1
2.2	N <sub>2</sub>	1.7	2.1	1.29
1.8	N <sub>2</sub>	1.59	2.4	1.38
1.2	N <sub>2</sub>	1.42	2.9	1.54
1.6	N <sub>2</sub>	1.33	2.8	1.65

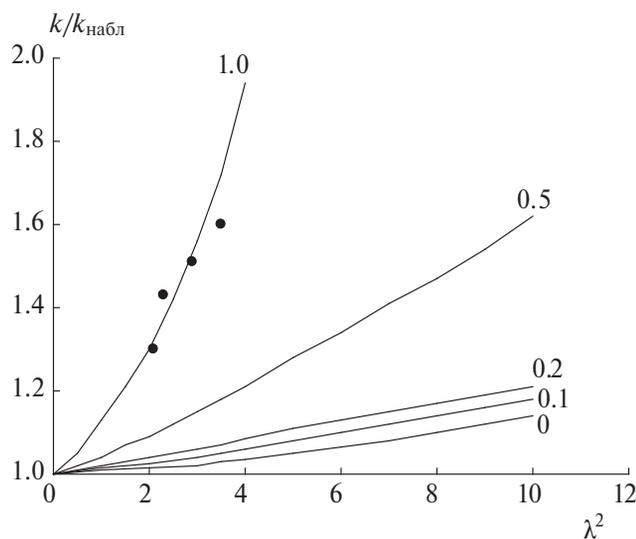
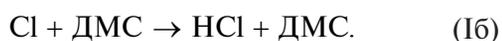
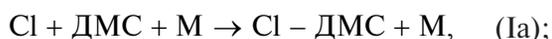


Рис. 5. График теоретической зависимости  $k/k_{\text{набл}}$  от  $\lambda^2$  для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение  $k_{\text{гет}}/(k_{\text{гет}} + k_{\text{гом}}) = 0.1, 0.2$  и  $0.5$ . Черные кружки — экспериментальные данные.

вод, что реакция (I) является гетерогенной. Значения  $\tau_{\text{ef}}^{-1}, \lambda^2$  и отношения  $k/k_{\text{набл}}$  также приведены в табл. 2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [31] рассматривались два возможных канала реакции атома хлора с DMS:



Отмечалось, что при понижении давления, доля канала (Iб) приближается к единице.

В работе [13] реакция (I) изучалась в диапазоне температур 283–308 K при давлении 1 атм.

Было получено следующее выражение для константы скорости реакции:

$$k_I = (4.22 \pm 1.78) \cdot 10^{-13} \exp\{(16.36 \pm 3.15)/RT\} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

То есть в данном случае также наблюдалось уменьшение значения константы скорости реак-

ции с ростом температуры. Так как измерения проводились при высоком давлении, то полученные результаты можно объяснить образованием аддукта Cl–ДМС. Однако авторы не приводят данных о зависимости константы скорости реакции (I) от давления.

В работе [14] теоретически и экспериментально изучалось образование аддукта Cl–ДМС. Константа скорости стадии (Ia) при атмосферном давлении оказалась равной:  $3.6 \cdot 10^{-10} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Наблюдалось уменьшение значения константы скорости реакции с ростом температуры. Такая зависимость является естественной для стадии (Ia).

В работе [32] измеряли константу скорости реакции (I), используя в качестве разбавителя гелий при давлении в реакторе от 0.5 до 1 Торр в диапазоне температур 259–365 K. Было показано, что при этих условиях доля канала (Ia) не превышает значения, равного 0.05.

Константа скорости канала (Iб) при температуре 298 K составила величину  $(6.9 \pm 1.3) \cdot 10^{-11} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Было получено следующее выражение для константы скорости реакции (Iб) в зависимости от температуры:

$$k_{Iб} = (2.0 \pm 1.2) \cdot 10^{-10} \exp\{(-332 \pm 173)/T\} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Отметим, что авторы наблюдали обычную зависимость константы скорости реакции от температуры, т.е. значение константы скорости реакции (Iб) увеличивалось с ростом температуры. Это находится в противоречии с нашими результатами, полученными при таких же низких давлениях в реакторе. Кроме того, рассчитанное нами из температурной зависимости значение  $k_I$  при температуре 298 K, составило величину  $(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-10} \text{ молекула}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ , что в 3.5 раз превышает значение  $k_{Iб}$  при температуре 298 K из работы [32]. Расхождение данных работы [32] с результатами наших измерений можно объяснить

тем, что авторы [32] измеряли константу скорости гомогенной реакции, а в наших условиях реакция (I) протекает на поверхности реактора. Линейная зависимость константы скорости говорит о том, что концентрация адсорбированного ДМС пропорциональна его концентрации в объеме.

Нередко гетерогенные реакции идут с большей скоростью, а также константа их скорости уменьшается с понижением температуры в реакторе [18, 19, 22]. Можно предположить, что в наших экспериментальных условиях (при низких давлениях в реакторе) увеличение константы скорости реакции (I) происходит за счет того, что при адсорбции одного из реагентов (ДМС) на поверхности реактора происходит выделение дополнительной энергии за счет образования химической связи с поверхностью реактора. Уменьшение константы скорости реакции (I) с ростом температуры реактора, по-видимому, говорит о том, что при более высокой температуре образуется более слабая связь.

Такое предположение было полностью подтверждено в экспериментах, проведенных в условиях, когда время диффузии активных частиц от поверхности реактора было увеличено. Это исказило профиль радиального распределения концентрации атомов хлора, образовав зону пониженной концентрации атомов в зоне регистрации, что привело к занижению значения измеряемой константы скорости реакции. Таким образом, было доказано, что в наших экспериментальных условиях реакция (I) является гетерогенной.

В природных условиях гетерогенная реакция ДМС с атомом хлора может происходить на поверхности морских аэрозолей.

## ВЫВОДЫ

Значение константы скорости реакции ДМС с атомом хлора (I) получено двумя способами: путем измерения зависимости концентрации атомов хлора от концентрации ДМС при фиксированном времени контакта реагентов, а также путем измерения той же зависимости от времени контакта реагентов при неизменной концентрации ДМС.

Итоговые данные показали хорошее совпадение значений констант скорости реакции, полученных тем и другим способом измерений.

Измерена константа скорости реакции (I) в диапазоне температур 308–366 К. Показано, что

значение константы скорости реакции уменьшается при увеличении температуры в реакторе.

Высказано предположение, что такая зависимость константы скорости от температуры связана с тем, что в условиях наших экспериментов реакция (I) протекает на поверхности реактора.

Были проведены измерения константы скорости данной реакции при разном соотношении времен контакта реагентов и диффузии к стенке реактора, результаты которых подтвердили высказанное предположение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreae M.O.* // *Mar. Chem.* 1990. V. 30. P. 1.
2. *Kettle A.J., Andreae M.O.* // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. P. 26793.
3. *Bates T.S., Lamb B.K., Guenther A., Dignon J., Stoiber R.E.* // *J. Atmos. Chem.* 1992. V. 14. P. 315
4. *Ларин И.К.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 3. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030085>
5. *Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 3. С. 80; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030080>
6. *Голяк Ил.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040088>
7. *Ларин И.К.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 4. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040111>
8. *Алоян А.Е., Ермаков А.Н., Арутюнян В.О.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 1. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010035>
9. *Chen Q., Sherwen T., Evans M., B. Alexander* // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 13617; <https://doi.org/10.5194/acp-18-13617-2018>
10. *Williams M.B., Campuzano-Jost P., Bauer D., Hynes A.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2001. V. 344. P. 61.
11. *Nakano Y., Enami S., Nakamishi S. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. P. 6381.
12. *Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М.* // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 2. С. 187; <https://doi.org/10.31857/S0453881121020064>
13. *Arsene C., Barnes I., Becker K.H., Benter T.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2005. V. 37. P. 66.
14. *Enami S., Nakano Y., Hashimoto S. et al.* // *J. Phys. Chem. A* 2004. V. 108. P. 7785.
15. *Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е.* // *Кинетика и катализ.* 2000. Т. 41. № 4. С. 437; <https://doi.org/10.1007/BF02756058>
16. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. С. 200.
17. *Atkinson R., Baulsh D.V., Cox R.F. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1992. V. 21. P. 1125.

18. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 218.
19. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 369.
20. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Изв. РАН. Энергетика. 2012. Т. 3. С. 44.
21. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 16;  
<https://doi.org/10.1134/S0207401X19040071>
22. Vehnke W., Zetsch C. // J. Aerosol Sci. 1989. V. 20. P. 1167.
23. Бубен С.Н., Ларин И.К., Мессинева Н.А., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 1. С. 116.
24. Ларин И.К., Белякова Т.И., Мессинева Н.А., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 89;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23040118>
25. Гершензон Ю.М., Розентейн В.Б., Спасский А.И., Коган А.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 624.
26. Orkin V.L., Khataganov V.G., Larin I.K. // Intern. J. Chem. Kinet. 1993. V. 25. P. 67.
27. Hwang C.J., Jiang R.C., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5095.
28. Cotter E.S.N., Booth N.J., Canosa-Mas C.E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 402.
29. Hwang C.J., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 91. P. 2351
30. Fuller E.M., Ensue K., Giddins J.Q. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3679.
31. Stickel R.E., Nicovich J.M., Wang S., Zhao Z., Wine P.H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 9875.
32. Díaz-de-Mera Y., Aranda A., Rodríguez D. et al. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 8627.

## HETEROGENEOUS REACTION OF DIMETHYL SULFIDE WITH A CHLORINE ATOM

I. K. Larin<sup>1</sup>, G. B. Pronchev<sup>1</sup>, E. M. Trofimova<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\*E-mail: [eltrofimova@yandex.ru](mailto:eltrofimova@yandex.ru)

By the method of resonant fluorescence (RF) of chlorine atoms, the reaction rate constant of a chlorine atom with dimethyl sulfide (DMS) was measured in the temperature range 308–366 K. It is shown that the reaction rate constant decreases during experiments at a higher temperature. At a temperature of 308 K, the rate constant of this reaction was measured at different ratios of the reaction time and the diffusion time of chlorine atoms to the reactor wall. The data of these experiments showed that with an increase in the diffusion time of the active centers to the surface of the reactor, compared with the contact time of the reagents, a decrease in the measured reaction rate constant is observed. This allowed us to assert that the reaction is heterogeneous and the interaction of the chlorine atom with the DMC occurs on the surface of the reactor.

*Keywords:* resonant fluorescence, reaction rate constant, atom diffusion, heterogeneous processes.

### REFERENCES

1. *Andreae M.O.* // *Mar. Chem.* 1990. V. 30. P. 1.
2. *Kettle A.J., Andreae M.O.* // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. P. 26793.
3. *Bates T.S., Lamb B.K., Guenther A. et al.* // *J. Atmos. Chem.* 1992. V. 14. P. 315.
4. *Larin I.K.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 14. № 2. P. 336;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020086>
5. *Larin I.K., Aloyan A.E., Ermakov A.N.* // *J. Phys. Chem.* 2021. V. 15. № 2. P. 357;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793121020081>
6. *Golyak I.S., Anfimov D.R., Vintaykin I.B. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2023. V. 17. № 2. P. 320;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>
7. *Larin I.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2020. V. 14. № 2. P. 344; <https://doi.org/10.1134/S1990793120020256>
8. *Aloyan A.E., Ermakov A.N., Arutyunyan V.O.* // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2019. V. 13. № 1. P. 214;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793119010032>
9. *Chen Q., Sherwen T., Evans M., Alexander B.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 13617;  
<https://doi.org/10.5194/acp-18-13617-2018>
10. *Williams M.B., Campuzano-Jost P., Bauer D., Hynes A.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2001. V. 344. P. 61.
11. *Nakano Y., Enami S., Nakamishi S. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. P. 6381.
12. *Larin I.K., Belyakova T.I., Messineva N.A., Trofimova E.M.* // *Kinet. Katal.* 2021. V. 62. P. 187;  
<https://doi.org/10.31857/S0453881121020064>
13. *Arsene C., Barnes I., Becker K.H., Benter T.* // *Int. J. Chem. Kinet.* 2005. V. 37. P. 66.
14. *Enami S., Nakano Y., Hashimoto S. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. P. 7785.
15. *Larin I.K., Spasskii A.I., Trofimova E.M., Turkin L.E.* // *Kinet. Katal.* 2000. V. 41. № 4. P. 437;  
<https://doi.org/10.1007/BF02756058>
16. *Kikoin I.K.* *Tablitsy fizicheskikh velichin (Tables of physical values).* Moscow: Atomizdat, 1976.
17. *Atkinson R., Baulsh D.V., Cox R.F. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1992. V. 21. P. 1125.
18. *Larin I.K., Spasskii A.I., Turkin L.E., Trofimova E.M.* // *Kinet. Katal.* 2003. V. 44. № 2. P. 218.
19. *Larin I.K., Spasskii A.I., Trofimova E.M., Turkin L.E.* // *Kinet. Catal.* 2010. V. 51. № 3. P. 369.
20. *Larin I.K., Spasskii A.I., Trofimova E.M.* // *Izv. Ross. Akad. Nauk, Energ.* 2012. V. 3. P. 44.
21. *Larin I.K., Spasskii A.I., Trofimova E.M.* // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 13. № 2. P. 256;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793119020180>
22. *Behnke W., Zetsch C.* // *J. Aerosol Sci.* 1989. V. 20. № 8. P. 116.
23. *Buben S.N., Larin I.K., Messineva N.A., Trofimova E.M.* // *Chem. Phys. Rep.* 1996. V. 15. № 1.
24. *Larin I.K., Belyakova T.I., Messineva N.A., Trofimova E.M.* // *J. Phys. Chem.* 2023. V. 17. № 2. P. 510;  
<https://doi.org/10.1134/S199079312302029X>
25. *Gershenson Yu.M., Rozenshtein V.B., Spasskii A., Kogan A.M.* // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1972. V. 205. P. 624.
26. *Orkin V.L., Khamaganov V.G., Larin I.K.* // *Intern. J. Chem. Kinet.* 1993. V. 25. P. 67.
27. *Hwang C.J., Jiang R.C., Su T.M.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. P. 5095.
28. *Cotter E.S.N., Booth N.J., Canosa-Mas C.E. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 402.
29. *Hwang C.J., Su T.M.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 91. P. 2351.
30. *Fuller E.M., Ensue K., Giddins J.Q.* // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. P. 3679.
31. *Stickel R.E., Nicovich J.M., Wang S., Zhao Z., Wine P.H.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 9875.
32. *Díaz-de-Mera Y., Aranda A., Rodríguez D. et al.* // *J. Phys. Chem. A.* 2002. V. 106. P. 8627.

УДК 533.6.011.5

## ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ОКРЕСТНОСТИ СИЛЬНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

© 2024 г. П. В. Козлов<sup>1</sup>, Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1,\*</sup>,  
Н. Г. Быкова<sup>1</sup>, И. Е. Забелинский<sup>1</sup>, М. А. Котов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: vyl69@mail.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023

После доработки 17.10.2023

Принята к публикации 20.10.2023

Проведена серия зондовых измерений по определению концентрации электронов в газе перед фронтом сильной ударной волны с использованием двухдиафрагменной ударной трубы DDST-M (modified double-diaphragm shock tube) Института механики МГУ. Одновременно фиксировался световой поток из области ударно-нагретого газа, который позволил вычислить концентрацию электронов за ударной волной с помощью спектроскопического метода. Эксперименты выполнены в воздухе, кислороде и азоте при скоростях ударной волны от 8.3 до 11.3 км/с и начальном давлении в камере низкого давления 0.25 Торр. Получены зависимости концентрации электронов от скорости ударной волны и расстояния от точки наблюдения до ударной волны. Спектроскопические измерения позволили определить зависимость концентрации электронов от состава газовой среды. Полученные данные сравниваются с экспериментальными результатами других авторов.

*Ключевые слова:* ударная волна, концентрация электронов, зондовая методика, спектроскопический метод, фотоионизация, азот, кислород, воздух.

DOI: 10.31857/S0207401X24060034

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Концентрация электронов является основной характеристикой низкотемпературной плазмы, образующейся в окрестности сильной ударной волны (УВ), которая движется перед головной частью спускаемого космического аппарата. С одной стороны, электроны играют решающую роль в процессах возбуждения и ионизации частиц газа, что, в свою очередь, определяет интенсивность неравновесного излучения газа в широком диапазоне спектра и, соответственно, уровень радиационных тепловых потоков к поверхности спускаемого аппарата [1]. С другой стороны, наличие заметной степени ионизации газа влияет на распространение радиоволн, что может вызвать проблемы со связью в атмосфере Земли [2–4].

Для определения концентрации электронного газа в областях перед и за сильной УВ используются различные методы диагностики плазмы. Среди них основными являются зондовые, спек-

троскопические и СВЧ-методы [5–7]. Зондовые методы являются контактными методами диагностики. Поэтому они по сравнению со спектроскопическими и СВЧ-методами исследования плазмы имеют ряд преимуществ, связанных с локальностью определения ее параметров [8, 9]. Одной из предпосылок применения зондовых методов является предположение о том, что длина свободного пробега электронов в плазме много больше геометрических размеров зонда, так что все электроны, попадающие в область влияния поля зонда, попадают на зонд. Однако в газе за фронтом сильной УВ, распространяющейся по ударной трубе, давление газа так велико, что обычно реализуется обратное соотношение [5]. Поэтому зондовые методы достаточно успешно применяются лишь в экспериментах по измерению концентрации и температуры электронного газа перед фронтом сильной УВ [10–12].

Метод СВЧ-диагностики плазмы основан на измерении параметров плазмы при ее взаимодей-

ствии с электромагнитным излучением сверхвысоких частот от внешних излучателей и имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами [13]. Прохождение зондирующей СВЧ-волны не приводит к возмущению исследуемой плазмы вследствие малой амплитуды волны. С другой стороны, СВЧ-зондирование имеет малую инерционность, что позволяет использовать этот метод при большой скорости изменения состояния плазмы [14]. Метод удобен при исследовании кинетики ионизации за ударной волной при сравнительно небольших значениях ее скорости [5], а также для измерения концентрации электронного газа перед фронтом УВ [15].

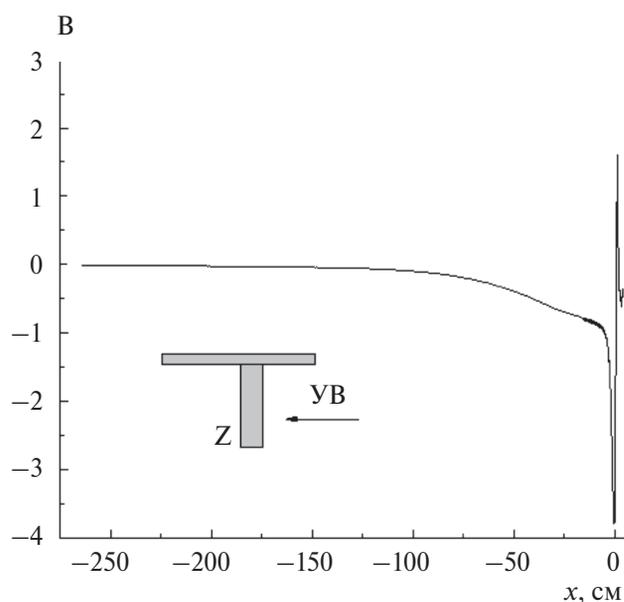
Одним из основных методов измерения больших концентраций электронов за сильной УВ является спектроскопический метод, основанный на изучении уширения атомарных линий вследствие эффекта Штарка, т.е. в результате взаимодействия излучающих атомов с микрополями окружающих их электронов и ионов [5]. Методология определения концентрации электронов включает подгонку лоренцовского профиля спектральной линии, рассчитанного при определенной концентрации электронов, к экспериментально измеренному профилю [16]. При этом предполагается, что штарковское уширение является доминирующим видом уширения. Особый интерес для спектроскопического метода представляют линии атомов водорода, для которых наблюдается линейный эффект Штарка. Как правило, водород входит в состав исследуемого газа в виде небольшой примеси (пары воды). Штарковское уширение линий водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  серии Бальмера достаточно хорошо изучено и является наиболее удобным инструментом для измерения плотности электронов.

Серия зондовых измерений параметров низкотемпературной плазмы перед фронтом падающей УВ проведена в работе [17]. Полученные результаты позволили описать процессы фотоэффекта и фотоионизации частиц исследуемого газа за счет жесткого излучения ударно-нагретой среды и оценить влияние этих процессов на изменение потенциала зонда. В настоящей статье, являющейся продолжением работы [17], зондовый метод применен для измерения концентрации электронов перед УВ. Соответствующая концентрация электронов за УВ определена с помощью спектроскопического метода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Измерение концентрации электронов перед и за сильной УВ проводилось на двухдиафрагменной ударной установке DDST-M (Modified Double-Diaphragm Shock Tube) Института механики МГУ. Схема установки, принцип ее работы и методика проведения экспериментов подробно описаны в работе [18]. Генерирование ударной волны производится за счет детонационного сжигания гремучей смеси в камере высокого давления (КВД), что приводит к раскрытию диафрагмы между КВД и камерой промежуточного давления (КПД), заполненной гелием. После раскрытия этой диафрагмы происходит формирование первичной ударной волны в КПД, которая нагревает гелий и способствует раскрытию диафрагмы, разделяющей КПД и камеру низкого давления (КНД). Сформировавшаяся при этом вторичная УВ движется по КНД, моделируя характеристики газовой среды перед головной частью спускаемого космического аппарата.

В опытах по контактной регистрации параметров плазмы перед УВ был задействован электрический зонд Z (рис. 1), расположенный на боковой поверхности ударной трубы перпендикулярно к падающей УВ. Зонд имеет одноэлектродную конструкцию и находится на расстоянии 3100 мм от диафрагмы, разделяющей КПД и КНД, вниз по потоку. Боковая поверхность зонда покрыта термоусадочным мате-



**Рис. 1.** Эволюция напряжения на зонде Z перед ударной волной, движущейся в воздухе со скоростью  $V_{sw} = 10.4$  км/с при  $p_0 = 0.25$  Торр. На вставке — схема взаимодействия УВ с зондом.

риалом для минимизации фотоэффекта с поверхности зонда, который вызывается жестким излучением ударно-нагретого газа.

Одновременно с записью параметров плазмы перед УВ с помощью зонда Z проводилось измерение излучения ударно-нагретого газа, проходящего мимо измерительного сечения трубы, которое расположено на расстоянии 50 мм до зонда Z. Регистрация интегральных по времени спектров излучения осуществлялось на ICCD-камеру с помощью спектрографа V&M50 в спектральном диапазоне, содержащем линии водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  серии Бальмера. Так как для определения концентрации электронов по штарковскому уширению линий водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  необходимо знать ширину линии и относительную чувствительность аппаратуры для данной длины волны излучения, абсолютные измерения интенсивности излучения не проводились.

### АНАЛИТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

Интерпретация зондовых измерений требует дополнительных теоретических соотношений, связывающих измеряемые параметры с характеристиками плазмы [19]. В частности, при исследовании процесса ионизации перед сильной УВ методом тройного зонда используется аналитическое соотношение, связывающее токи, проходящие через зондовые электроды, с концентрацией  $n_e$  и температурой  $T_e$  электронного газа [11]. С другой стороны, зондовое исследование характеристик плазмы, проведенное в работе [20], основано на зависимости параметров плазмы от вольтамперной характеристики зонда.

Появление электронов в области перед УВ обусловлено процессом фотоионизации молекул газа за счет поглощения энергии излучения ударно-нагретого газа. Важным параметром при определении концентрации электронов в этой области является температура электронного газа  $T_e$ . Для ее определения можно использовать следующий подход. Температура газа  $T$  непосредственно за фронтом сильной УВ имеет достаточно высокие значения. В частности, при скорости ударной волны  $V_{SW} = 11$  км/с температура газа  $T = 65\,000$  К [21]. Объемную плотность энергии теплового излучения,  $I$ , ударно нагретого газа можно рассчитать по формуле Планка для теплового излучения абсолютно черного тела:

$$I = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left( e^{h\nu/kT} - 1 \right)^{-1}. \quad (1)$$

Здесь  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота излучения,  $c$  – скорость света,  $k$  – постоянная Больцмана. Объемная плотность энергии излучения в диапазоне частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  равна  $I d\nu$ . Плотность фотонов в этом диапазоне частот равна  $I d\nu / (h\nu)$ . Если предположить, что электрон, вылетевший при ионизации молекулы газа, имеет энергию, равную разнице между энергией фотона  $h\nu$  и потенциалом  $E$  ионизации молекулы, то средняя энергия вылетевших электронов после их термализации равна:

$$\frac{3}{2} kT_e(T) = \left[ \int_{E/h}^{\infty} (h\nu - E) I(\nu, T) d\nu \right] \times \left[ \int_{E/h}^{\infty} I(\nu, T) d\nu \right]^{-1}. \quad (2)$$

Уравнение (2) совместно с выражением (1) для объемной плотности энергии теплового излучения  $I$  определяет температуру электронного газа  $T_e$  в области перед УВ как функцию температуры ударно-нагретого газа  $T$ , которая, в свою очередь, зависит от скорости ударной волны  $V_{SW}$  и давления газа  $p_0$  перед ударной волной. В поглощающем газе величина  $I$  уменьшается по мере удаления от фронта УВ. В этом случае в соответствии с законом Ламберта–Бера в уравнении (2) необходимо сделать замену:  $I \rightarrow I \exp(-\sigma nl)$ , где  $\sigma$  – сечение фотоионизации молекул газа,  $n$  – концентрация молекул газа,  $l$  – толщина поглощающего слоя. Основным поглотителем коротковолнового излучения в воздухе является молекула  $O_2$  с энергией ионизации  $E_{O_2} = 12.077$  эВ, что соответствует длине волны излучения  $\lambda = 102.67$  нм. Обобщение экспериментальных данных по зависимости сечения фотоионизации молекулы  $O_2$  от длины волны излучения приведено в работе [22].

Обработка зондовых измерений при известной температуре  $T_e$  позволяет найти концентрацию электронов  $n_e$ . Предполагая, что зонд находится в свободномолекулярном режиме обтекания, а частицы газа имеют максвелловское распределение по скоростям, концентрацию электронов  $n_e$  можно определить из выражения [6]:

$$j = \frac{en_e S}{4} \left( \frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \left\{ \left[ \frac{m_e}{m_i} \left( \frac{T_i}{T_e} \right) \right]^{1/2} - \exp \left[ \frac{e(V_g + V)}{kT_e} \right] \right\}. \quad (3)$$

Здесь  $j$  – ток, протекающий через зонд;  $S$  – рабочая поверхность зонда;  $m_e$  и  $m_i$  – масса электронов

и ионов соответственно;  $T_i$  — температура ионов;  $V_g$  — потенциал плазмы, измеренный относительно земли;  $V$  — напряжение на зонде. Уравнение (3) позволяет рассчитать концентрацию электронов  $n_e$  по данным зондовых измерений тока  $j$  и напряжения  $V$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью ударной установки DDST-M была проведена серия зондовых измерений по определению концентрации электронов  $n_e$  перед фронтом падающей УВ. Одновременно фиксировался световой поток из области ударно-нагретого газа, который позволяет вычислить  $n_e$  за ударной волной по штарковскому уширению линий водорода  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  серии Бальмера. Скорость ударной волны определялась по показаниям пьезоэлектрических датчиков, расположенных по длине ударной трубы.

### Концентрация электронов перед УВ

Как отмечалось выше, концентрация электронов  $n_e$  является основной характеристикой низкотемпературной плазмы перед УВ. Электроны-предшественники, образующиеся в невозмущенном газе, могут существенно влиять на радиационные процессы за УВ [23]. Это необходимо учитывать при построении соответствующих радиационно-столкновительных моделей, описывающих неравновесные процессы в ударно-нагретом газе [24].

Изменение потенциала зонда  $Z$  в зависимости от расстояния  $l = -x$  до ударной волны в процессе ее распространения в воздухе со скоростью  $V_{SW} = 10.4$  км/с при начальном давлении в КНД  $p_0 = 0,25$  Торр, показано на рис. 1. Ударная волна движется справа налево, и ее локализация находится в нулевой точке отсчета. Видно, что потенциал зонда резко уменьшается по мере приближения УВ к точке наблюдения за счет фотоионизации воздуха и поступления электронов из газа на рабочую поверхность зонда. Последующий рост потенциала и переход его в положительную область обусловлен прохождением УВ мимо зонда с последующей его локализацией в зоне ударно-нагретого газа, где степень ионизации последнего резко возрастает и основную роль при формировании потенциала зонда начинают играть положительно заряженные ионы [25].

Концентрация электронов  $n_e$  рассчитывалась по уравнению (3) на основе измеренных значений

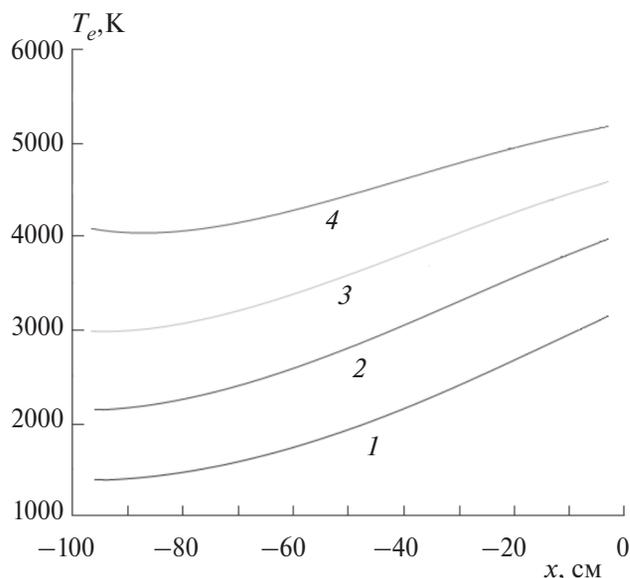
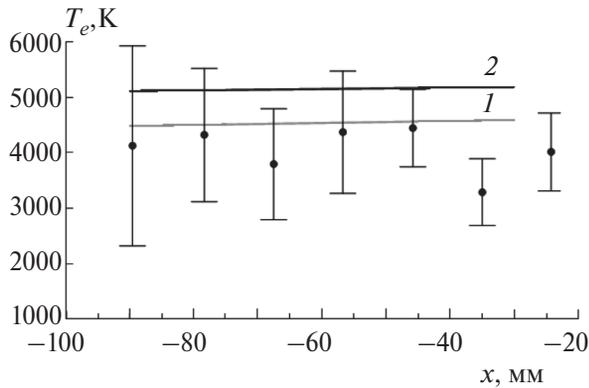


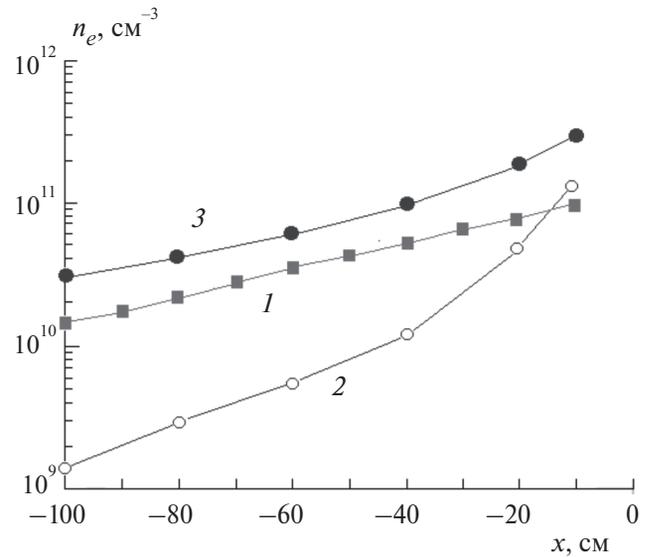
Рис. 2. Зависимость температуры  $T_e$  электронов от расстояния до УВ в воздухе при  $p_0 = 0.25$  Торр и  $V_{SW} = 9.2$  (1), 10.7 (2), 11.5 (3) и 12.3 км/с (4).

потенциала зонда  $Z$ . Входящая в это уравнение электронная температура  $T_e$  определялась с помощью теоретических соотношений (1) и (2). Зависимость  $T_e$  от скорости ударной волны и расстояния до фронта ударной волны показана на рис. 2. Анализ этого рисунка показывает, что  $T_e$  увеличивается с ростом  $V_{SW}$ . Зависимость электронной температуры от расстояния до ударной волны проявляется только в поглощающем газе. В предлагаемой модели она определяется поведением объемной плотности энергии  $I$  теплового излучения, вычисляемой по формуле Планка для теплового излучения абсолютно черного тела, и сечения ионизации  $\sigma$ . Уменьшение величины  $T_e$  по мере удаления от УВ можно объяснить тем, что на начальном участке перед УВ происходит поглощение коротковолнового излучения, которое при ионизации молекул  $O_2$  приводит к образованию наиболее энергетических электронов. Сравнение расчетных значений  $T_e$  с данными обработки вольт-амперной характеристики зонда, полученными в работе [20], приведено на рис. 3. Наблюдается достаточно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Результаты измерения концентрации электронов  $n_e$  перед УВ при  $V_{SW} = 10.4$  км/с и  $p_0 = 0.25$  Торр в зависимости от расстояния до УВ представлены на рис. 4. Данные получены на основе обработки измеренных значений потенциала зонда  $Z$ , показанных на рис. 1. Видно, что кон-



**Рис. 3.** Сравнение вычисленной температуры электронов  $T_e$  перед УВ в воздухе при  $p_0 = 0.25$  Торр и  $V_{SW} = 11.5$  (1) и  $12.3$  км/с (2) с данными измерений из работы [18] при  $p_0 = 0.23$  Торр и  $V_{SW} = 12.3$  км/с (точки).



**Рис. 5.** Измеренные концентрации  $n_e$  перед УВ, распространяющейся по воздуху при  $p_0 = 0.25$  Торр и  $V_{SW} = 10.4$  км/с (1) и их сравнение с данными измерений тройным зондом из работы [25] при  $p_0 = 0.2$  Торр и  $V_{SW} = 9.5$  (2) и  $11.3$  км/с (3).

довый, так микроволновый методы дают близкие результаты.

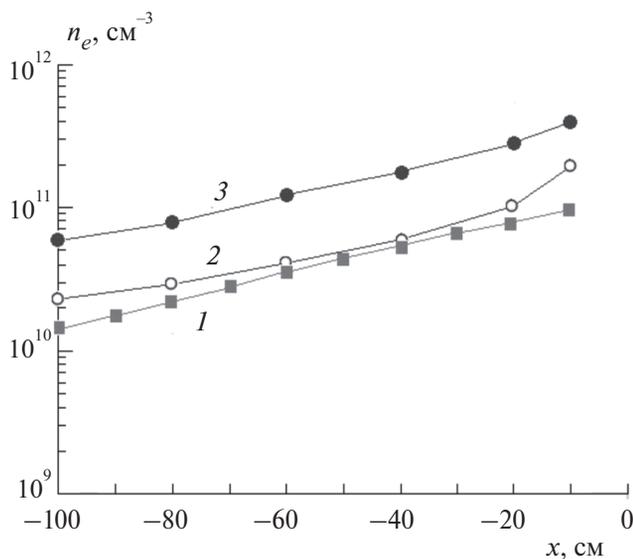
### Концентрация электронов за УВ

В области за фронтом сильной УВ, где теория зонда Ленгмюра не работает, одним из основных методов измерения больших концентраций электронов является спектроскопический метод. В основе метода лежит анализ уширения атомарных линий вследствие эффекта Штарка. Расчет штарковского уширения линий атома водорода при различных значениях концентрации и температуры электронов представлен в работе [28] в виде табличных данных. В предположении, что электронная температура равна примерно 10 000 К, а приведенная масса иона равна 1.0, эти табличные данные для линий  $H_\alpha$  ( $\lambda = 656$  нм) и  $H_\beta$  ( $\lambda = 486$  нм) серии Бальмера были параметризованы в работе [16] в виде:

$$n_e, \text{ см}^{-3} = 9.87 \cdot 10^{16} (\Delta\lambda_\alpha)^{1.65},$$

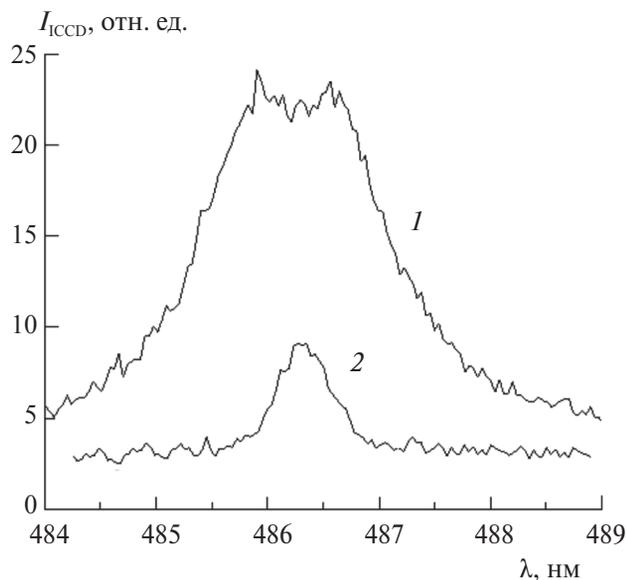
$$n_e, \text{ см}^{-3} = 1.01 \cdot 10^{16} (\Delta\lambda_\beta)^{1.49}, \quad (4)$$

где  $\Delta\lambda_{\alpha,\beta}$  — полная ширина на половине максимума интенсивности линий  $\alpha$  и  $\beta$ , измеренная в нм. Температурная зависимость здесь относительно слабая и в расчетах, представленных в [28], не учитывается. При температуре 10 000 К максимальное отклонение данной параметризации в интервале концентраций  $n_e$  от  $10^{14}$  до  $10^{17}$   $\text{см}^{-3}$



**Рис. 4.** Измеренные концентрации  $n_e$  перед УВ, распространяющейся по воздуху при  $p_0 = 0.25$  Торр и  $V_{SW} = 10.4$  км/с (1) и их сравнение с данными СВЧ-измерений из работы [24] при  $p_0 = 0.2$  Торр и  $V_{SW} = 9.8$  (2) и  $10.8$  км/с (3).

центрация электронов резко увеличивается с уменьшением расстояния от УВ до зонда. Это хорошо согласуется с данными СВЧ-измерений, полученных в работе [26] примерно при тех же условиях. На рис. 5 показано сравнение результатов измерений электронной концентрации, выполненных в настоящей работе, с экспериментальными данными, полученными в работе [27] зондовым методом с применением тройного зонда. Как и в предыдущем случае, результаты различных измерений хорошо согласуются между собой. В целом можно отметить, что при измерении концентрации электронов перед УВ как зон-



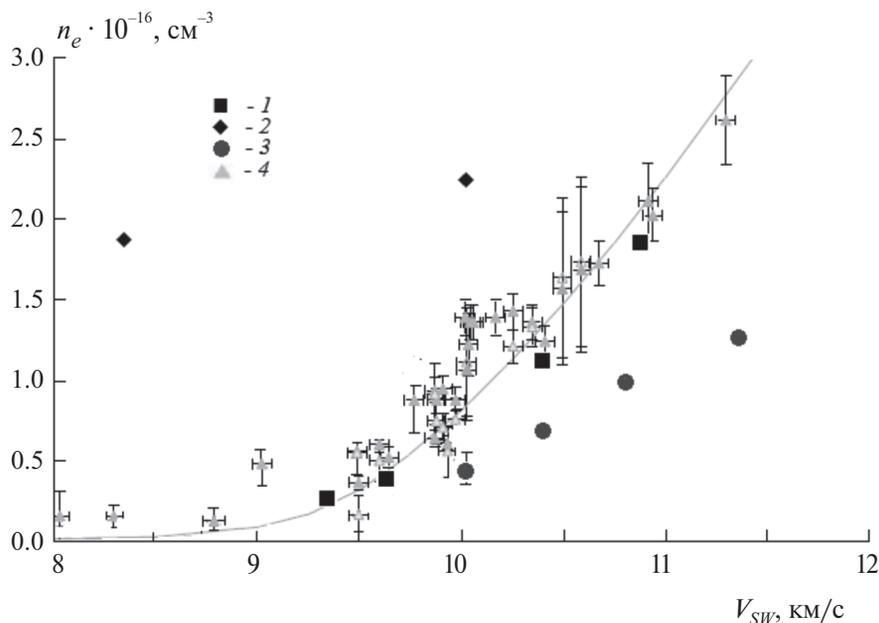
**Рис. 6.** Интегральные по времени интенсивности излучения линии  $H_{\beta}$  в кислороде (1) и азоте (2) при  $p_0=0.25$  Торр и  $V_{SW}=10$  км/с.

равно 6% для  $H_{\alpha}$  и 4% для  $H_{\beta}$ . Ошибка, связанная с использованием приведенной массы иона, равной 1.0, не превышает 4% для  $H_{\alpha}$  и 1% для  $H_{\beta}$ . Табличные данные, представленные в работе [28], имеют верхний предел ошибки 3%, за счет конечного шага интегрирования.

На рис. 6 приведены интегральные интенсивности излучения линии  $H_{\beta}$ , измеренные в молекулярном кислороде и азоте при начальном давлении в КНД  $p_0=0.25$  Торр и скорости УВ  $V_{SW}=10$  км/с.

Для увеличения интенсивности излучения линии в исследуемый газ добавлено небольшое количество молекулярного водорода (порядка 1% по объему). Видно, что интенсивность излучения и ширина линии  $H_{\beta}$  в кислороде значительно выше, чем в азоте, что связано с более высокой степенью ионизации молекулярного кислорода в ударно-нагретом газе. В рассматриваемом случае ширина линии  $H_{\beta}$  на половине максимума ее интенсивности равна  $\Delta\lambda_{\beta}=1.8$  и 0.5 нм для кислорода и азота соответственно. При расчете по формуле (4) эти значения  $\Delta\lambda_{\beta}$  дают для электронной концентрации следующие значения:  $n_e=2.4 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  в кислороде и  $n_e=3.6 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$  в азоте.

Измеренные зависимости электронной концентрации  $n_e$  от скорости  $V_{SW}$  ударной волны в воздухе, кислороде и азоте приведены на рис. 7. Для сравнения здесь также показаны экспериментальные данные, полученные в ударной установке EAST (Electric Arc Shock Tube) [16] для воздуха. Видно, что измеренные по штарковскому уширению линий водорода концентрации электронов в воздухе хорошо совпадают с данными работы [16]. Концентрация электронов в кислороде значительно выше при тех же условиях, чем в воздухе и азоте, что объясняется малой величиной потенциала ионизации молекулы  $O_2$ . Следует отметить, что в литературе отсутствуют экспериментальные данные по измерению концентрации электронов в кислороде и азоте за УВ.



**Рис. 7.** Измеренные с помощью спектроскопического метода концентрации электронов  $n_e$  в ударно-нагретом воздухе (1), кислороде (2) и азоте (3), а также данные из работы [14] для воздуха (4). Линия – результаты равновесного расчета [14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия зондовых измерений по определению концентрации электронов перед фронтом сильной ударной волны. Одновременно фиксировался световой поток из области ударно-нагретого газа, который позволил вычислить концентрацию электронов за УВ по штарковскому уширению линий водорода  $H_{\beta}$  серии Бальмера. Эксперименты выполнены в воздухе, кислороде и азоте при скоростях УВ от 8.3 до 11.3 км/с и начальном давлении в КНД  $P_0 = 0.25$  Торр.

Результаты проведенных измерений показали, что концентрация электронов перед УВ сильно зависит от ее скорости и резко увеличивается с уменьшением расстояния от УВ до зонда, что хорошо согласуется с данными СВЧ- и зондовых измерений, полученных в других работах примерно при тех же условиях. Концентрация электронов за УВ также увеличивается с ростом скорости УВ и имеет наибольшие значения для кислорода, что объясняется малой величиной потенциала ионизации молекулы  $O_2$ . Полученные экспериментальные данные по измерению концентрации электронов в ударно-нагретом кислороде и азоте являются оригинальными.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119012990112-4) при частичной финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 23-19-00096).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суржиков С.Т. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 48.
2. Vukova N.G., Gochelashvily K.S., Karfidov D.M. et al. // Appl. Optics. 2017. V. 56. P. 2597.
3. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.
4. Голубков Г.В., Берлин А.А., Дьяков Ю.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 64.
5. Ступоченко Е.В., Лосев С. А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
6. Лохте-Хольтгревен В. Методы исследования плазмы. Л.: Наука, 1970.
7. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008.
8. Алексеев Б.В., Котельников В.А. Зондовый метод диагностики плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1988.
9. Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1996.
10. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А., Чернышев В.М. // Уч. записки ЦАГИ. 1977. Т. 8. № 6. С. 49.
11. Fujita K., Sato S., Abe T., Matsuda A. AIAA Paper. 2002. № 2002-2765.
12. Nomura S., Lemal A., Kawakami T., Fujita K. AIAA Paper. 2018. № 2018-0741.
13. Голант В.Е. Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы. М.: Наука, 1968.
14. Власов П.А., Карасевич Ю.К., Панкратьева И.Л., Полянский В.А. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2008. Т. 6. № 1.
15. Горелов В.А., Куреев А.Ю. // Там же. 2014. Т. 15. № 1.
16. Cruden B.A. // J. Thermophys. Heat Transf. 2012. V. 26. P. 222.
17. Котов М.А., Козлов П.В., Осипенко К.Ю., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 11. С. 13.
18. Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 22.
19. Hassouba M.A., Galaly A.R., Rashed U.M. // Plasma Phys. Rep. 2013. V. 39. P. 255.
20. Nomura S., Kawakami T., Fujita K. // J. Thermophys. Heat Transf. 2021. V. 35. P. 518.
21. Kozlov P.V., Surzhikov S.T. AIAA Paper. 2017. № 2017-0157.
22. Heays A.N., Bosman A.D., van Dishoeck E.F. // A&A. 2017. V. 602. P. A105.
23. Katsurayama H., Matsuda A., Abe T. AIAA Paper. 2007. № 2007-4552.
24. Суржиков С.Т. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике. 2022. Т. 23. № 4.
25. Lemal A., Nomura S., Fujita K. Hypersonic Meteoroid Entry Physics. USA IOP Publ., 2019. P. 9–1.
26. Omura M., Presley L.L. // AIAA J. 1969. V. 7. P. 2363.
27. Gorelov V.A., Kildushova L.A., Kireev A.Yu. // AIAA Paper. 1994. № 1994-2051.
28. Gigosos M.A., Gonzalez M.A., Cardenoso V. // Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc. 2003. V. 58. P. 1489.

## MEASUREMENT OF THE ELECTRON CONCENTRATION IN THE VICINITY OF A STRONG SHOCK WAVE

P. V. Kozlov<sup>1</sup>, G. Ya. Gerasimov<sup>1</sup>, V. Yu. Levashov<sup>1, \*</sup>,  
N. G. Bykova<sup>1</sup>, I. E. Zabelinsky<sup>1</sup>, M. A. Kotov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, RAS, Moscow, Russia*

\*E-mail: vyl69@mail.ru

A series of probe measurements to determine the electron concentration in a gas ahead of a strong shock wave front was carried out using a double-diaphragm shock tube DDST-M of the Institute of Mechanics, Moscow State University. At the same time, the light flux from the region of the shock-heated gas was recorded, which made it possible to calculate the electron concentration behind the shock wave using the spectroscopic method. The experiments were carried out in air, oxygen, and nitrogen at shock wave velocities from 8.3 to 11.3 km/s and an initial pressure of 0.25 Torr in the low-pressure chamber. The dependences of the electron concentration on the shock wave velocity and the distance from the observation point to the shock wave are obtained. Spectroscopic measurements made it possible to determine the dependence of the electron concentration on the composition of the gaseous medium. The obtained data are compared with the experimental data of other authors.

*Keywords:* shock wave, electron concentration, probe technique, spectroscopic method, photoionization, nitrogen, oxygen, air.

### REFERENCES

1. *Surzhikov S.T.* // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2010. V. 4. P. 613.
2. *Bykova N.G., Gochelashvily K.S., Karfidov D.M. et al.* // *Appl. Optics*. 2017. V. 56. P. 2597.
3. *Golubkov G.V., Manzhelii M.I., Berlin A.A. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2021. V. 15. P. 362.
4. *Golubkov G.V., Berlin A.A., Dyakov Y.A. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 1216.
5. *Stupochenko Y.V., Losev S.A., Osipov A.I.* *Relaxation in Shock Waves*. Springer, New York, 1967).
6. *Lochte-Holtgreven W.* *Plasma Diagnostics*. Willey, New York, 1968.
7. *Zel'dovich Y.B., Raizer Y.P.* *Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena*, 3rd ed. Dover Publ., New York, 2002.
8. *Alekseev B.V., Kotelnikov V.A.* *Probe method for plasma diagnostics*. Energoatomizdat, Moscow, 1988.
9. *Demidov V.I., Kolokolov N.B., Kudryavtsev A.A.* *Probe methods for studying low-temperature plasma*. Energoatomizdat, Moscow, 1996.
10. *Gorelov V.A., Kildiushova L.A., Chernyshov V.M.* // *TsAGI Sci.* 1977. V. 8. № 6. P. 49.
11. *Fujita K., Sato S., Abe T., Matsuda A.* *AIAA Paper*. 2018. No. 2002-2765.
12. *Nomura S., Lemal A., Kawakami T., Fujita K.* *AIAA Paper*. 2018. No. 2018-0741.
13. *Golant V.E.* *Microwave methods for plasma research*. Nauka: Moscow, 1968.
14. *Vlasov P.A., Karasevich Yu.K., Pankrat'eva I.L., Polyansky V.A.* // *Phys.-Chem. Kinet. Gaz. Dynam.* 2008. V. 6. № 1. P. 1.
15. *Gorelov V.A., Kireev A.Yu.* // *Phys.-Chem. Kinet. Gaz. Dynam.* 2014. V. 15. № 1. P. 1.
16. *Cruden B.A.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2012. V. 26. P. 222.
17. *Kotov M.A., Kozlov P.V., Osipenko K.Yu., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu., Bykova N.G., Zabelinsky I.E.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2023. V. 17. P. 977.
18. *Zabelinsky I.E., Kozlov P.V., Akimov Yu.V. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem.* 2021. V. 15. P. 977.
19. *Hassouba M.A., Galaly A.R., Rashed U.M.* // *Plasma Phys. Rep.* 2013. V. 39. P. 255.
20. *Nomura S., Kawakami T., Fujita K.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2021. V. 35. P. 518.
21. *Kozlov P.V., Surzhikov S.T.* *AIAA Paper*. 2017. No. 2017-0157.
22. *Heays A.N., Bosman A.D., van Dishoeck E.F.* // *A&A*. 2017. V. 602. P. A105.
23. *Katsurayama H., Matsuda A., Abe T.* *AIAA Paper*. 2007. No. 2007-4552.
24. *Surzhikov S.T.* // *Phys.-Chem. Kinet. Gaz. Dynam.* 2022. V. 24. № 4. P. 1.
25. *Lemal A., Nomura S., Fujita K.* *Hypersonic Meteoroid Entry Physics*. IOP Publ. 2019. P. 9–1.
26. *Omura M., Presley L.L.* // *AIAA J.* 1969. V. 7. P. 2363.
27. *Gorelov V.A., Kildiushova L.A., Kireev A.Yu.* *AIAA Paper*. 1994. No. 1994-2051.
28. *Gigosos M.A., Gonzalez M.A., Cardenoso V.* // *Spectrochim. Acta Part B: Atom. Spectrosc.* 2003. V. 58. P. 1489.

УДК 533.92

## СПЕКТРАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА РАДИАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УДАРНО-НАГРЕТОГО ГАЗА

© 2024 г. Н. Г. Быкова<sup>1</sup>, А. Л. Кусов<sup>1</sup>, П. В. Козлов<sup>1</sup>, Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>,  
В. Ю. Левашов<sup>1,\*</sup>, И. Е. Забелинский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: vyl69@mail.ru; levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 29.09.2023

После доработки 13.10.2023

Принята к публикации 20.10.2023

Представлена расширенная версия разработанной ранее вычислительной процедуры SPECTRUM, которая позволяет рассчитывать радиационные характеристики ударно-нагретого газа с учетом снижения интенсивности излучения в поглощающей среде. Процедура базируется на полинейном (*line-by-line*) расчете спектров излучения и поглощения атомов и молекул, входящих в состав исследуемой газовой смеси. При вычислении спектров излучения атомов и молекул значения спектроскопических констант брались из известных баз данных. Проведено сравнение результатов расчета интегральных по времени спектральных характеристик ударно-нагретого воздуха с имеющимися экспериментальными данными, полученными в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

**Ключевые слова:** ударно-нагретый газ, интенсивность излучения, спектральная модель, интегральная спектрограмма излучения, воздух.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24060042

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема защиты поверхностного слоя спускаемого космического аппарата (КА) от тепловых нагрузок при его движении в атмосфере Земли тесно связана с правильной оценкой конвективных и радиационных тепловых потоков к поверхности КА [1]. Конвективный тепловой поток при орбитальных скоростях движения КА является преобладающим [2]. Рост скорости входа КА в атмосферу Земли приводит к увеличению радиационной составляющей полного теплового потока, и при скоростях порядка суперорбитальной и выше радиационный и конвективный тепловые потоки становятся сравнимыми друг с другом [3].

Основными источниками информации по радиационным характеристикам ударно нагретого воздуха являются результаты обработки экспериментальных данных, полученных в ударных трубах [4–7]. Эта информация используется как для оценки тепловых потоков к поверхности космического аппарата, так и для тестирования различного рода физико-химических моделей, способных предсказать поведение высокотемпературного воздуха за фронтом сильной ударной волны (УВ).

Для расчета радиационных характеристик ударно-нагретого газа используются различные спектральные [8–10] и столкновительно-радиационные [11–16] модели. Среди спектральных моделей наибольшей популярностью пользуется вычислительная процедура NEQAIR [8], позволяющая выполнить полинейный (*line-by-line*) расчет спектров излучения и поглощения атомов и молекул, входящих в состав исследуемой газовой смеси. Данная модель часто используется в качестве радиационного блока в компьютерных программах, описывающих газодинамику течения [17–19]. В настоящей работе представлена расширенная версия разработанного ранее пакета прикладных программ SPECTRUM [20], которая позволяет рассчитывать радиационные характеристики высокотемпературного газа с учетом снижения интенсивности излучения в поглощающей среде.

### 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Считается, что в направлении поперек распространения УВ радиационные характеристики ударно нагретой среды моделируются однород-

ными источниками излучения. При этом расчет наблюдаемой интенсивности излучения компонентов газа проводится с учетом ослабления мощности излучения при его распространении в поглощающей среде в соответствии с законом Ламберта–Бера (Lambert–Beer) [21]. Если предположить, что в исследуемом газе оптические параметры излучения, такие как мощность излучения  $B_0(\lambda)$  и коэффициент поглощения  $k(\lambda)$ , где  $\lambda$  – длина волны излучения, одинаковы в каждой точке вдоль линии наблюдения, то для мощности наблюдаемого суммарного излучения  $B(\lambda)$  на длине  $l$  с учетом поглощения получаем следующее выражение:

$$B(\lambda) = \int_0^l B_0(\lambda) e^{-k(\lambda)(l-z)} dz = B_0(\lambda) \frac{1 - e^{-k(\lambda)l}}{k(\lambda)l}. \quad (1)$$

Сделанное предположение вполне реалистично для случая наблюдения излучения УВ в поперечном направлении к ее распространению. Мощность излучения  $B_0(\lambda)$ , входящая в выражение (1), рассчитывалась по формуле Эйнштейна:

$$B_0(\lambda) = hcN_n(T_e)A_{nm}S(\lambda - \lambda_{nm})/\lambda_{nm}. \quad (2)$$

Здесь  $n$  и  $m$  – индексы верхнего и нижнего уровней дипольного перехода  $n \rightarrow m$ ;  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $A_{nm}$  – коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения;  $N_n(T_e)$  – заселенность уровня  $n$ ;  $T_e$  – температура заселенности электронных уровней;  $\lambda_{nm}$  – центральная длина волны для перехода  $n \rightarrow m$ . Контур спектральной линии  $S(x)$ , входящий в выражение (2) для исходной мощности излучения  $B_0(\lambda)$ , должен удовлетворять соотношению:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(x) dx = 1.$$

В рассматриваемом случае он описывается функцией Фойгта (Voigt), представляющей собой свертку гауссова (доплеровского),  $S_G(x)$ , и лоренцовского (дисперсионного),  $S_L(x)$ , распределения [22]:

$$S_V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S_G(x') S_L(x - x') dx'.$$

Коэффициент поглощения  $k(\lambda)$ , входящий в выражение (1) для наблюдаемой мощности излучения  $B(\lambda)$ , рассчитывался по формуле:

$$k(\lambda) = N_m \frac{g_n}{g_m} A_{nm} \frac{\lambda_{nm}^4}{8\pi c} S(\lambda - \lambda_{nm}), \quad (3)$$

где  $N_n$  – заселенность  $n$ -го уровня, которая в предположении Больцмановского распределения по уровням вычисляется по формуле

$$N_n(T_e) = N_0(T_e) \frac{g_n}{g_0(T_e)} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_e}\right). \quad (4)$$

В выражении (4)  $N_0(T_e)$  – концентрация компоненты газа;  $E_n$  и  $g_n$  – энергия и статистический вес уровня  $n$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;

$$g_0(T_e) = \sum_n g_n \exp(-E_n/k_B T_e),$$

где суммирование ведется по всем энергетическим уровням компоненты газа.

При расчете спектров излучения атомов значения спектроскопических констант  $\lambda_{nm}$ ,  $A_{nm}$ ,  $E_n$ ,  $E_m$ ,  $g_n$ ,  $g_m$  взяты из базы данных [23], где приведено порядка 4000 линий для атомов и ионов N, N<sup>+</sup>, O, O<sup>+</sup>, C и C<sup>+</sup>. Учтены также более поздние рекомендации, приведенные в базе данных NIST [24]. Уширение спектральных линий оценивалось с помощью упрощенной формулы, полученной в работе [25] и аппроксимирующей контур Фойгта с точностью не хуже 3%.

Расчет молекулярных спектров излучения проводился полинейным суммированием интенсивности излучения по всем вращательным линиям  $J'J''$  соответствующего электронного перехода молекулы. Мощность излучения вращательной линии  $J'J''$  рассчитывалась по формуле (2), в которой коэффициент Эйнштейна  $A_{JJ''}$  представляется в виде [26]:

$$A_{JJ''} = (2 - \delta_{0,\Lambda'} \delta_{0,\Lambda''}) \frac{64\pi^4}{3h\lambda_{JJ''}^3} \frac{F_{JJ''}}{(2J' + 1)}, \quad (5)$$

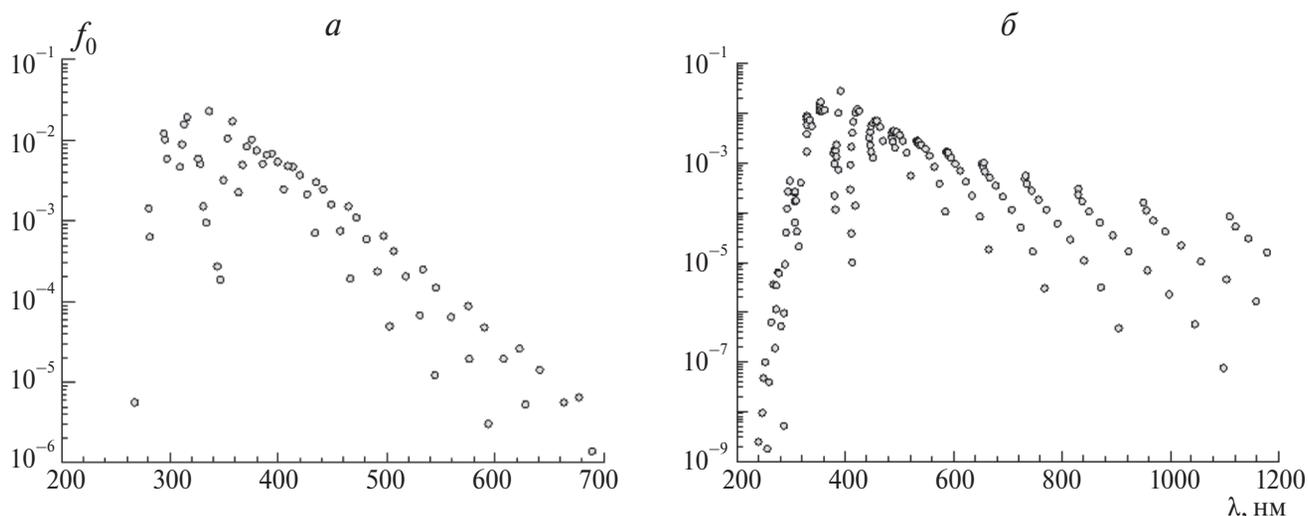
где  $\lambda_{JJ''}$  и  $F_{JJ''}$  – длина волны и сила вращательной линии;  $J'$  и  $J''$  – вращательные квантовые числа верхнего и нижнего комбинирующих состояний;  $\delta_{0,\Lambda'}$  – символ Кронеккера. Для силы вращательной линии, входящей в формулу (5) для коэффициента Эйнштейна, использовалось выражение (6), справедливое в приближении Борна–Оппенгеймера:

$$F_{JJ''} = \left| \int \psi_{v'}(r) D_e(r) \psi_{v''}(r) dr \right|^2 S_{JJ''}, \quad (6)$$

где  $r$  – межъядерное расстояние;  $D_e(r)$  – зависимость дипольного момента от межъядерного расстояния;  $v'$  и  $v''$  – колебательные квантовые числа верхнего и нижнего комбинирующих состояний;

Таблица 1. Системы полос молекулярных компонентов, учитываемые в вычислениях

Молекула	Система полос	Переход	Спектральный диапазон, нм
N <sub>2</sub>	1-я положительная	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$	500–1100
	2-я положительная	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	250–450
	Бирге–Хопфилда I	$b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	98–132
	Бирге–Хопфилда II	$b^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	83–180
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1-я отрицательная	$B^2\Sigma_u^- \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	250–600
NO	ε	$D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	166–350
	δ	$C^2\Pi_r \rightarrow X^2\Pi$	160–570
	β	$B^2\Pi_r \rightarrow X^2\Pi$	170–450
	γ	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	160–500
O <sub>2</sub>	Шумана–Рунге	$B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$	200–400
CN	фиолетовая	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	340–450

Рис. 1. Силы осцилляторов системы полос излучения: а – N<sub>2</sub>(2+) и б – N<sub>2</sub><sup>+</sup>(1–).

$\psi_{v'}(r)$  и  $\psi_{v''}(r)$  – колебательные волновые функции верхнего и нижнего состояний;  $S_{J'J''}$  – факторы Хенля–Лондона. Значения коэффициентов Хенля–Лондона рассчитывались по алгоритму, описанному в работе [25].

Колебательные волновые функции  $\psi_v(r)$  находились из решения уравнения Шредингера:

$$\frac{d^2\psi_{v'}(r)}{dr^2} + \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)[E_v - U_{ef}(r)]\psi_{v'}(r) = 0, \quad (7)$$

где  $E_v$  – энергия колебательного состояния  $v$ ;  $U_{ef}$  – эффективный потенциал;  $\mu$  – приведенная масса молекулы. Потенциальная кривая энергии взаимодействия ядер при колебательном движении молекулы строилась на основе коэффициентов Данхема (Dunham), которые брались из базы данных RADEN [27]. Для малых значений колебательных квантовых чисел потенциальная кривая опре-

делялась методом RKR (Ridberg–Klein–Rees). Аппроксимация потенциальной кривой на большие значения колебательных квантовых чисел проводилась с использованием модифицированного потенциала Морзе. В уравнении Шредингера (7) учитывалось также влияние вращательного движения на колебательные волновые функции путем введения оператора центробежной энергии в выражение для эффективного потенциала  $U_{ef}$ . Статистические суммы для молекулярных компонент вычислялись *полинейным* суммированием по всем вращательным линиям всех электронных состояний молекулы, спектроскопические константы для которых были взяты из справочника [28].

Наряду с коэффициентами Эйнштейна  $A_{J'J''}$  часто используются безразмерные величины – силы осцилляторов  $f_{J'J''}$ , которые вычисляются по формуле

$$f_{JJ''} = \frac{m_e c \lambda_{JJ''}^2}{8\pi^2 e^2} A_{JJ''}. \quad (8)$$

Здесь  $m_e$  и  $e$  – масса и заряд электрона. В предположении независимости электронного, колебательного и вращательного движений молекулы, силы осцилляторов молекул, определяемых с помощью выражения (8), можно представить в виде:  $f_{JJ''} = f_0 S_{JJ''}$ . На рис. 1 в качестве примера показаны вычисленные значения величин  $f_0$  для молекул  $N_2$  и молекулярных ионов  $N_2^+$ , которые характеризуют интенсивность и спектральный диапазон полос излучения данных частиц газа. Перечень переходов в двухатомных молекулах, которые учитывались в дальнейших расчетах радиационных свойств ударно-нагретого воздуха, приведены в табл. 1.

Для корректного сравнения расчетных спектров с наблюдаемыми проводилась свертка расчетного спектра с аппаратной функцией системы регистрации ударной трубы. Аппаратная функция представлялась в виде контура Фойгта с параметрами, выбранными из условия наилучшего совпадения с контуром изолированной спектральной линии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычислительная процедура SPECTRUM, разработанная в настоящей работе, была использована для численного исследования радиационных характеристик ударно-нагретого воздуха. Результаты расчетов сравниваются с недавними экспериментальными данными, полученными на ударной установке DDST-M (modified double-diaphragm shock tube) Института механики МГУ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра ( $\lambda = 190$ – $670$  нм) [29], в которой основной вклад в излучение дают молекулярные полосы, а также в видимой и ближней инфракрасной областях спектра ( $\lambda = 600$ – $1100$  нм) [30], где основной вклад в излучение дают атомарные линии азота и кислорода.

Следует отметить, что зона неравновесного излучения за фронтом сильной УВ, где релаксационные процессы далеки от завершения, имеет достаточно узкий временной интервал. Как показывают результаты измерений на установке DDST-M [29], длительность неравновесного излучения при начальном давлении в камере низкого давления установки  $p_0 = 0.25$  Торр и ско-

ростях ударной волны  $V_{SW} = 8$  км/с и выше составляет величину порядка 0.1 мкс. При этом эффективное время процесса в несколько раз превышает длительность неравновесного излучения. Поэтому расчеты проводились с использованием равновесных значений концентраций компонентов ударно-нагретого воздуха [31].

Сравнение спектрограммы объемной мощности излучения  $B_\lambda$ , измеренной в ударной трубе DDST-M в диапазоне длин волн излучения  $\lambda = 190$ – $670$  нм, с соответствующей расчетной спектрограммой приведено на рис. 2. Данные получены при  $p_0 = 0.25$  Торр и  $V_{SW} = 10$  км/с. Наблюдается достаточно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. Следует отметить, что на экспериментальной спектрограмме, показанной на рис. 2, кроме полос молекул  $N_2$ ,  $O_2$ , NO и молекулярных ионов  $N_2^+$  приведен ряд дополнительных полос, связанных с присутствием в исследуемом воздухе различных примесей, в частности углекислого газа. В первую очередь это относится к фиолетовой системе полос цианистого радикала CN и атомарным линиям углерода. Поэтому расчет системы радикальных полос CN, вносящей достаточно большой вклад в общую интенсивность излучения в ультрафиолетовом диапазоне спектра, проводился с использованием начальной концентрации атомов C, которая лучше всего моделирует экспериментальное поведение линий атомов углерода на длинах волн  $\lambda = 193$  и  $248$  нм.

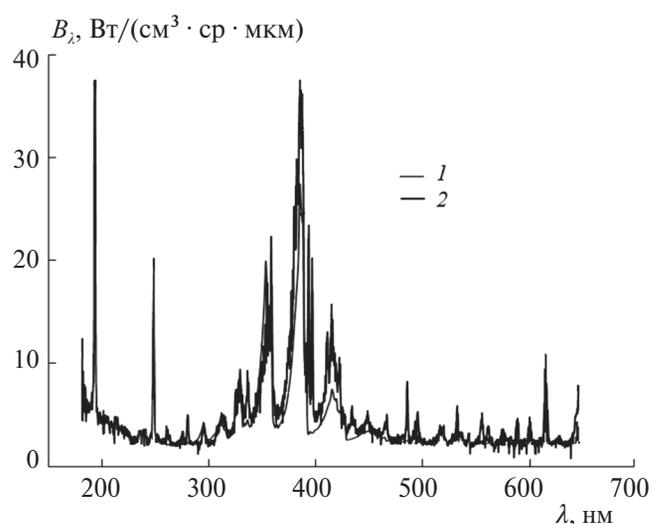
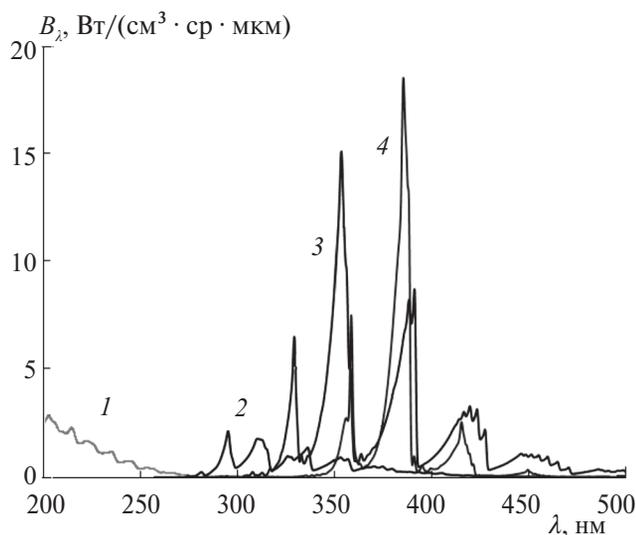


Рис. 2. Сравнение расчетной (1) и экспериментальной (2) спектрограмм мощности излучения воздуха в ультрафиолетовой и видимой областях спектра при  $V_{SW} = 10$  км/с.



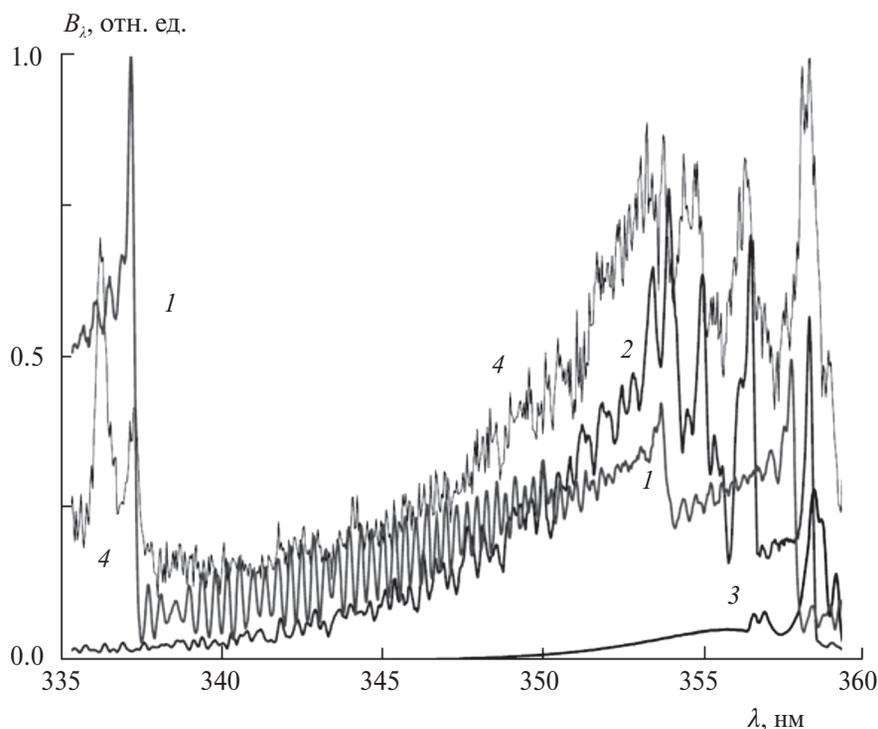
**Рис. 3.** Вклад различных молекулярных полос в излучение ударно-нагретого воздуха в ультрафиолетовой и видимой областях спектра при  $V_{SW} = 10$  км/с: 1 – NO; 2 –  $N_2(2+)$ ; 3 –  $N_2^+(1-)$ ; 4 – CN.

Парциальный вклад основных молекулярных компонентов в спектрограмму мощности излучения ударно-нагретого воздуха в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах, рассчитанный при  $V_{SW} = 10.0$  км/с и  $p_0 = 0.25$  Торр, показан на рис. 3. Видно, что наибольшую интенсивность излучения в этом спектральном диапазоне имеют молекулы NO (системы полос  $\epsilon$  и  $\delta$ ), молекулы  $N_2$

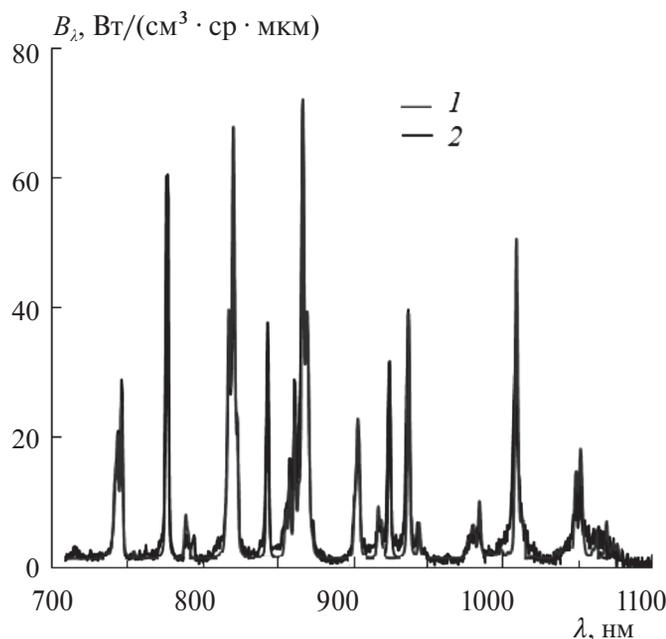
(вторая положительная система), молекулярные ионы  $N_2^+$  (первая отрицательная система) и радикалы CN (фиолетовая система). Система полос Шумана–Рунге, играющая основную роль в излучении чистого молекулярного кислорода в ультрафиолетовом диапазоне спектра, имеет низкую интенсивность.

Вклад радикала CN в спектр излучения ударно-нагретого воздуха существен только в области  $\lambda = 370\text{--}420$  нм. Так как концентрация этого компонента газа в рассматриваемых условиях не превышает  $10^{13}$  см $^{-3}$  при общей концентрации  $10^{17}$  см $^{-3}$ , его влияние на кинетику протекания физико-химических процессов невелико. Поэтому при обработке экспериментальных спектрограмм можно исключить из рассмотрения этот диапазон спектра. Похожие проблемы, связанные с появлением полос радикала CN на спектрограммах излучения воздуха, существуют и в других установках, в частности в электроразрядной ударной трубе EAST [32].

Спектрограмма мощности излучения, рассчитанная с высоким спектральным разрешением в узком диапазоне длин волн  $\lambda = 335\text{--}360$  нм при  $V_{SW} = 10.0$  км/с и  $p_0 = 0.25$  Торр, представлена на рис. 4. Видно, что поведение отдельных спектральных кривых достаточно точно воспроизводит



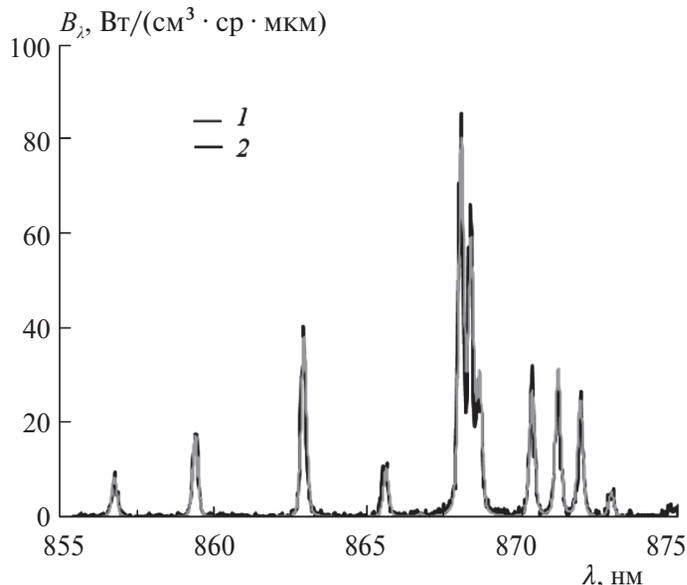
**Рис. 4.** Спектр излучения воздуха с высоким спектральным разрешением в диапазоне длин волн  $\lambda = 335\text{--}360$  нм при  $V_{SW} = 10.0$  км/с: 1 –  $N_2(2+)$ ; 2 –  $N_2^+(1-)$ ; 3 – CN; 4 – эксперимент в DDST-M.



**Рис. 5.** Сравнение результатов расчета (1) мощности излучения ударно-нагретого воздуха в видимой и ближней инфракрасной областях спектра с экспериментальными данными (2) при  $V_{sw} = 10$  км/с.

экспериментально измеренные в ударной трубе DDST-M флуктуации интенсивности излучения.

Результаты расчета объемной мощности излучения  $B_\lambda$  в диапазоне длин волн  $\lambda = 700\text{--}1100$  нм, который соответствует видимой и ближней инфракрасным областям спектра, приведены на рис. 5, где для сравнения показаны экспериментальные данные, измеренные в ударной трубе DDST-M [30]. Рассчитанная и измеренная спектрограммы получены при  $p_0 = 0.25$  Торр и  $V_{sw} = 10$  км/с. Основной вклад в излучение в рассматриваемом диапазоне длин волн вносят атомные линии азота и кислорода в отличие от соответствующих спектрограмм для ультрафиолетового диапазона, показанных на рис. 2, где в основном регистрируется излучение молекулярных полос. Экспериментальная спектрограмма позволяет идентифицировать серию мультиплетов атома азота с максимумами интенсивности на длинах волн  $\lambda = 747, 822, 868, 939, 986, 1011$  и  $1054$  нм, а также серию мультиплетов атома кислорода с максимумами интенсивности при  $\lambda = 725, 777, 822, 845, 882$  и  $926$  нм [24]. Анализ рис. 5 показывает, что расчетные данные хорошо воспроизводят поведение экспериментальной спектрограммы как по абсолютным значениям интенсивности излучения, так и по локализации максимумов интенсивности спектральных линий атомов азота и кислорода.



**Рис. 6.** Спектр излучения воздуха с высоким спектральным разрешением в диапазоне длин волн  $\lambda = 850\text{--}875$  нм при  $V_{sw} = 10,0$  км/с: 1 – результаты расчета, 2 – экспериментальные данные.

На рис. 6 представлена часть спектрограммы, изображенной на рис. 5, которая соответствует мультиpletу атома азота с максимумом интенсивности на длине волны  $\lambda = 868.3$  нм. Более высокое разрешение показывает, что мультиплет, представленный на рис. 5 одним пиком, распадается на серию линий разной интенсивности. Мультиплет описывает переход с уровня  $2s^2 2p^2(^3P)3p$  на уровень  $2s^2 2p^2(^3P)3s$  и состоит из десяти линий в диапазоне длин волн от  $856.8$  до  $871.9$  нм. Наблюдается довольно хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная в настоящей работе вычислительная процедура SPECTRUM была использована для численного моделирования радиационных характеристик воздуха за сильной УВ. Исследована ультрафиолетовая и видимая области спектра ( $\lambda = 190\text{--}670$  нм), в которых основной вклад в излучение дают молекулярные полосы, а также видимая и ближняя инфракрасная области спектра ( $\lambda = 600\text{--}1100$  нм), где основной вклад в излучение дают атомарные линии азота и кислорода.

Результаты расчетов, проведенных при начальном давлении  $p_0 = 0.25$  Торр и скорости ударной волны  $V_{sw} = 10$  км/с, сравниваются с недавними экспериментальными данными, полученными на

ударной установке DDST-M Института механики МГУ. Показано, что расчетные данные хорошо воспроизводят поведение экспериментальных спектрограмм излучения как по абсолютным значениям интенсивности излучения, так и по локализации максимумов интенсивности спектральных полос молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$ , цианистого радикала  $CN$ , молекулярных ионов  $N_2^+$ , а также спектральных линий атомов азота и кислорода.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах” (тема № АААА-А19-119012990112-4) при частичной финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 23-19-00096).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Uyanna O, Najafi H.* // *Acta Astronaut.* 2020. V. 176. P. 341.
2. *Zhao Y., Huang H.* // *Ibid.* 2020. V. 169. P. 84.
3. *Суржиков С.Т.* // *Хим. физика.* 2010. Т. 29. № 7. С. 48.
4. *Reyner P.* // *Prog. Aerospace Sci.* 2016. V. 85. P. 1.
5. *Gu S., Olivier H.* // *Prog. Aerospace Sci.* 2020. V. 113. No. 100607.
6. *Забелинский И.Е., Козлов П.В., Акимов Ю.В., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Левашов В.Ю.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 11. С. 22.
7. *Герасимов Г.Я., Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Левашов В.Ю.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 8. С. 17.
8. *Whiting E., Park C., Liu Y., Arnold J., Paterson J.* // *NASA Ref. Publ.* 1996. № 1389.
9. *Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K.* // *J. Spacecraft Rockets.* 2008. V. 45. № 5. P. 865.
10. *Kumar N., Bansal A.* // *Acta Astronaut.* 2023. V. 205. P. 172.
11. *Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K.* // *J. Spacecraft Rockets.* 2008. V. 45. P. 879.
12. *Lemal A., Jacobs C.M., Perrin M.-Y. et al.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2016. V. 30. P. 197.
13. *Karpuzcu I.T., Jouffray M.P., Levin D.A.* // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2022. V. 36. P. 982.
14. *Du Y.W., Sun S.R., Tan M.J et al.* // *Acta Astronaut.* 2022. V. 193. P. 521.
15. *Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Kozlov P.V., Shatalov O.P., Romanenko Y.V.* *AIAA Paper.* 2013. № 2013–2505.
16. *Уманский С.Я., Адамсон С.О., Ветчинкин А.С. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 31.
17. *Zhu T., Li Z., Levin D.A.* // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 2014. V. 28. P. 623.
18. *Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J. et al.* // *Ibid.* 2022. V. 36. P. 870.
19. *Козлов П.В., Кусов А.Л., Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Левашов В.Ю., Герасимов Г.Я.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 57.
20. *Быкова Н.Г., Кузнецова Л.А.* // *Оптика и спектроскопия.* 2008. Т. 105. № 5. С. 732.
21. *Уэйн Р.* *Основы и применение фотохимии.* М.: Мир, 1991.
22. *Nordebo S.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2021. V. 270. № 107715.
23. *Surzhikov S.T.* *AIAA Paper.* 2002. № 2002–2898.
24. *NIST Atomic Spectra Database, Ver. 5.10.* Gaithersburg: NIST, 2021. <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
25. *Arnold J.O., Whiting E.E., Lyle G.C.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 1969. V. 9. P. 775.
26. *Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А.* *Вероятности оптических переходов двухатомных молекул.* М.: Наука, 1980.
27. *Кузнецова Л.А., Суржиков С.Т.* // *Мат. моделирование.* 1998. Т. 36. № 5. С. 21.
28. *Глушко В.П.* *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник.* Т. 2. М.: Наука, 1979.
29. *Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.* // *Изв. РАН. МЖГ.* 2022. № 6. С. 85.
30. *Козлов П.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.* // *Изв. РАН. МЖГ.* 2023. № 5. С. 22.
31. *Суржиков С.Т.* // *Физ.-хим. кинетика в газ. динамике.* 2022. Т. 23. № 4.
32. *Johnston C.O.* *AIAA Paper.* 2008. № 2008–1245.

## SPECTRAL MODEL FOR CALCULATION OF RADIATION CHARACTERISTICS OF SHOCK HEATED GAS

N. G. Bykova<sup>1</sup>, A. L. Kusov<sup>1</sup>, P. V. Kozlov<sup>1</sup>, G. Ya. Gerasimov<sup>1</sup>,  
V. Yu. Levashov<sup>1,\*</sup>, I. E. Zabelinsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*\*E-mail: vyl69@mail.ru; levashovvy@imec.msu.ru*

The extended version of the previously developed computational procedure SPECTRUM is presented, which allows to calculate the radiation characteristics of a shock-heated gas, taking into account the decrease in the radiation intensity in an absorbing medium. The procedure is based on *line-by-line* calculation of the emission and absorption spectra of atoms and molecules that make up the gas mixture under study. When calculating the emission spectra of atoms and molecules, the values of spectroscopic constants were taken from known databases. The results of calculating the time-integrated spectral characteristics of shock-heated air are compared with the available experimental data obtained in the ultraviolet, visible, and infrared regions of the spectrum.

*Keywords:* shock heated gas, radiation intensity, spectral model, integrated radiation spectrogram, air.

### REFERENCES

1. Uyanna O., Najafi H. // *Acta Astronaut.* 2020. V. 176. P. 341.
2. Zhao Y., Huang H. // *Ibid.* 2020. V. 169. P. 84.
3. Surzhikov S.T. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2010. V. 4. P. 613.
4. Reyner P. // *Prog. Aerospace Sci.* 2016. V. 85. P. 1.
5. Gu S., Olivier H. // *Prog. Aerospace Sci.* 2020. V. 113. No. 100607.
6. Zabelinskii I.E., Kozlov P.V., Akimov Yu.V., Bykova N.G., Gerasimov G.Ya., Tunik Yu.V., Levashov V.Yu. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2021. V. 15. P. 963.
7. Gerasimov G.Ya., Kozlov P.V., Zabelinsky I.E., Bykova N.G., Levashov V.Yu. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 642.
8. Whiting E., Park C., Liu Y., Arnold J., Paterson J. // *NASA Ref. Publ.* 1996. № 1389.
9. Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K. // *J. Spacecraft Rockets.* 2008. V. 45. № 5. P. 865.
10. Kumar N., Bansal A. // *Acta Astronaut.* 2023. V. 205. P. 172.
11. Johnston C.O., Hollis B.R., Sutton K. // *J. Spacecraft Rockets.* 2008. V. 45. P. 879.
12. Lemal A., Jacobs C.M., Perrin M.-Y. et al. // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2016. V. 30. P. 197.
13. Karpuzcu I.T., Jouffray M.P., Levin D.A. // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2022. V. 36. P. 982.
14. Du Y.W., Sun S.R., Tan M.J et al. // *Acta Astronaut.* 2022. V. 193. P. 521.
15. Dikalyuk A.S., Surzhikov S.T., Kozlov P.V., Shatalov O.P., Romanenko Y.V. *AIAA Paper.* 2013. № 2013–2505.
16. Umanskii S.Y., Adamson S.O., Vetchinkin A.S., Deminskii M.A., Olkhov O.A., Chaikina Y.A., Shushin A.I., Golubkov M.G. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 7. P. 346.
17. Zhu T., Li Z., Levin D.A. // *J. Thermophys. Heat Transfer.* 2014. V. 28. P. 623.
18. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J. et al. // *Ibid.* 2022. V. 36. P. 870.
19. Kozlov P.V., Kusov A.L., Bykova N.G., Zabelinskii I.E., Levashov V.Yu., Gerasimov G.Ya. // *Rus. J. Phys. Chem.* 2023. V. 17. P. 456.
20. Bykova N.G., Kuznetsova L.A. // *Opt. Spectrosc.* 2008. V. 105. P. 668.
21. Wayne R.P. *Principles and Applications of Photochemistry.* Oxford University Press, Oxford, 1088.
22. Nordebo S. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2021. V. 270. № 107715.
23. Surzhikov S.T. *AIAA Paper.* 2002. № 2002–2898.
24. NIST Atomic Spectra Database, Ver. 5.10. Gaithersburg: NIST, 2021. <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
25. Arnold J.O., Whiting E.E., Lyle G.C. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 1969. V. 9. P. 775.
26. Kuznetsova L.A., Kuzmenko N.E., Kuzyakov Yu.Ya., Plastinin Yu.A. *Probabilities of optical transitions of diatomic molecules.* Nauka, Moscow, 1980.
27. Kuznetsova L.A., Surzhikov S.T. // *Math. Model.* 1998. V. 36. № 5. P. 15.
28. Glushko V.P. (Ed.). *Thermodynamic Properties of Individual Substances, V. II.* Nauka, Moscow, 1979.
29. Kozlov P.V., Zabelinsky I.E., Bykova N.G., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu. // *Fluid Dynamics.* 2022. V. 57. P. 780.
30. Kozlov P.V., Zabelinsky I.E., Bykova N.G., Gerasimov G.Ya., Levashov V.Yu. // *Fluid Dynamics.* 2022. V. 58. P. 573.
31. Surzhikov S.T. // *Phys.-Chem. Kinet. Gaz. Dynam.* 2022. V. 23. № 4. P. 1.
32. Johnston C.O. *AIAA Paper.* 2008. № 2008–1245.

УДК 681:785.5

## ОЦЕНКА ВЫБРОСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. А. Н. Морозов<sup>1</sup>, С. Е. Табалин<sup>1</sup>, Д. Р. Анфимов<sup>1</sup>, И. Б. Винтайкин<sup>1</sup>, В. Л. Глушков<sup>1</sup>, П. П. Дёмкин<sup>1</sup>, О. А. Небритова<sup>1</sup>, Иг. С. Голяк<sup>1</sup>, Е. В. Барков<sup>2</sup>, А. В. Чеботаев<sup>2</sup>, М. С. Дроздов<sup>3</sup>, С. И. Светличный<sup>3</sup>, И. Л. Фуфурин<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

<sup>2</sup>Заполярный филиал ГМК “Норильский никель”, Норильск, Россия

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: igfil@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023

После доработки 11.01.2024

Принята к публикации 22.01.2024

Ежегодно металлургические предприятия выбрасывают в атмосферу сотни тысяч тонн вредных веществ. Дистанционный мониторинг отходящих газов дымовых труб металлургических комплексов является актуальной задачей как для самих промышленных предприятий, так и систем экологического контроля близлежащих населенных пунктов. В настоящей работе на основе результатов дистанционного оптического мониторинга выбросов дымовых труб металлургических заводов Заполярного филиала ГМК “Норильский никель” проведена оценка концентрации диоксида серы в отходящих газах. Измерения проводились с использованием инфракрасных фурье-спектрометров, работающих в диапазоне длин волн 7–13 мкм со спектральным разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Предложена новая технология дистанционного оптического зондирования в пассивном режиме отходящих газов металлургических предприятий, включающая измерения как на срезах дымовых труб, так и на шлейфах.

*Ключевые слова:* металлургическое предприятие, выбросы дымовых труб, диоксид серы, экологический мониторинг, инфракрасная фурье-спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X24060052

### 1. ВВЕДЕНИЕ

По мере развития промышленности и ужесточения требований законодательных актов РФ загрязнение окружающей среды становится все более актуальной проблемой. Быстрый рост производства в таких отраслях, как энергетика, металлургия, химическая и текстильная промышленности, фармацевтика и другие, привел к значительным выбросам загрязняющих веществ в атмосферу [1]. Загрязняющие вещества не только оказывают значительное влияние на повседневную жизнь людей, но и представляют серьезную опасность для здоровья человека [2–4]. Обнаружение и идентификация газов, загрязняющих атмосферу, играют ключевую роль в охране окружающей среды, поскольку они дают ценную информацию для отслеживания источников загрязняющих веществ, классификацию уровней

опасности и разработки эффективных способов мониторинга и контроля [5, 6].

Стандартные датчики локального контроля предполагается устанавливать на источник выбросов, что требует регулярного технического обслуживания, вызванного загрязнениями чувствительных элементов при непосредственном контакте с выделяемыми газами. В то же время определение выбросов загрязняющих веществ с помощью датчиков дистанционного контроля позволяет исследовать смеси, непосредственно выбрасываемые в атмосферу источником, без необходимости установки газоанализаторов на дымовые трубы. Кроме того, дистанционное зондирование позволяет осуществлять мониторинг выбросов без подготовительных мероприятий на предприятии.

В настоящее время существует большое разнообразие методов активного измерения загрязнений на месте и пассивного дистанционного зондирования, которые могут применяться для мониторинга загрязняющих веществ в атмосфере. В первую очередь к ним относятся: инфракрасная (ИК) фурье-спектроскопия [7, 8], технология электрохимического зондирования [9], использование лидара дифференциального поглощения (ЛДП) [10–16], дифференциальная спектроскопия оптического поглощения (ДСОП) [17–20], недисперсионная ИК-спектроскопия [21, 22] и др.

Лидарный метод [23] позволяет получить данные о концентрациях газообразных загрязняющих веществ в воздухе с высоким пространственным разрешением [12, 13]. В технологиях ЛДП [10, 11] используется импульсное лазерное излучение с двумя разными длинами волн. Длина волны измерения выбирается таким образом, чтобы интенсивность лазерного излучения уменьшалась за счет поглощения загрязнителем воздуха, подлежащим измерению, а поглощение импульсного излучения опорного канала, наоборот, было бы низким. Различия в поведении рассеяния и затухания (поглощения) другими составляющими атмосферы на обеих длинах волн должны быть незначительными. В противном случае их тоже необходимо принимать во внимание. Концентрация газообразного загрязнителя определяется по разнице значений интенсивности света на обеих длинах волн, а его местоположение — временем действия лазерных импульсов. Для нахождения скорости и направления ветра на разных высотах над уровнем Земли применяется ветровой профиломер (SODAR, sonic detection and ranging), который посылает в атмосферу звуковые импульсы и принимает их после отражения от слоев различной плотности. Анализ отраженного звукового сигнала позволяет определить положение различных неоднородностей тропосферы [24].

Мониторинг атмосферных загрязнений может осуществляться путем объединения информации о распространении загрязнения и пространственном местоположении источника [25]. В начале 2000-х гг. в России была разработана система мобильного лидарного комплекса [26], которая работала как с лазером YAG:Nd<sup>3+</sup> на длинах волн 1064 нм, 532 нм, 355 нм, 266 нм, так и с CO<sub>2</sub>-лазером с гетеродинным детектором (9–11 мкм). Система позволяла регистрировать концентрацию

аэрозоля, химический состав газовой фазы, ветер, турбулентность и т.д. Однако она имела сложную структуру и значительные размеры. В 2017 г. Национальная физическая лаборатория Великобритании представила установленную на транспортном средстве систему ИК-ЛДП, специально предназначенную для мониторинга выбросов метана на свалках [15]. Для получения данных о скорости и направлении ветра в непосредственной близости от места измерения устанавливалась переносная мачта. Следует отметить, что система имела существенные ограничения в получении информации о поле ветра на больших площадях и больших высотах. В 2022 г. впервые была реализована система, которая объединила в себе использование ЛДП и когерентного доплеровского лидара ветра [27]. В этой системе был применен источник излучения с длиной волны 1.55 мкм, что позволило эффективно исследовать пространственное распределение как концентрации CO<sub>2</sub>, так и полей ветра, тем самым облегчив точную оценку локализованных выбросов CO<sub>2</sub>. Однако ограничение системы по длине волны сузило ее применимость до измерения исключительно концентрации CO<sub>2</sub>.

Когда свет распространяется в атмосфере, его интенсивность уменьшается за счет поглощения следовых газов. Поэтому одним из эффективных методов мониторинга атмосферных загрязняющих газов, таких как NO<sub>x</sub> и SO<sub>2</sub>, является ДСОП. Пассивный метод дистанционного зондирования ДСОП работает в так называемом диапазоне “отпечатков пальцев”: измеряются излучения молекулами загрязняющих газов на различных длинах волн для определения их концентраций [19, 20].

В последние годы появились наземные, бортовые и мобильные приборы ДСОП, широко применяемые для мониторинга атмосферных загрязняющих веществ. Среди большого разнообразия платформ мониторинга наземные приборы ДСОП используются в основном для определения распределения и изменчивости концентрации загрязняющих газов в атмосфере. Бортовые и мобильные приборы ДСОП обладают более широким спектром возможностей. Они могут одновременно находить распределение концентраций атмосферных загрязняющих газов, определять местоположение их источников и проводить количественную оценку потоков их выбросов. По сравнению с бортовым прибором, мобильный

прибор ДСОП имеет достаточно низкую стоимость и более высокое пространственное разрешение. Измерения с помощью мобильных устройств ДСОП можно проводить вокруг основных городских трасс, чтобы определить поток выбросов от локальных источников. Так, например, в работе [17] представлен метод определения общего объема выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из районного источника в г. Пекин (Китай) с применением мобильного устройства ДСОП, в котором на основе технологии измерения выбросов точечных источников была предложена расширенная версия метода измерения для поверхностных протяженных источников. Авторы работы [18] использовали мобильную технологию ДСОП для количественной оценки выбросов  $\text{NO}_x$  транспортными средствами в г. Шанхай (Китай) и изучили влияние на загрязнение атмосферы условий дорожного движения и ветрового режима. Тан и соавт. [28] продемонстрировали интегральный метод количественной оценки выбросов  $\text{NO}_x$  и исследовали его источник в Хэфэе (Китай), также применив мобильную технологию ДСОП.

Как правило, результаты дистанционных измерений выбросов вредных веществ, в том числе диоксида азота  $\text{NO}_2$ , регистрируются в единицах интегральных концентраций, когда отсутствует точная информация о линейных размерах загрязняющего слоя [29]. Существенный объем данных по концентрациям загрязняющих веществ ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  и др.) дают измерения с околоземных орбит [30, 31]. В работе [32] приведены результаты 4-летних спутниковых измерений концентрации  $\text{SO}_2$  над Норильском, а также исследовано влияние влажности и температурного контраста

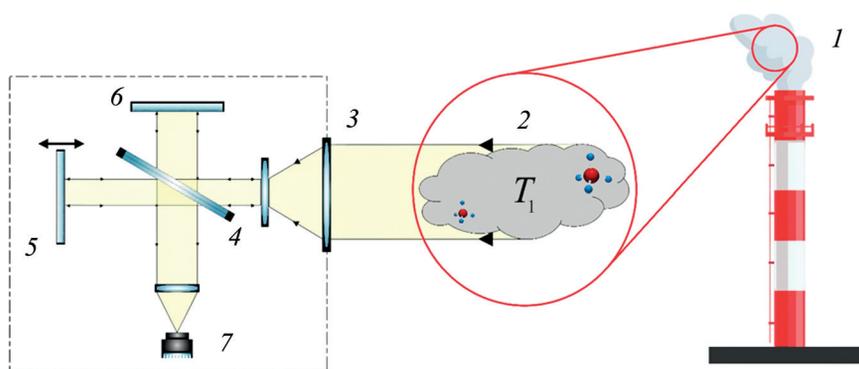
на измерения в ИК-диапазоне. Однако здесь необходимо учитывать, что спутниковые измерения содержат данные по концентрациям всего атмосферного столба, что предполагает необходимость учета влияния составляющих атмосферы на результаты измерения.

Цель данного исследования — оценка концентраций диоксида серы в отходящих газах дымовых труб (ДТ) металлургических комбинатов с использованием метода ИК-фурье-спектроскопии. Предложена новая технология дистанционного оптического зондирования в пассивном режиме.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Дистанционные измерения выбросов вредных веществ из ДТ в дневное время проводились с площадок рабочей зоны Надеждинского металлургического завода им. Б.И. Колесникова и Медного завода Заполярного филиала ГМК «Норильский никель» в период с 3 по 11 июля 2023 г. Температура окружающей среды во время экспериментов варьировалась в диапазоне от 5 до 20 °С. Расстояние от ИК-фурье-спектрометров до верхней точки ДТ составляло 250–760 м. В процессе измерения фурье-спектрометры регистрировали ИК-излучение выбросов ДТ как на срезах, так и в шлейфах отходящих газов.

Принципиальная схема регистрации ИК-спектров отходящих газов ДТ приведена на рис. 1. Промышленные отходящие газы дымовых труб 1 имеют достаточный температурный контраст относительно подстилающей поверхности, что позволяет регистрировать собственное тепловое излучение 2 с помощью ИК-фурье-спектрометра, который построен на базе интерферометра Майкельсона с подвижным зеркалом 5. Входящее из-



**Рис. 1.** Принципиальная схема регистрации спектров отходящих газов ДТ с температурой  $T_1$  с помощью ИК-фурье-спектрометра: 1 — отходящие газы дымовых труб, 2 — входящее излучение, 3 — собирающий объектив, 4 — светоделитель, 5 — подвижное зеркало интерферометра, 6 — неподвижное зеркало интерферометра, 7 — КРТ-фотоприемник.



**Рис. 2.** Схема эксперимента по дистанционной регистрации ИК спектров отходящих газов ДТ: 1 – дымовая труба, 2 – отходящие газы, 3 и 4 – ИК-фурье-спектрометры, 5 – направления регистрации ИК-излучения.

лучение 2 проходит через собирающий объектив 3 и попадает на светоделитель 4. После модуляции в интерферометре Майкельсона излучение попадает на кадмиево-ртутно-теллуrowый (КРТ) фотоприемник 7. Охлаждение КРТ-фотоприемника обеспечивается микрокриогенной системой, работающей по циклу Стирлинга.

На рис. 2 приведена схема эксперимента по дистанционной регистрации ИК-спектров отходящих газов ДТ на Надеждинском металлургическом заводе им. Б.И. Колесникова. Цифрами 3 и 4 обозначены ИК-фурье-спектрометры, имеющие угловые поля зрения  $2.0^\circ$  (ФСР-1) и  $0.7^\circ$  (ФСР-2) соответственно. Основные технические параметры ФСР-1 и ФСР-2 приведены в табл. 1.

Рудные месторождения Норильского промышленного района, богатые залежами сульфидных медно-никелевых руд, составляют основную массу исходного сырья для получения меди, никеля и

**Таблица 1. Основные параметры ИК-фурье-спектрометров**

Параметр	Единица измерения	Значение параметра
Рабочий спектральный диапазон	мкм	7–13
Угловое поле зрения:		
ФСР-1	град	2.0
ФСР-2	град	0.7
Спектральное разрешение	$\text{см}^{-1}$	4.0
Время одного сканирования	с	1.0
Обнаружительная способность ФПУ на $\lambda = 10$ мкм	$10^{10}$	2.0–3.0

металлов платиновой группы. В процессе пирометаллургического производства основным вредным веществом, образующимся при окислении сульфидных руд, является диоксид серы  $\text{SO}_2$  [33]. Так, в 2008 г. на Канадском заводе концерна Thompson выбросы  $\text{SO}_2$  составили более 200 тыс. т

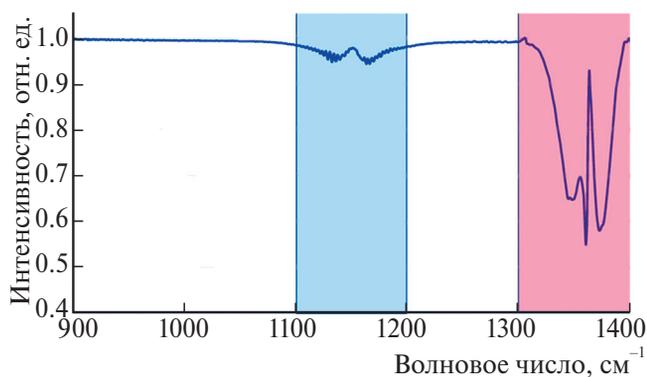


Рис. 3. Эталонный спектр  $\text{SO}_2$  с массовой концентрацией, равной  $139 \text{ мг/м}^3$ . Спектральное разрешение –  $4 \text{ см}^{-1}$ .

в виде твердой пыли с газами [34]. По данным Федеральной службы государственной статистики и Министерства экологии и рационального природопользования Красноярского края по состоянию на 2019 г. в атмосферу Норильска ежегодно поступает около 1.7–1.8 млн т загрязняющих веществ [34]. Перечень вредных веществ, подлежащих контролю в Норильске, приведен в докладе Министерства экологии и рационального природопользования Красноярского края за 2019 г. [35].

Таким образом, наиболее важным для определения компонентом отходящих газов ДТ для ГМК “Норильский никель” является  $\text{SO}_2$ . С целью дистанционного определения концентраций  $\text{SO}_2$  предварительно был измерен спектр поверочной газовой смеси диоксида серы в азоте с массовой концентрацией, равной  $139 \text{ мг/м}^3$  (см. рис. 3). Для анализа в рабочем спектральном диапазоне длин волн 7–13 мкм могут использоваться спектральные полосы в диапазонах волновых чисел 1100–1200 и 1300–1400  $\text{см}^{-1}$ . Для  $\nu = 1163 \text{ см}^{-1}$  сечение поглощения составляет  $\sigma = 0.71 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{молекула}$ , а для  $\nu = 1359 \text{ см}^{-1}$  –  $\sigma = 8.45 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{молекула}$ . При этом для частот 1165 и 1361  $\text{см}^{-1}$  сечения поглощения воды равны  $\sigma = 2.71 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2/\text{молекула}$  и  $\sigma = 2.71 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2/\text{молекула}$  соответственно

[36]. Стоит отметить, что для трасс протяженностью более 100 м функция пропускания атмосферы составляет 0.7–0.8 в диапазоне длин волн 1100–1200  $\text{см}^{-1}$  и менее 0.1 в диапазоне 1300–1400  $\text{см}^{-1}$ . Другими словами, линия поглощения  $\text{SO}_2$  в диапазоне длин волн 1300–1400  $\text{см}^{-1}$  существенно маскируется поглощением атмосферы, поэтому для анализа выбросов  $\text{SO}_2$  были выбраны спектральные линии, лежащие в диапазоне 1100–1200  $\text{см}^{-1}$ .

Эталонный спектр, представленный на рис. 3, был зарегистрирован ИК-фурье-спектрометром, оснащенный многоходовой кюветой типа Уайта с длиной оптического пути 6 м [37]. Эти данные соответствуют интегральной концентрации, равной  $834 \text{ мг/м}^2$ .

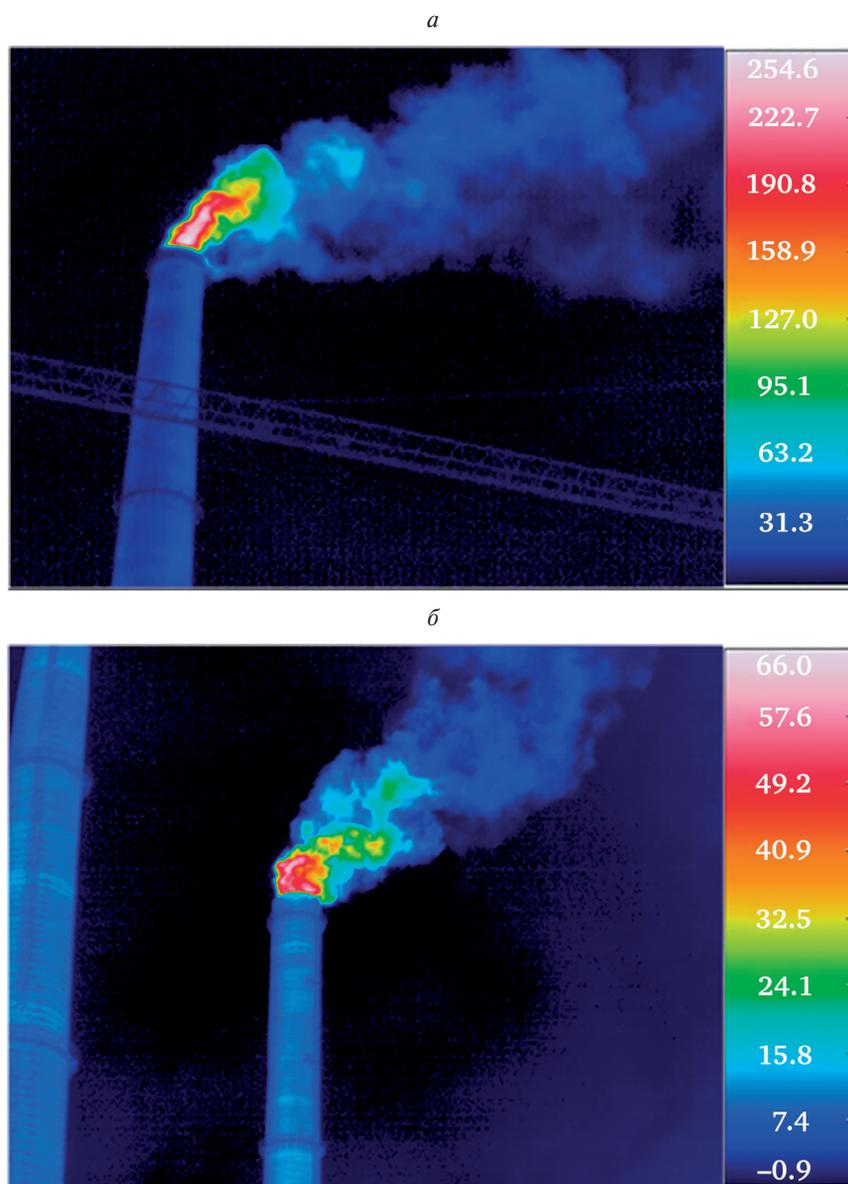
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения интегральных концентраций  $\text{SO}_2$  дистанционным методом проводились 7, 10 и 11 июля 2023 г. на Медном заводе Заполярного филиала ГМК “Норильский никель” с использованием ФСР-1. На рис. 4 приведены термограммы выбросов ДТ № 1 и ДТ № 2. Видно, что температурный контраст между выбросами на срезе трубы и воздушной средой составлял  $260^\circ\text{C}$  для ДТ № 1 (см. рис. 4а) и  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  для ДТ № 2 (см. рис. 4б).

На рис. 5 представлены блочные диаграммы распределения значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , полученных дистанционно на срезах дымовых труб (СДТ № 1 и СДТ № 2). В табл. 2 для каждой серии измерений указаны расстояния от местоположения ФСР-1 до СДТ, значения медианы, 1-го и 3-го квартилей распределений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , а также оценка значений температурного контраста. Разность в значениях интегральных концентраций отходящих газов ДТ, показанных на рис. 5 и в табл. 2, объясняется различной толщиной поглощающего слоя для представленных серий измерений. Кроме того, столб отходящего газа ДТ состоит из водя-

Таблица 2. Значения интегральных концентраций  $\text{SO}_2$  в  $\text{мг/м}^2$ , измеренные дистанционно на срезах ДТ № 1 и ДТ № 2 Медного завода Заполярного филиала ГМК “Норильский никель”

Дата	№ СДТ	Расстояние, м	Медиана	Квартиль 1	Квартиль 3	Температурный контраст, $^\circ\text{C}$
07.07.23	1	475	1197	770	1768	260
07.07.23	2	315	1706	1087	2414	70
10.07.23	1	170	5799	3205	9060	260
10.07.23	2	250	3957	1846	8714	70



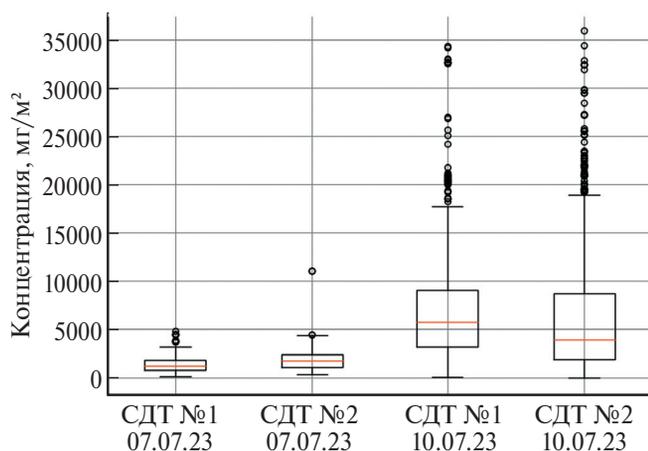
**Рис. 4.** Термограммы выбросов дымовых труб Медного завода Заполярного филиала ГМК «Норильский никель»: *a* – ДТ № 1, *б* – ДТ № 2. Измерения проведены 10.07.2023.

ного пара, частиц горячей аэрозоли, непрозрачных для ИК-излучения, и газового слоя, в котором определяется концентрация  $\text{SO}_2$ .

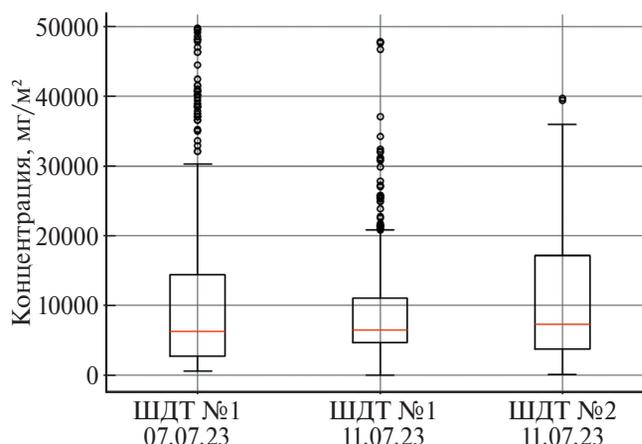
Блочные диаграммы с ограничителями выбросов для значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , полученных дистанционно на шлейфах ДТ (ШДТ № 1 и ШДТ № 2) приведены на рис. 6. Аналогично в табл. 3 для каждой серии измерений указаны расстояния от местоположения ФСП-1 до ШДТ, значения медианы, 1-го и 3-го квартилей распределений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ . При регистрации ИК-спектров по шлейфу отходящих газов в режиме сканирования наблюдалось резкое увеличение значений интегральной кон-

центрации  $\text{SO}_2$  при переходе от среза к шлейфу, а далее – экспоненциальное уменьшение по мере удаления по шлейфу от СДТ.

Отметим, что 7 июля 2023 г. сканирование проводилось в диапазонах углов от  $-120^\circ$  до  $0^\circ$  по азимуту и от  $13^\circ$  до  $23^\circ$  по углу места. Измерения 11 июля выполнялись в диапазонах углов:  $15\text{--}133^\circ$  по азимуту и  $5\text{--}35^\circ$  по углу места для шлейфа ДТ № 1 и  $14\text{--}15^\circ$  по азимуту и  $13\text{--}43^\circ$  по углу места для шлейфа ДТ № 2. На рис. 7 показана динамика интегральных концентраций при сканировании по азимуту ШДТ № 1 и ШДТ № 2. Существенные различия между медианными значениями концентраций, приведенными в табл. 3, и интеграль-



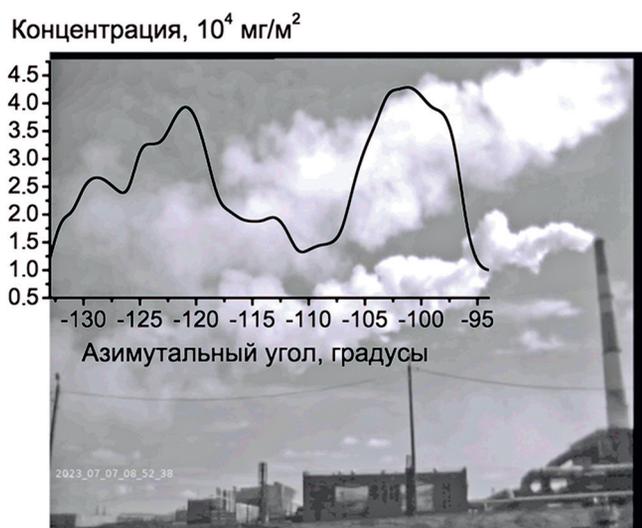
**Рис. 5.** Блочные диаграммы значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , полученных на срезах ДТ №1 и ДТ №2 Медного завода Заполярного филиала ГМК “Норильский никель”. Время и условия проведения измерений представлены в табл. 2.



**Рис. 6.** Блочные диаграммы значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , полученных на шлейфах ДТ №1 и ДТ №2 Медного завода Заполярного филиала ГМК “Норильский никель”. Время и условия проведения измерений представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Значения интегральных концентраций  $\text{SO}_2$  в  $\text{мг}/\text{м}^2$ , измеренные дистанционно на шлейфах ДТ №1 и ДТ №2 Медного завода Заполярного филиала ГМК “Норильский никель”

Дата	№ ШДТ	Расстояние, м	Медиана	Квартиль 1	Квартиль 3
07.07.23	1	1000	7983	4118	16 404
11.07.23	1	450	6477	4610	11 078
11.07.23	2	500	7297	3757	17 157



**Рис. 7.** Динамика интегральной концентрации  $\text{SO}_2$ , измеренная при сканировании по азимуту с углом в  $40^\circ$  в отходящих газах от двух ДТ Медного завода Заполярного филиала ГМК “Норильский никель”. Измерения проведены 07.07.2023.

ными значениями, указанными на рис. 7, можно объяснить тем, что первые получены в широком телесном угле сканирования, а вторые — вдоль насыщенного шлейфа отходящего газа.

Измерения на Надеждинском металлургическом заводе им. Б.И. Колесникова Заполярного

филиала ГМК “Норильский никель” проводились 3 и 4 июля 2023 г. с помощью двух ИК-фурье-спектрометров (ФСР-1 и ФСР-2), основные характеристики которых представлены в табл. 1. В этой серии экспериментов ИК-спектры выбросов регистрировались только на срезе одной ДТ. Термограмма ДТ Надеждинского металлургического завода идентична термограмме ДТ №1 Медного завода (см. рис. 4а) и отдельно в настоящей работе не приводится. На рис. 8 представлены блочные диаграммы с ограничителями выбросов для значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , полученных на срезе ДТ с помощью ФСР-1 и ФСР-2. В табл. 4 приведены значения медианы интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , значений 1-го и 3-го квартилей блочных диаграмм распределений для каждой серии измерений и типа ИК-фурье-спектрометра соответственно.

Закон Бугера–Ламберта–Бера показывает, что интенсивность излучения, прошедшего через слой поглощающего вещества, линейно зависит от толщины этого слоя [38]:

$$D(\nu) = -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) = \sum_{i=1}^N k_i(\nu)c_i \cdot l, \quad (1)$$

Таблица 4. Значения интегральных концентраций  $\text{SO}_2$  в  $\text{мг}/\text{м}^2$ , измеренные дистанционно на срезе ДТ Надеждинского металлургического завода им. Б.И. Колесникова Заполярного филиала ГМК “Норильский никель”

Дата	Тип прибора	Расстояние, м	Медиана	Квартиль 1	Квартиль 3
03.07.23	ФСР-1	250	997	581	1717
03.07.23	ФСР-2	250	1433	1171	1692
04.07.23	ФСР-1	760	2780	2208	3447

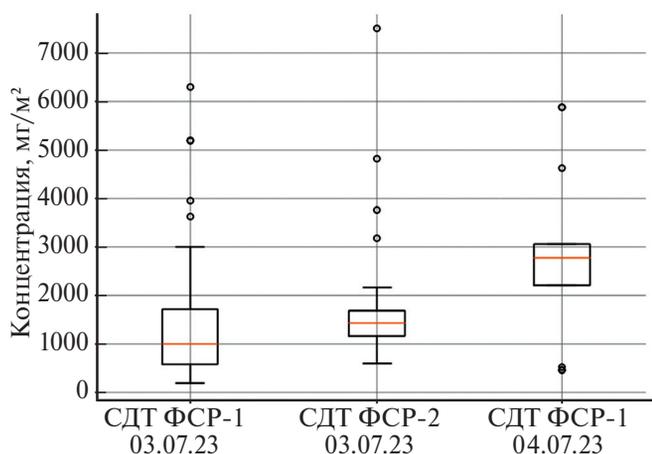


Рис. 8. Блочные диаграммы значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ , полученных на срезе ДТ Надеждинского металлургического завода Заполярного филиала ГМК “Норильский никель” с использованием ФСР-1 и ФСР-2. Время и условия проведения измерений представлены в табл. 4.

где  $I_0(\nu)$  – интенсивность излучения, падающего на исследуемый объект,  $I(\nu)$  – интенсивность излучения, прошедшего через исследуемый объект,  $\nu$  – волновое число,  $D(\nu)$  – спектр оптической толщины,  $i$  – номер компонента смеси,  $N$  – число компонентов,  $k_i(\nu)$  – спектральный коэффициент экстинкции (поглощения) данного вещества,  $l$  – толщина поглощающего слоя,  $c_i$  – концентрация  $i$ -го вещества.

В пассивном методе измерения ИК-спектров, как правило, не известен размер поглощающего слоя. Более того, при измерении концентраций в шлейфе необходимо учитывать динамику геометрии облака газа и массовых концентраций  $C_{\text{масс}}$  его компонентов. Интегральная концентрация

$$C_{\text{инт}} = C_{\text{масс}} \cdot l \quad (2)$$

позволяет учитывать одновременно динамику массовой концентрации и линейных размеров поглощающего слоя. При анализе выброса на СДТ необходимо также учитывать наличие частиц горячих аэрозолей и паров воды, что делает прозрачной для ИК-излучения только часть столба выброса. Априорная информация о скорости по-

тока и динамике линейного размера облака газа позволит выполнить вычисление средних массовых концентраций вещества. Информация о мгновенных значениях концентраций вредных веществ, в том числе  $\text{SO}_2$  и других промышленных газов, позволит выполнять тарировку измерений концентраций дистанционным оптическим методом. Для тарировки результатов дистанционных измерений могут быть использованы данные спутниковых наблюдений [39, 40].

В настоящей работе описана методика дистанционных измерений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$  с использованием ИК-фурье-спектрометра. Вопросы определения массовых концентраций, соответствия представленных данных фактическим и оценки валовых выбросов  $\text{SO}_2$  выходят за рамки данной работы. Вариации медианных значений интегральных концентраций от шлейфа отходящего газа не превышают 10% и существенно меньше значений 1-го и 3-го квартилей блочных диаграмм, что показывает высокую воспроизводимость результатов измерений.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на основе результатов дистанционного оптического мониторинга выбросов дымовых труб металлургических заводов Заполярного филиала ГМК “Норильский никель” проведена оценка концентрации диоксида серы в отходящих газах. Мониторинг проводился с использованием ИК-фурье-спектрометров, работающих в диапазоне длин волн 7–13  $\mu\text{м}$  со спектральным разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Предложена новая технология дистанционного оптического зондирования в пассивном режиме отходящих газов металлургических предприятий, включающая измерения интегральных концентраций диоксида серы как на срезах дымовых труб, так и на шлейфах.

Для всех серий измерений построены блочные диаграммы с ограничителями выбросов значений интегральных концентраций  $\text{SO}_2$ . Установлены

медианные значения концентраций, а также границы 1-го и 3-го квартилей блочных диаграмм с ограничителями выбросов. Определена динамика интегральной концентрации  $\text{SO}_2$  при сканировании шлейфов отходящих газов двух дымовых труб Медного завода по азимуту с углом  $40^\circ$ .

Показано, что для независимых измерений двумя ИК-фурье-спектрометрами различия в медианных значениях интегральной концентрации  $\text{SO}_2$  соответствуют диапазону 1–3 квартилей распределения, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости значений независимых измерений. Установлено, что медианные значения концентрации  $\text{SO}_2$ , полученные на срезе дымовой трубы, в несколько раз меньше значений в шлейфе отходящих газов. Такая разница объясняется тем, что столб отходящих газов содержит частицы горячей аэрозоли и водяной пар, непрозрачный для ИК-излучения, поэтому вклад в интегральную концентрацию вносит лишь часть газового слоя вокруг столба отходящего вещества. С учетом данных по размеру столба или шлейфа облака отходящего газа, а также оценок динамики движения газовой смеси дымовых труб, полученные значения интегральных концентраций могут быть пересчитаны в массовые концентрации, для корректного вычисления которых необходимо применение газодинамических моделей распространения отходящих газов в атмосфере.

Работа выполнена в рамках госзадания Министрства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060–4) и реализации программы стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голяк Ил.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040088>
2. Rossi R., Ciparisse J.F., Gelfusa M. et al. // J. Instrum. 2019. V. 14. № 3. Article C03004; <https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/03/C03004>
3. Donato A., Villani M.G., Feudo T.L. et al. // Atmosphere. 2020. V. 11. № 10. P. 1054; <https://doi.org/10.3390/atmos11101054>
4. Морозов И.И., Васильев Е.С., Волков Н.Д. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 16; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100089>
5. Gaudio P., Gelfusa M., Malizia A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 658. № 1. Article 012004; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/658/1/012004>
6. Gaudio P., Malizia A., Gelfusa M. et al. // J. Instrum. 2017. V. 12. № 1. C01054; <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/01/C01054>
7. Sung L.Y., Shie R.H., Lu C.J. // J. Hazard. Mater. 2014. V. 265. P. 30; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.006>
8. Фуфурин И.Л., Шлыгин П.Е., Позвонков А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 68; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100046>
9. Kau N., Jindal G., Kaur R. et al. // Results Chem. 2022. V. 4. 100678; <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100678>
10. Carlisle C.B., van der Laan J.E., Carr L.W. et al. // Appl. Opt. 1995. V. 34. № 27. P. 6187; <https://doi.org/10.1364/AO.34.006187>
11. Pierrottet D.F., Senft D.C. // Chemical and Biological Sensing / Ed. Gardner P.J. Proc. SPIE. 2000. V. 4036. P. 17; <https://doi.org/10.1117/12.394075>
12. Li J., Yu Z., Du Z. et al. // Remote Sens. 2020. V. 12. № 17. Article 2771; <https://doi.org/10.3390/rs12172771>
13. Yang Z., Zhang Y., Chen Y. et al. // Opt. Commun. 2022. V. 518. № 5. Article 128359; <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2022.128359>
14. Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>
15. Innocenti F., Robinson R., Gardiner T. et al. // Remote Sens. 2017. V. 9. № 9. Article 953; <https://doi.org/10.3390/rs9090953>
16. Cezard N., Le Mehaute S., Le Gouët J. et al. // Opt. Express. 2020. V. 28. № 15. P. 22345; <https://doi.org/10.1364/OE.394553>
17. Johansson M., Galle B., Yu T. et al. // Atmos. Environ. 2008. V. 42. № 29. P. 6926; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.025>
18. Wang S., Zhou B., Wang Z. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2012. V. 117. Article D13305; <https://doi.org/10.1029/2011JD016983>
19. Constantin D.E., Merlaud A., van Roozendaal M. et al. // Sensors. 2013. V. 13. № 3. P. 3922; <https://doi.org/10.3390/s130303922>
20. Tan W., Liu C., Wang S. et al. // Atmos. Res. 2020. V. 245. № 2. 105037; <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105037>
21. Vojtisek-Lom M., Zardini A.A., Pechout M. et al. // Atmos. Meas. Tech. 2020. V. 13. № 11. P. 5827; <https://doi.org/10.5194/amt-13-5827-2020>
22. Sun Q., Liu T., Yu X. et al. // Sens. Actuators, B. 2023. V. 390. Article 133901; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133901>
23. Фуфурин И.Л., Винтайкин И.Б., Назолин А.Л. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 28; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2205003X>

24. Schröter M., Obermeier A., Brüggemann D. et al. // J. Air Waste Manage. Assoc. 2003. V. 53. № 6. P. 716; <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466213>
25. Mønster J., Kjeldsen P., Scheutz C. // Waste Manag. 2019. V. 87. P. 835; <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.047>
26. Boreisho A.S., Volodenko V.A., Gryaznov N.A. et al. // Laser Optics 2003: High-Power Gas Lasers / Ed. Danilov O.B. Proc. SPIE. 2004. V. 5479. P. 177; <https://doi.org/10.1117/12.558393>
27. Yue B., Yu S., Li M. et al. // Remote Sens. 2022. V. 14. № 20. Article 5150; <https://doi.org/10.3390/rs14205150>
28. Tan W., Zhao S., Liu C. et al. // Atmos. Environ. 2019. V. 200. P. 228; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.009>
29. Hamilton P.M., Varey R.H., Millán M.M. // Proc. Intern. Sympos. Sulfur in the Atmosphere. Dubrovnik, Yugoslavia, 1977. V. 12. P. 127; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022932-4.50017-3>
30. Theys N., De Smedt I., Yu H. et al. // Atmos. Meas. Tech. 2017. V. 10. № 1. P. 119; <https://doi.org/10.5194/amt-10-119-2017>
31. Gamal G., Abdeldayem O.M., Elattar H. et al. // Sustainability. 2023. V. 15. № 12. Article 9362; <https://doi.org/10.3390/su15129362>
32. Bauduin S., Clarisse L., Clerbaux C. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2014. V. 119. № 7. P. 4253; <https://doi.org/10.1002/2013JD021405>
33. Tømmervik H., Johansen B.E., Pedersen J.P. // Sci. Total Environ. 1995. V. 160–161. P. 753; [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04409-T](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04409-T)
34. Богатырев Д.М., Петров Г.В., Цымбулов Л.Б. // Вестн. Магнитогорского гос. технического ун-та им. Г.И. Носова. 2022. Т. 20. № 1. С. 14; <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-1-14-24>
35. Гос. докл. “О состоянии и охране окружающей среды в Красноярском крае” за 2019 год; <http://www.mpr.krskstate.ru/envir/page5849/0/id/45884>
36. Михайленко С.Н., Бабилов Ю.Л., Головкин В.Ф. // Оптика атмосферы и океана. 2005. Т. 18. № 9. С. 765.
37. Fufurin I.L., Golyak I., Bashkin S. et al. // Proc. SPIE. Optics + Optoelectronics. 2021. V. 11775. Article 1177512; <https://doi.org/10.1117/12.2588714>
38. Морозов А.Н., Светличный С.И. Основы фурье-радиоспектрометрии. 2-е изд., испр. и доп. М: Наука, 2014.
39. Goyal R., Khare M. // J. Civil. Environ. Eng. 2012. V. 1. S1; <https://doi.org/10.4172/2165-784X.S1-001>
40. Kashkin V.B., Zuev D.V., Kurako M.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2018. V. 193. № 1. Article 012029; <https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012029>

## ESTIMATION OF EMISSIONS FROM METALLURGICAL PLANTS USING INFRARED FOURIER TRANSFORM SPECTROSCOPY

N. Morozov<sup>1</sup>, S. E. Tabalin<sup>1</sup>, D. R. Anfimov<sup>1</sup>, I. B. Vintaykin<sup>1</sup>, V. L. Glushkov<sup>1</sup>, P. P. Demkin<sup>1</sup>,  
O. A. Nebritova<sup>1</sup>, Ig. S. Golyak<sup>1</sup>, E. V. Barkov<sup>2</sup>, A. V. Chebotaev<sup>2</sup>, M. S. Drozdov<sup>3</sup>,  
S. I. Svetlichnyi<sup>3</sup>, I. L. Fufurin<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>MMC "Norilsk Nickel's", Polar Division, Norilsk, Russia

<sup>3</sup>Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

\*E-mail: igfil@mail.ru

Every year, metallurgical plants emit hundreds of thousands of tons of harmful substances into the atmosphere. Remote sensing of flue gases from chimneys of metallurgical plants is an urgent task for both industrial enterprises themselves and environmental control systems of nearby settlements. In this work, based on the results of remote optical monitoring of emissions from chimneys of metallurgical plants of the MMC "Norilsk Nickel's", Polar Division, the concentration of sulfur dioxide in the flue gases was estimated. The measurements were carried out using Infrared Fourier Transform Spectrometers operating in the range 7–13  $\mu\text{m}$  with 4  $\text{cm}^{-1}$  spectral resolution. A new technology for remote optical sensing in a passive mode of flue gases from metallurgical plants is proposed, including measurements both on cross sections of chimneys and plumes.

**Keywords:** metallurgical plants, flue gas emissions, sulfur dioxide, environmental monitoring, Infrared Fourier Transform Spectroscopy.

### REFERENCES

- Golyak I.I., Anfimov D.R., Vintaykin I.B. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2023. V. 17. P. 320; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>
- Rossi R., Ciparisse J.F., Gelfusa M. et al. // J. Instrum. 2019. V. 14. № 3. Article C03004; <https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/03/C03004>
- Donateo A., Villani M.G., Feudo T.L., Chianese E. // Atmosphere. 2020. V. 11. № 10. P. 1054; <https://doi.org/10.3390/atmos11101054>
- Morozov I.I., Vasiliev E.S., Volkov N.D. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 877; <https://doi.org/10.1134/S1990793122050220>
- Gaudio P., Gelfusa M., Malizia A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2015. V. 658. № 1. Article 012004; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/658/1/012004>
- Gaudio P., Malizia A., Gelfusa M. et al. // J. Instrum. 2017. V. 12. № 1. C01054; <https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/01/C01054>
- Sung L.Y., Shie R.H., Lu C.J., Hazard J. // Mater. 2014. V. 265. P. 30; <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.006>
- Fufurin I.L., Shlygin P.E., Pozvonkov A.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2021. V. 15. P. 911; <https://doi.org/10.1134/S1990793121050146>
- Kau N., Jindal G., Kaur R. et al. // Results Chem. 2022. V. 4. 100678; <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100678>
- Carlisle C.B., van der Laan J.E., Carr L.W. et al. // Appl. Opt. 1995. V. 34. P. 6187; <https://doi.org/10.1364/AO.34.006187>
- Pierrottet D.F., Senft D.C. // Chemical and Biological Sensing / Ed. by Gardner P.J., Proc. SPIE. 2000. V. 4036. P. 17; <https://doi.org/10.1117/12.394075>
- Li J., Yu Z., Du Z. et al. // Remote Sens. 2020. V. 12. № 17. Article 2771; <https://doi.org/10.3390/rs12172771>
- Yang Z., Zhang Y., Chen Y. et al. // Opt. Commun. 2022. V. 518. № 5. Article 128359; <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2022.128359>
- Golubkov G.V., Adamson S.O., Borchevskina O.P. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 508; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>
- Innocenti F., Robinson R., Gardiner T. et al. // Remote Sens. 2017. V. 9. № 9. Article 953; <https://doi.org/10.3390/rs9090953>
- Cezard N., Le Mehaute S., Le Gouët J. et al. // Opt. Express. V. 28. № 15. P. 22345; <https://doi.org/10.1364/OE.394553>
- Johansson M., Galle B., Yu T. et al. // Atmos. Environ. 2008. V. 42. № 29. P. 6926; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.025>
- Wang S., Zhou B., Wang Z. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2012. V. 117. Article D13305; <https://doi.org/10.1029/2011JD016983>
- Constantin D.E., Merlaud A., van Roozendaal M. et al. // Sensors. 2013. V. 13. № 3. P. 3922; <https://doi.org/10.3390/s130303922>
- Tan W., Liu C., Wang S. et al. // Atmos. Res. 2020. V. 245. № 2. 105037; <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105037>

21. *Vojtisek-Lom M., Zardini A.A., Pechout M. et al.* // Atmos. Meas. Tech. 2020. V. 13. № 11. P. 5827; <https://doi.org/10.5194/amt-13-5827-2020>
22. *Sun Q., Liu T., Yu X. et al.* // Sensors Actuators, B. 2023. V. 390. Article 133901; <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133901>
23. *Fufurin I.L., Vintaikin I.B., Nazolin A.L. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 483; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030034>
24. *Schröter M., Obermeier A., Brüggemann D. et al.* // J. Air Waste Manage. Assoc. 2003. V. 53. № 6. P. 716; <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466213>
25. *Mønster J., Kjeldsen P., Scheutz C.* // Waste Manag. 2019. V. 87. P. 835; <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.047>
26. *Boreisho A.S., Volodenko V.A., Gryaznov N.A. et al.* // Proceedings of Laser Optics 2003: High-Power Gas Lasers / Ed. by Danilov O.B. Proc. SPIE. 2003. V. 5479. P. 177; <https://doi.org/10.1117/12.558393>
27. *Yue B., Yu S., Li M. et al.* // Remote Sens. 2022. V. 14. № 20. Article 5150; <https://doi.org/10.3390/rs14205150>
28. *Tan W., Zhao S., Liu C. et al.* // Atmos. Environ. 2019. V. 200. P. 228; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.009>
29. *Hamilton P.M., Varey R.H., Millán M.M.* // Proc. Intern. Sympos. Sulfur in the Atmosphere. Dubrovnik, Yugoslavia, 1977. V. 12. P. 127; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022932-4.50017-3>
30. *Theys N., De Smedt I., Yu H. et al.* // Atmos. Meas. Tech. 2017. V. 10. P. 119; <https://doi.org/10.5194/amt-10-119-2017>
31. *Gamal G., Abdeldayem O.M., Elattar H. et al.* // Sustainability. 2023. V. 15. № 12. Article 9362; <https://doi.org/10.3390/su15129362>
32. *Bauduin S., Clarisse L., Clerbaux C. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2014. V. 119. № 7. P. 4253; <https://doi.org/10.1002/2013JD021405>
33. *Tømmervik H., Johansen B.E., Pedersen J.P.* // Sci. Total Environ. 1995. V. 160–161. P. 753; [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04409-T](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04409-T)
34. *Bogatyrev D.M., Petrov G.V., Tsymbulov L.B.* // Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University. 2022. V. 20. P. 14; <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2022-20-1-14-24>
35. The State report of the Ministry of Ecology and Rational Nature Management of the Krasnoyarsk Territory “On the state and protection of the environment in the Krasnoyarsk Territory for 2019”; <http://www.mpr.krskstate.ru/envir/page5849/0/id/45884>
36. *Mikhaylenko S.N., Babikov Y.L., Golovko V.F.* // Optics of the atmosphere and ocean. 2005. V. 18. P. 765.
37. *Fufurin I.L., Golyak I.S., Bashkin S.V. et al.* // Proc. SPIE. Optics + Optoelectronics. 2021. V. 11775. Article 1177512; <https://doi.org/10.1117/12.2588714>
38. *Morozov A.N., Svetlichnyi S.I.* Fundamentals of Fourier Radio Spectrometry. Nauka, Moscow, 2014.
39. *Goyal R., Khare M.* // J. Civil. Environ. Eng. 2012. V. 1. S1; <https://doi.org/10.4172/2165-784X.S1-001>
40. *Kashkin V.B., Zuev D.V., Kurako M.A. et al.* // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2018. V. 193. № 1. Article 012029; <https://doi.org/10.1088/1755-1315/193/1/012029>

## МЕХАНИЗМ ЗАХВАТА $O_3$ НА КОМПОНЕНТЕ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ МОРСКОЙ СОЛИ

© 2024 г. В. В. Зеленов\*, Е. В. Апарина

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Поступила в редакцию 09.01.2024

После доработки 05.02.2024

Принята к публикации 20.02.2024

Исследован захват  $O_3$  на компоненте  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  морской соли при  $T = 254$  и  $295$  К в диапазоне  $[O_3] = 2.5 \cdot 10^{13} - 1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрации. Получена временная зависимость коэффициента захвата озона при различных концентрациях  $O_3$  в диапазоне относительной влажности от нуля до 24%. Методом математического моделирования, исходя из формы зависимости коэффициента захвата и его временного спада от концентрации озона, установлен механизм захвата и сделана оценка элементарных кинетических параметров, на основании которых можно экстраполировать временное поведение коэффициента захвата к условиям тропосферы при произвольных концентрациях озона. Захват озона при комнатной температуре происходит по механизму реакции адсорбированной молекулы на поверхности субстрата. Механизм включает стадию обратимой адсорбции, образование адсорбированного комплекса и его последующий мономолекулярный распад с выходом в газовую фазу молекулярного хлора. При низких температурах захват протекает через рекомбинацию по реакционному механизму Или–Ридила: он включает в себя обратимую адсорбцию, образование поверхностного комплекса, его реакцию с молекулой озона из газовой фазы и выходом в газовую фазу молекулы кислорода. Образование хлора при этом не происходит. Зависимости коэффициента захвата от относительной влажности в диапазоне ее значений от 0 до 24% при  $T = 254$  К не обнаружено.

**Ключевые слова:** химия тропосферы, озон, компонент морской соли  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , коэффициент захвата, механизм захвата, коэффициент Ленгмюра, константа скорости реакции.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24060069

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Аэрозоль морской соли глобально распространен в земной атмосфере вследствие волновой активности морей и океанов. Восходящие потоки воздуха высушивают капельки морской воды, и образовавшиеся крупинки морской соли разносятся ветрами на большие расстояния в глубь материков [1–3]. Общая годовая масса морского аэрозоля по разным оценкам составляет от 5 до 166 000 Тг при его средней концентрации  $1-20 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$  [2, 4–6]. Согласно полевым измерениям размеры таких частиц составляют от 0.01 до 15–20 мкм [4, 5, 7], причем распределение их по высоте изменяется в зависимости от максимальной концентрации аэрозоля, составляющей 20–15 мкг  $\cdot \text{м}^{-3}$  у поверхности [3, 8–10] до

10–1 нг  $\cdot \text{м}^{-3}$  на высоте  $\sim 10$  км [11–13]. Морские аэрозоли влияют на излучательную способность земной атмосферы и служат центрами нуклеации облаков [1, 14, 15].

Гетерогенные реакции активных газов с аэрозолями морской соли играют важную роль в тропосфере. Многочисленные лабораторные исследования процессов захвата азотсодержащих газов  $NO_x$  ( $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ) и  $NO_y$  ( $HNO_3$ ,  $HONO$ ,  $ClNO_2$ ,  $ClNO_3$ ) проводились на компонентах морской соли, прежде всего на NaCl, поскольку ее содержание в сухом остатке максимально и составляет 77.7% [16]). Установлено, что начальный коэффициент захвата  $\gamma_0$  в первые несколько секунд экспозиции соли к газовому реагенту на один-два порядка превышает его стационарное

значение  $\gamma_{ss}$  через несколько минут. Это объясняется присутствием адсорбированной воды на поверхности солевых кристаллов даже после нескольких часов выдержки субстрата под вакуумом. При стационарном захвате  $\text{NO}_2 + \text{NaCl}$  в “сухих” условиях, т.е. без дополнительной подачи воды,  $\gamma_{ss} \sim 10^{-7}$ ; для реакции  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NaCl}$  значение  $\gamma_{ss}$  на два порядка выше [17, 18].

С использованием различных лабораторных методик было показано, что захват азотсодержащих газов на морских солях приводит к выходу в газовую фазу молекул  $\text{ClNO}$ ,  $\text{BrNO}$ , которые под действием солнечной радиации высвобождают атомы  $\text{Cl}$  и  $\text{Br}$  [19]. Такие процессы получили название галогеновой активации тропосферы [18, 20]. Это явление привлекло внимание в связи с проблемой истощения озона в нижней тропосфере Арктики и Антарктики [21–23], а также в атмосфере Больших солевых озер Америки в шлейфах предприятия по производству магния при электролизе солевой рапы [24]. Атомы галогенов эффективно взаимодействуют с  $\text{O}_3$  по реакциям  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ,  $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$ , что приводит к цепному процессу уменьшения концентрации озона [17, 18, 25, 26]. Озон наряду с  $\text{OH}$  и  $\text{Cl}$  является важным окислителем различных органических загрязнителей тропосферы с последующим их удалением в виде осадков [27], но в то же время тропосферный озон – опасный для здоровья агент [28, 29].

Тропосферный озон образуется как в газофазном фотолитическом цикле  $\text{NO}_2 + h\nu (\lambda < 420 \text{ нм}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3P)$ ,  $\text{O}(^3P) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ , так и в реакциях перекисных радикалов  $\text{RO}_2$  и органических аэрозолей с  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_x$  [30–33]. Эти процессы ответственны за содержание озона в тропосфере вблизи поверхности земли, которое должно составлять от 20–70 ppb [34–38] до максимальных значений 80–130 ppb в регионах больших городов [39–41]. Совокупность химических процессов с участием озона важна для понимания уровня загрязнения тропосферы органическими составляющими. Особый интерес к реакциям озона с морскими солями связан с тем, что, в отличие от аналогичных гетерогенных реакций с участием окислов азота, они могут быть источником галогенов даже в незагрязненном воздухе отдаленных морских регионов. Причем особый интерес вызывают приполярные регионы Арктики и Антарктики.

Взаимодействие озона с компонентами морской соли исследовалось в ряде лабораторий. В работе [42] изучали взаимодействие озона с порошками  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  в реакторе с псевдооживленным слоем при продувании над субстратом потока воздуха с содержанием  $[\text{O}_3] = 100 \text{ ppb}$  со скоростью  $2 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ . При измерении  $[\text{O}_3]$  на выходе из реактора было установлено отсутствие изменения этого потока в случае взаимодействия озона с  $\text{NaCl}$  и его ослабление на 10% после гетерогенной реакции  $\text{O}_3$  с  $\text{NaBr}$ .

В работе [27] регистрировали появление  $\text{Cl}_2$  при фотолизе смеси влажного аэрозоля морской соли (относительная влажность  $\text{RH} = 86\text{--}90\%$ ) с озоном в большой аэрозольной камере при масс-спектральной регистрации продуктов. При включении УФ-лампы в первые две минуты фиксировали появление  $\text{Cl}_2$  в количестве 45 ppb, при этом  $[\text{O}_3] = 14 \text{ ppm}$ . В случае сухой соли такого эффекта не наблюдали. Авторы объясняют появление  $\text{Cl}_2$  протеканием процессов в квазижидком слое на поверхности соли. В экспериментах по взаимодействию озона со льдом морской соли в темноте [43] обнаружили появление  $\text{Br}_2$  и отсутствие  $\text{Cl}_2$  при масс-спектрометрической регистрации продуктов в следующих условиях:  $T = 272 \text{ K}$ ,  $[\text{O}_3] = 1.8 \text{ ppm}$ ,  $\text{RH} = 20\%$ .

В работе [44] при изучении взаимодействия  $\text{O}_3$  (25 ppm) с  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaCl}$  в отсутствие  $\text{NO}_x$  также обнаружили появление  $\text{Br}_2$  при масс-спектрометрической регистрации, но только в присутствии воды вблизи точки расплывания солей. Однако  $\text{Cl}_2$  в пределах чувствительности прибора обнаружен не был. Измерение коэффициентов захвата озона,  $\gamma_0$  и  $\gamma_{ss}$ , на покрытиях  $\text{NaBr}$ , синтетических морских солей и ряда кристаллогидратов проводили в реакторе Кнудсена: захват на “сухой” соли  $\text{NaBr}$  при  $[\text{O}_3] = 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  протекает с  $\gamma_{ss} < 10^{-5}$ , на кристаллогидратах  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  и на синтетической морской соли –  $\gamma_0 \approx 10^{-3}$  [45]. Авторы делают вывод, что гетерогенные реакции озона с морской солью протекают в адсорбированном слое воды на поверхности кристаллов. Оценочные расчеты в приложении к реальным условиям тропосферы показали, что исследованные процессы могут вносить вклад атомов брома в газовую фазу со скоростью  $10^6 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . В экспериментах этой же группы [46] исследовали захват озона на покрытии из синтетической морской соли (sss),  $\text{NaCl}$ , смеси  $\text{FeCl}_3/\text{NaCl}$  и  $\text{FeCl}_3/\text{sss}$  (0.1–1 % по

массе). Коэффициент захвата  $\gamma$  изменяется от  $\gamma < 10^{-5}$  (NaCl) до  $3.5 \cdot 10^{-2}$  для влажной смеси FeCl<sub>3</sub>/NaCl, причем в последнем случае наблюдается выход продукта Cl<sub>2</sub>. В условиях тропосферы при [O<sub>3</sub>] = 20 ppb и  $\gamma = 3.5 \cdot 10^{-2}$  в гетерогенной реакции O<sub>3</sub> + FeCl<sub>3</sub>/NaCl на влажной поверхности скорость образования Cl<sub>2</sub> составила бы 330 ppt/ч. Авторы приводят данные, что окислы железа содержатся в пылевых аэрозолях, поэтому могут содержаться в качестве примесей в природной морской воде и натуральном морском аэрозоле.

При моделировании процессов, приводящих к истощению озонового слоя, учитывались как газофазные, так и гетерогенные реакции с учетом данных полевых измерений. В работе [26] показано, что основным источником Cl<sub>2</sub> в прибрежных регионах является взаимодействие тропосферных газов с морским аэрозолем. Однако до сих пор не существует строгой теории, описывающей всю совокупность химических процессов, приводящих к истощению озона. Также недостаточно экспериментальных данных по исследованию захвата озона на покрытии из отдельных компонент морской соли, которые могут быть ответственными за высвобождение галогенов. В частности, нет данных по захвату озона на покрытии из такого компонента, как MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, содержащего кристаллогидратную воду и потенциально ответственного за образование свободного хлора. Содержание этого компонента в натуральной морской соли мало, но вследствие его высокой растворимости и связанного с этим эффектом поверхностной сегрегации доля его поверхностной плотности становится значительной. Так, при мольной доле MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в сухом остатке морской соли 3.36% его относительная доля в поверхностной плотности составляет 43.7% [47].

В данной работе представлены экспериментальные данные по зависимости коэффициента захвата озона на покрытии из индивидуальной соли MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O от концентрации озона при двух температурах. На базе ленгмюровского представления адсорбции предложено аналитическое описание этих зависимостей. Из формы зависимости коэффициента захвата озона от его концентрации сделан вывод о механизме захвата. Оценены элементарные параметры, характеризующие реакцию и адсорбционную составляющую процесса захвата: константу скорости гетерогенной реакции и коэффициент Ленгмюра, определя-

ющий долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами озона. Целью работы является возможность экстраполяции коэффициента захвата и его временной эволюции к реальным концентрациям озона в тропосфере на базе модельного представления лабораторных данных.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились с использованием термостатированного проточного реактора с подвижной вставкой, покрытой исследуемым веществом и вводимой в поток газа-носителя гелия с примесью газа-реагента. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с ионизацией низковольтными электронами. Схема реактора приведена и подробно описана ранее [48], поэтому отметим кратко ее основные особенности. Все внутренние поверхности реактора и подводящих трубок покрыты тефлоновой пленкой для исключения перераспределения концентраций реагентов и продуктов за время контакта газа-реагента с реакционной поверхностью. Озон синтезируется заранее, его смесь в гелии приготавливается в отдельном сосуде и подается через отдельный ввод. Абсолютная концентрация озона определялась из материального баланса при полном его переводе в кислород путем нагрева сегмента трубки подачи. Калибровка масс-спектрометра по кислороду проводилась в отдельном опыте при известном давлении в реакторе и заданном потоке кислорода. Основные параметры реактора: внутренний диаметр трубки реактора – 1.3 см; внешний диаметр подвижного стержня – 0.1 см; максимальная длина стержня – 50 см; давление в реакторе – 1–5 Торр; линейная скорость потока –  $(0.35 \div 7.5) \cdot 10^3 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Соль наносили на стержень при его погружении в ненасыщенный водный раствор. Стержень вставляли в реактор. Реактор откачивали и солевое покрытие высушивали в условиях вакуума. Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали с солевым покрытием можно перемещать вдоль оси трубки реактора из компенсирующего объема в зону контакта с газом-реагентом с помощью внешнего магнита. Через этот компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия, во избежание неконтролируемого диффузного потока газа-реагента из зоны реакции в этот объем. Подача паров воды в реактор производилась при барботировании этого потока гелия через воду. Отбор пробы в масс-спектрометр производится в виде молекулярного пучка через от-

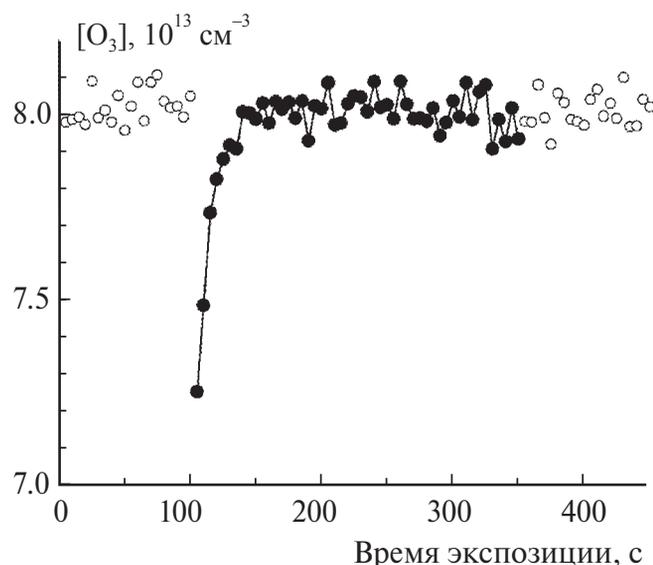
верстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора. Для проведения экспериментов при пониженной температуре реактора были изготовлены две металлические кюветы, заполняемые охлаждающей смесью NaCl/H<sub>2</sub>O и охватывающие область трубки реактора и компенсирующего объема.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

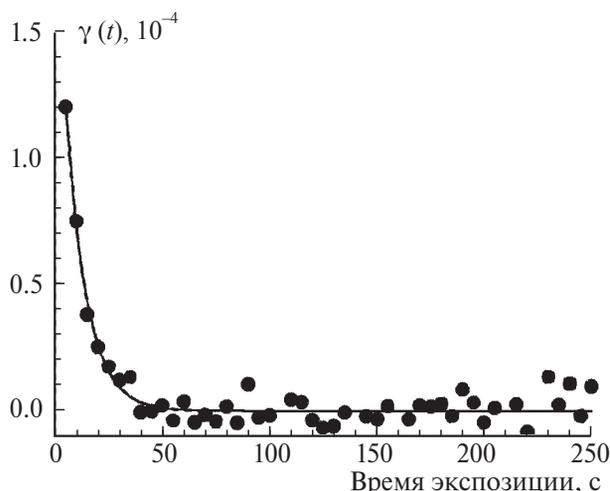
#### Обработка экспериментальных данных

Коэффициент захвата определялся по относительному изменению интенсивности сигнала газового реагента на его молекулярной линии  $m/z = 48$  при вводе стержня с покрытием в поток смеси O<sub>3</sub>/He. Типичное изменение концентрации озона, измеряемое при введении стержня в поток озона, приведено на рис. 1. При наших скоростях потока и давлении в реакторе кинетика расхода озона при его захвате на солевом покрытии после его ввода в зону контакта описывается уравнением первого порядка, и коэффициент захвата вычисляется по экспериментальным данным из выражения

$$\gamma(t) = \frac{\ln \left\{ I_{48}^{(0)}(t) / I_{48}(t) \right\}}{t_c} \frac{d_R^2}{c_{O_3} \cdot d_r}, \quad (1)$$



**Рис. 1.** Изменение концентрации реагента O<sub>3</sub> в реакторе при введении в него подвижного стержня с покрытием из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Условия захвата O<sub>3</sub>: [O<sub>3</sub>] = 8 · 10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>, T = 295 К, давление p = 5 Торр, ΔL = 30 см, средняя скорость потока гелия u = 45 см · с<sup>-1</sup>. Светлые символы – измеряемая концентрация O<sub>3</sub> при периодическом удалении стержня с покрытием из зоны контакта; темные символы – концентрация O<sub>3</sub> при введенном стержне в зону реакции.



**Рис. 2.** Вреязависимый коэффициент захвата O<sub>3</sub> (символы), рассчитанный из данных рис. 1 по формуле (1); сплошная кривая – аппроксимация по формуле (2) с параметрами из табл. 1.

**Таблица 1.** Сводные данные по захвату O<sub>3</sub> на покрытии из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при T = 295 К

[O <sub>3</sub> ], 10 <sup>13</sup> см <sup>-3</sup>	γ <sub>r</sub> , 10 <sup>-4</sup>	1/τ, с <sup>-1</sup>	Ссылка
0.05	10 ± 5	–	[45]
2.5	4.3 ± 1.5	0.065 ± 0.025	эта работа
3.8	4 ± 1.6	0.07 ± 0.03	»
8	2 ± 0.16	0.1 ± 0.02	»
16	1.2 ± 0.3	0.095 ± 0.028	»

где  $I_{48}^{(0)}(t)$  и  $I_{48}(t)$  – интенсивности ионных токов озона на линии  $m/z = 48$  без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно;  $t_c$  – время контакта озона с соевым покрытием;  $c_{O_3} = 3.61(T/295)^{1/2} \cdot 10^4$ , см · с<sup>-1</sup> – среднеарифметическая скорость молекул озона при температуре T;  $d_R$  и  $d_r$  – внутренний диаметр трубки реактора и внешний диаметр стержня соответственно. Пример расчета приведен на рис. 2. Рассчитанный на площадь геометрической поверхности солевого покрытия вреязависимый коэффициент захвата хорошо аппроксимируется выражением

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

где  $\gamma_r$  и  $t$  – параметры, зависящие от концентрации O<sub>3</sub>. Отметим, что экспоненциальный вид зависимости коэффициента захвата от времени экспозиции стержня с соевым покрытием в потоке озона следует из лэнгмюровского представления захвата в условиях обратимой адсорбции газ-реагента. Результаты аппроксимации по формуле

Таблица 2. Сводные данные по захвату O<sub>3</sub> на покрытии из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при T=254 К

[O <sub>3</sub> ], 10 <sup>13</sup> см <sup>-3</sup>	RH, %	γ <sub>r</sub> , 10 <sup>-4</sup>	1/τ, с <sup>-1</sup>	Ссылка
0.03	0	< 0.1	—	[50]
2.6	0	2.1 ± 0.3	0.04 ± 0.02	Эта работа
4.3	4.9	2.2 ± 1	0.1 ± 0.05	»
5.7	9.1	2.3 ± 1	0.074 ± 0.04	»
8.7	24	2.2 ± 0.8	0.13 ± 0.05	»

(2) экспериментальных времязависимых коэффициентов захвата при двух температурах реактора представлены в табл. 1 и 2. Приведенные ошибки подгоночных параметров соответствуют 95%-ному доверительному интервалу и представляют удвоенное стандартное отклонение подгоночных кривых от совокупности экспериментальных данных.

**Захват O<sub>3</sub> на солевом покрытии из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при T = 295 К**

Параметры γ<sub>r</sub> и 1/τ из табл. 1 в соответствии с их представлением в виде (2) приведены на рис. 3 и 4. Амплитудная величина γ<sub>r</sub> при [O<sub>3</sub>] = 5 · 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> взята из имеющихся в литературе данных по захвату озона на покрытии из натуральной морской соли и MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при комнатной температуре [45]. Данные по захвату озона на MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в литературе отсутствуют. Малое различие коэффициентов захвата O<sub>3</sub> на солевом покрытии и покрытии из MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O обусловлено, вероятно, одинаковым механизмом захвата, при котором основную роль играет кристаллогидратная вода. Исходя из этого предположения, коэффициент захвата при предельно низкой концентрации взят из литературных данных, относящихся к аналогичному компоненту морской соли. С точки зрения установления механизма захвата, данные при этой концентрации имеют принципиальное значение, но этот диапазон концентрации лежит за пределом нашей абсолютной чувствительности. Форма зависимости амплитудной величины γ<sub>r</sub> от концентрации озона на рис. 3 соответствует механизму захвата через реакцию адсорбированной молекулы на поверхности: величина γ<sub>r</sub> обратно пропорциональна [O<sub>3</sub>] при больших значениях [O<sub>3</sub>] и практически не зависит от [O<sub>3</sub>] при малой концентрации озона. В соответствии с ленгмюровским представлением захват происходит по схеме [49]

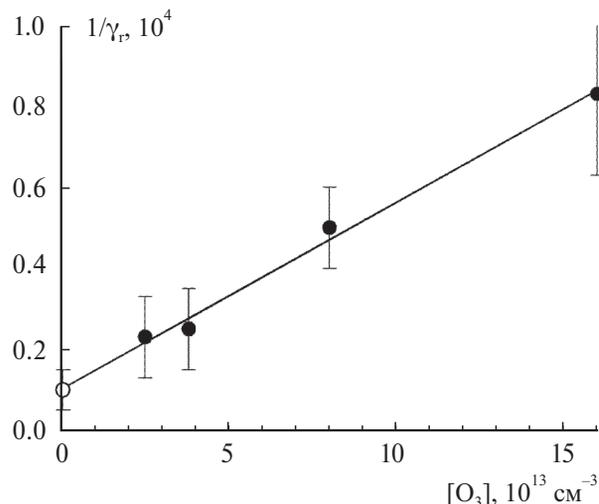


Рис. 3. Зависимость параметра γ<sub>r</sub> времязависимого захвата O<sub>3</sub> на покрытии из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при T = 295 К от [O<sub>3</sub>]: символы – экспериментальные данные из табл. 1, сплошная прямая – аппроксимация по формуле (3) с параметрами γ<sub>r,max</sub> и K<sub>L</sub> из табл. 3.

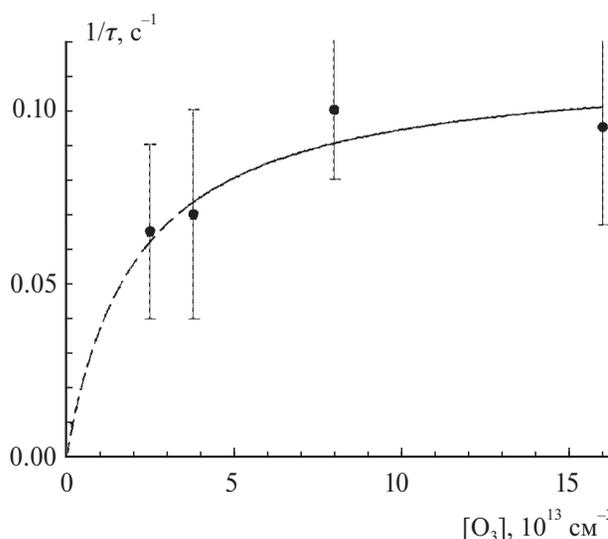
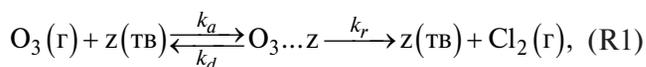


Рис. 4. Зависимость параметра τ<sup>-1</sup> времязависимого захвата O<sub>3</sub> на покрытии из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при T = 295 К от [O<sub>3</sub>]: символы – экспериментальные данные из табл. 1, сплошная прямая – аппроксимация по формуле (4) с параметрами K<sub>L</sub> и k<sub>r</sub> из табл. 3.



которая включает в себя обратимую адсорбцию молекулы O<sub>3</sub>, образование поверхностного комплекса и его последующий мономолекулярный распад с выходом в газовую фазу молекулярного хлора. Зависимость γ<sub>r</sub> от [O<sub>3</sub>] должна выражаться соотношением

$$\gamma_r = \gamma_{r,max} / (1 + K_L [O_3]). \quad (3)$$

Таблица 3. Элементарные параметры аналитического представления коэффициента времязависимого захвата  $O_3$  на покрытии из  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

$T, K$	$\gamma_{r, max} \cdot 10^{-4}$	$K_L, 10^{-13} \text{ см}^3$	$k_r$	Механизм
295	$10.4 \pm 2.4$	$0.48 \pm 0.13$	$0.11 \pm 0.06, \text{ с}^{-1}$	мономолекулярный распад, реакция (R1)
254	$2.4 \pm 0.1$	$2 \pm 0.6$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-15}, \text{ см}^3/\text{молекула} \cdot \text{с}$	механизм Или–Ридила, реакция (R2)

Зависимость коэффициента захвата от времени экспозиции описывается соотношением (2) с постоянной времени

$$1/\tau = k_r \theta, \quad (4)$$

где  $\theta = K_L [O_3] / (1 + K_L [O_3])$  – доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами;  $K_L = k_a / (k_d [z_0(t=0)])$  – коэффициент Ленгмюра;  $k_a = \alpha_s c_{O_3} / 4$  – константа скорости адсорбции;  $k_d$  – константа скорости десорбции;  $k_r$  – константа скорости мономолекулярного распада поверхностного комплекса  $O_3 \dots z$ ;  $[z_0(t=0)] = 2.26 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  – начальная плотность активных поверхностных центров на солевом покрытии, согласно кристаллической структуре кристаллогидрата  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  [16];  $\alpha_s \leq 1$  – коэффициент поверхностной аккомодации. Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей  $\gamma_r$  и  $1/\tau$  от концентрации озона по формулам (3) и (4) с подгоночными параметрами  $\gamma_{r, max}$ ,  $K_L$  и  $k_r$  приведены на рис. 3 и 4, а полученные значения этих подгоночных параметров – в табл. 3.

#### Захват $O_3$ на солевом покрытии из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ при $T=254 \text{ K}$

Результаты исследования захвата озона на солевом покрытии при низкой температуре приведены в табл. 2, а также на рис. 5 и 6. Данные по измерению коэффициента захвата озона при  $[O_3] = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$  взяты из имеющихся в литературе данных по захвату  $O_3$  на водяном льде и являются лишь оценкой сверху [50]. Для нас этот диапазон концентраций недоступен из-за недостаточной абсолютной чувствительности прибора. Зависимость амплитудной величины коэффициента захвата от концентрации озона специфична и соответствует рекомбинации по реакционному механизму Или–Ридила. Для этого механизма характерно отсутствие зависимости коэффициента захвата от концентрации  $[O_3]$  при больших концентрациях газа-реагента и отсутствие захвата при малых его концентрациях. В соответствии

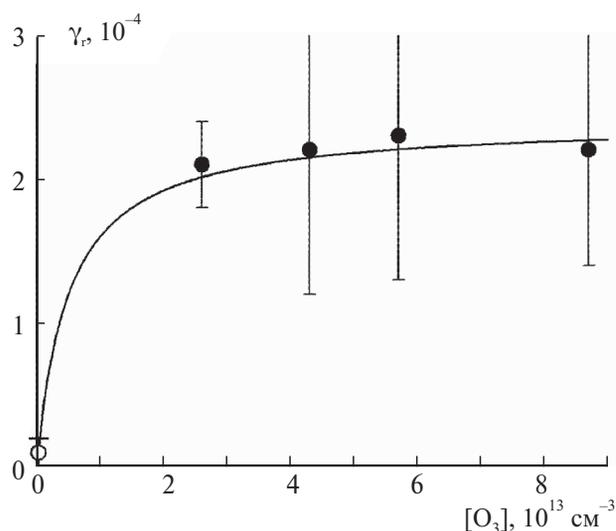


Рис. 5. Зависимость параметра  $\gamma_r$  времязависимого захвата  $O_3$  на покрытии из  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  при  $T=254 \text{ K}$  от  $[O_3]$ : символы – экспериментальные данные из табл. 2, сплошная прямая – аппроксимация по формуле (6) с параметрами  $\gamma_{r, max}$  и  $K_L$  из табл. 3.

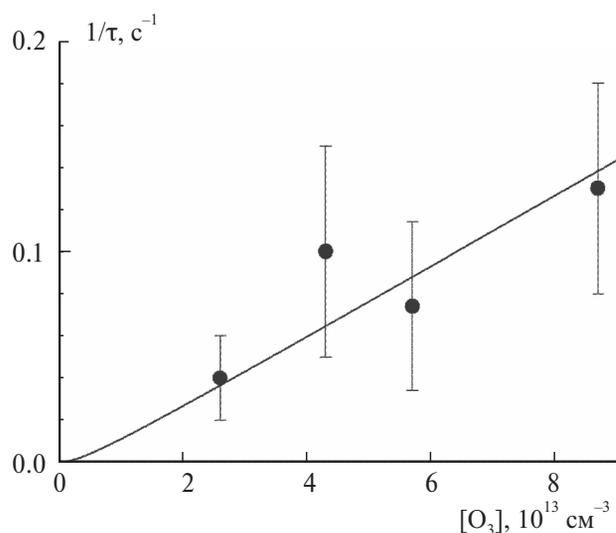
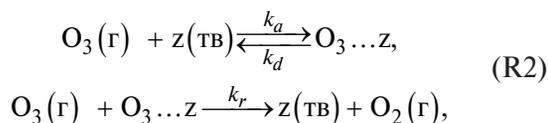


Рис. 6. Зависимость параметра  $\tau^{-1}$  времязависимого захвата  $O_3$  на покрытии из  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  при  $T=254 \text{ K}$  от  $[O_3]$ : символы – экспериментальные данные из табл. 2, сплошная прямая – аппроксимация по формуле (7) с параметрами  $K_L$  и  $k_r$  из табл. 3.

с ленгмюровским представлением захват происходит по схеме [49]



которая включает в себя последовательность ряда элементарных процессов: обратимую адсорбцию молекул [O<sub>3</sub>], образование поверхностного комплекса, его реакцию с молекулой озона из газовой фазы и выходом в газовую фазу молекулы кислорода. Образование хлора при этом не происходит. Зависимость  $\gamma(t)$  от [O<sub>3</sub>] и от времени экспозиции описывается соотношением (2) с параметрами

$$\gamma_r = \gamma_{r,\max} \cdot \left(1 + \frac{1}{K_L[\text{O}_3]}\right)^{-1}, \quad (6)$$

$$1/\tau = k_r \theta[\text{O}_3]. \quad (7)$$

За исключением  $k_r$ , все обозначения аналогичны приведенным выше. Здесь  $k_r$  – константа скорости бимолекулярной гетерогенной реакции. Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей по формулам (6) и (7) с подгоночными параметрами  $\gamma_{r,\max}$ ,  $K_L$  и  $k_r$  приведены на рис. 5 и 6, а полученные значения этих подгоночных параметров – в табл. 3. Из данных табл. 2 по захвату O<sub>3</sub> при низких температурах следует, что коэффициент захвата не зависит от влажности в диапазоне значений RH от нуля до 24%. Верхний диапазон достижимой влажности ограничен возможностью методики.

## ВЫВОДЫ И АТМОСФЕРНОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Детальный механизм захвата озона на покрытиях из растворов морской соли, ее отдельных компонентов и их растворов обсуждался ранее в ряде работ [6, 21, 44, 51]. Общепринятым является ионный механизм захвата, при котором свободный галоген образуется в результате последовательности следующих процессов: обратимая адсорбция озона на поверхности водного раствора соли либо на так называемой “сильно связанной воде”, содержащейся в кристаллогидрате; проникновение озона внутрь раствора; его реакция с электроотрицательной ионной компонентой галогена; его нейтрализация электроположительной компонентой H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и выход в газовую фазу свободного галогена.

Таблица 4. Влияние временной зависимости коэффициента захвата O<sub>3</sub> на покрытии из MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O на его усредненную величину

[O <sub>3</sub> ], ppb	T, K	τ, мин	γ <sub>r</sub> , 10 <sup>-4</sup>	<γ <sub>r</sub> >, 10 <sup>-4</sup>
20	295	6	10.2	0.07
130	295	1	9	0.01
20	254	200	0.2	0.05
130	254	4.5	1	0.005

В данной работе мы приводим феноменологическую модель захвата, основанную на его внешних проявлениях, таких как времязависимый характер и зависимость коэффициента захвата от концентрации озона. Как следует из результатов аппроксимации экспериментальных зависимостей, такое модельное представление на базе простого ленгмюровского подхода адекватно описывает захват озона при изменении его концентрации от 20 ppb до 6.5 ppb. В качестве иллюстрации в табл. 4 приведены результаты оценки коэффициента захвата озона на покрытии из морской соли MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O при двух его типичных концентрациях в приполярных областях.

Важным фактором является времязависимый характер захвата, связанный с конечной плотностью активных поверхностных центров. При этом характерное время реакции, τ, определяется долей поверхности, занятой адсорбированными молекулами, и зависящей, в свою очередь, от концентрации молекул в объеме. С другой стороны, время жизни аэрозольных частиц тоже конечно и определяется скоростью их диффузионного осаждения [52]:

$$\tau_{dif} = H_0^2/2D \approx 14 \text{ ч}, \quad (8)$$

где  $H_0 \approx 1$  км – высота прибрежной морской атмосферы,  $Dp = 10 \text{ м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{с}^{-1}$  – коэффициент турбулентной диффузии аэрозольных частиц [53]. Таким образом, усредненное значение коэффициента захвата за время жизни аэрозольной частицы будет определяться совокупностью этих характерных времен:

$$\langle \gamma_r \rangle = \frac{1}{\tau_{dif}} \int_0^{\tau_{dif}} \gamma(t) dt. \quad (9)$$

Подстановка в (9)  $\tau_{dif}$  из (8) и  $\gamma(t)$  в виде (2) с параметрами  $\gamma_r$  и  $\tau$  из табл. 4 позволяет оценить усредненный коэффициент захвата при указанных концентрациях озона.

При этом оказывается возможным оценить такой важный параметр процесса захвата, как коэффициент Ленгмюра. Он определяет долю поверхности, занятой адсорбированными молекулами. Этот параметр фигурирует в модельном представлении захвата газов-реагентов в условиях их многокомпонентного состава [54], в том числе в случае, когда возможен повторный захват на твердых продуктах захвата конкурирующего адсорбата [48, 55].

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института в рамках темы № 122040500059-8. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shinozuka Y., Clarke A.D., Howell S.G. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. P. D24201; <https://doi.org/10.1029/2004JD004975>
2. *Bondy A.L., Wang B., Laskin A. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 9533; <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02085>
3. *Liu S., Liu C.-C., Froid K.D. et al.*, // *PNAS.* 2020. V. 118. № 9. P. e2020583118; <https://doi.org/10.1073/pnas.2020583118>
4. *Liao H., Chen W.-T., Seinfeld J.H.* // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. P. D12304; <https://doi.org/10.1029/2005JD006852>
5. *Vignati E., Facchini M.C., Rinaldi M. et al.* // *Atmos. Environ.* 2010. V. 44. P. 670; <https://doi.org/10.1016/atmosenv.2009.11.013>
6. *Su B., Wang T., Zhang G. et al.* // *Atmos. Environ.* 2022. V. 290. P. 119365; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119365>
7. *Jaeglé L., Quinn P.K., Bates T.S. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 3137; <https://doi.org/10.5194/acp-11-3137-2011>
8. *Quinn P.K., Coffman D.J.* // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. D16575; <https://doi.org/10.1029/97JD03757>
9. *Bates T.S., Quinn P.K., Coffman D.J. et al.*, // *J. Geophys. Res.* 2001. V. 106. P. D20767; <https://doi.org/10.1029/2000JD900578>
10. *Spada M., Pérez García-Pando C., Janjic Z., Baldasano J.M.* // *Atmos. Environ.* 2015. V. 101. P. 41; <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.019>
11. *Piazzola J., Despiiau S.* // *J. Aerosol Sci.* 1997. V. 28. P. 1579; [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)00020-7)
12. *Murphy D.M., Froyd K.D., Bian H. et al.*, // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 4093; <https://doi.org/10.5194/acp-19-4093-2019>
13. *Bian H., Froyd K., Murphy P.M. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 10773; <https://doi.org/10.5194/acp-19-10773-2019>
14. *Deuzé J.L., Herman M., Goloub P. et al.* // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 26. P. 1421; <https://doi.org/10.1029/1999GL900168>
15. *Feng L., Shen H., Zhu Y. et al.*, // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 41260; <https://doi.org/10.1038/srep41260>
16. *Никольский Б.П.* Справочник химика. М: ГНТИ хим. лит.-ры, 1966.
17. *Finlayson-Pitts B.J.* // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 4801; <https://doi.org/10.1021/cr020653t>
18. *Rossi M.J.* // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 4823; <https://doi.org/10.1021/cr020507n>
19. *Abbatt J.P.D., Waschewsky G.C.G.* // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 3719; <https://doi.org/10.1021/jp980932d>
20. *Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
21. *Sander E., Crutzen P.J.* // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. P. D9121; <https://doi.org/10.1029/95JD03793>
22. *Lehler E., Hönninger G., Platt U.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 2427; <https://doi.org/10.5194/acp-4-2427-2004>
23. *Cao L., Fan L., Li S., Yang S.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2022. V. 22. P. 3875; <https://doi.org/10.5194/acp-22-3875-2022>
24. *Womack C.C., Chace W.S., Wang S. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 57. P. 1870; <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05376>
25. *Keene W.C., Stutz J., Pszenny A.A.P. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. D10S12; <https://doi.org/10.1029/2006JD007689>
26. *Pechtl S., von Glasow R.* // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34. P. L11813; <https://doi.org/10.1029/2007GL029761>
27. *Oum K.W., Lakin M.J., DeHaan D.O. et al.* // *Science* 1998. V. 279. P. 74; <https://doi.org/10.1126/science279.5347.74>
28. *Евстафьева Е.В., Лапченко В.А., Макарова А.С. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 11. С. 42; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19110037>
29. *Shi W., Sun Q., Du P. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 2859; <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05978>
30. *Jacob D.J.* // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. P. 2131; [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00462-8)
31. *Monks P.S., Archibald A.T., Colette A. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 8889; <https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
32. *Andersen S.T., Nelson B.S., Read K.A. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2022. V. 22. P. 15747;

- <https://doi.org/10.5194/acp-22-15747-2022>
33. Ларин И.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 37; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050089>
34. Cristofanelli P., Putero D., Bonasoni P. et al. // Atmos. Environ. 2018. V. 177. P. 54; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.007>
35. Derwent R.G., Parrish D.D. // Atmos. Environ. 2022. V. 286. P. 119222; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119222>
36. Sun L., Xue L., Wang Y. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 1455; <https://doi.org/10.5194/acp-19-1455-2019>
37. Riley M.L., Watt S., Jiang N. // Atmos. Environ. 2022. V. 281. P. 119143; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119143>
38. Nussbaumer C., Cohen R.C. // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 15652; <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04910>
39. Yusoff M.F., Latif M.T., Juneng L. et al. // Atmos. Environ. 2019. V. 207. P. 105; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.03.023>
40. Gong C., Liao H. // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 13725; <https://doi.org/10.5194/acp-19-13725-2019>
41. Wang W., Yuan B., Peng Y. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2022. V. 22. P. 4117; <https://doi.org/10.5194/acp-22-4117-2022>
42. Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L. // Environ. Monitor. Assess. 1997. V. 44. P. 241; <https://doi.org/10.1023/A:1005788624410>
43. Oum K.W., Lakin M.J., Finlayson-Pitts B.J. // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. P. 3923; <https://doi.org/10.1029/1998GL900078>
44. Hirokawa J., Onaka K., Kajii Y., Akimoto H. // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. P. 2449; <https://doi.org/10.1029/98GL01815>
45. Mochida M., Hirokawa J., Akimoto H. // Geophys. Res. Lett. 2000. V. 27. P. 2629; <https://doi.org/10.1029/1999GL010927>
46. Sadanaga Y., Hirokawa J., Akimoto H. // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. P. 4433; <https://doi.org/10.1029/2001GL013722>
47. Зеленов В.В., Апарина Е.В., Чудинов А.В., Каушанов С.А. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 5. С. 39.
48. Зеленов В.В., Апарина Е.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
49. Laidler K.J. Chemical kinetics. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1965.
50. Utter R.G., Burkholder J.B., Howard C.J., Ravishankara A.R. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4973; <https://doi.org/10.1021/j100191a045>
51. Moreno C., Baeza-Romero M.T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 19835; <https://doi.org/10.1039/c9cp03430g>
52. Ивлиев Л.С. // Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Лен. Университет, 1982.
53. Brasseur G., Solomon S. // Aeronomy of the Middle Atmosphere. 3rd ed. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2005.
54. Kolb C.E., Cox R.A., Abbatt J.P.D., Ammann M., Davis E.J. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10. P. 10561; <https://doi.org/10.5194/acp-10-10561-2010>
55. Зеленов В.В., Апарина Е.В. // Хим. физика 2021. Т. 40. № 10. С. 76; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100137>

## REACTION MECHANISM OF O<sub>3</sub> UPTAKE ON MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O AS A SEA SALT COMPONENT

V. V. Zelenov\*, E. V. Aparina

*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences. Moscow, Russia*

\*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Using a coated-insert flow tube reactor coupled to mass spectrometer with molecular beam sampling, the uptake of O<sub>3</sub> on a salt film coating of MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O was studied under variation in the reactant concentration ( $[O_3] = 2.5 \cdot 10^{13} - 1.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ), humidity ( $[RH] = 0-24\%$ ), and reactor temperatures of 254 and 295 K. The time-dependent character of the uptake coefficient  $\gamma(t) = \gamma_r \exp(-t/\tau)$  was obtained, the  $\gamma_r$  and  $\tau$  parameters being dependent on  $[O_3]$ . Using the method of mathematical modeling, based on the shape of the dependence of the uptake coefficient on ozone concentration and its time history, the uptake mechanism was proposed and the elementary kinetic parameters were assessed, on the basis of which it is possible to extrapolate the temporal behavior of the uptake coefficient to tropospheric conditions at arbitrary ozone concentrations. Based on their obtained dependencies, at room temperature the uptake occurs according to the reaction mechanism of an adsorbed molecule on the surface of the substrate: the mechanism includes the stage of reversible adsorption, formation of an adsorbed complex followed by its unimolecular decomposition with the release of molecular chlorine into the gas phase. At low temperatures, the uptake proceeds through recombination via the Eley–Ridil's reaction mechanism: it includes reversible adsorption, formation of a surface complex, its reaction with an ozone molecule from the gas phase followed by the release of an oxygen molecule into the gas phase. In this case, no chlorine is formed. No dependence of the uptake coefficient on relative humidity was found in the range of RH from 0 to 24% at  $T = 254 \text{ K}$ .

*Keywords:* chemistry of the troposphere, sea salt, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, uptake coefficient, heterogeneous reaction, Langmuir's coefficient, reaction rate constant.

### REFERENCES

1. Shinozuka Y., Clarke A.D., Howell S.G. et al. // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. P. D24201; <https://doi.org/10.1029/2004JD004975>
2. Bondy A.L., Wang B., Laskin A. et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 9533; <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02085>
3. Liu S., Liu C.-C., Froid K.D. et al. // *PNAS.* 2020. V. 118. № 9. P. e2020583118; <https://doi.org/10.1073/pnas.2020583118>
4. Liao H., Chen W.-T., Seinfeld J.H. // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. P. D12304; <https://doi.org/10.1029/2005JD006852>, 2006
5. Vignati E., Facchini M.C., Rinaldi M. et al. // *Atmos. Environ.* 2010. V. 44. P. 670; <https://doi.org/10.1016/atmosenv.2009.11.013>
6. Su B., Wang T., Zhang G. et al. // *Atmos. Environ.* 2022. V. 290. P. 119365; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119365>
7. Jaeglé L., Quinn P.K., Bates T.S. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 3137; <https://doi.org/10.5194/acp-11-3137-2011>
8. Quinn P.K., Coffman D.J. // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. P. D16575; <https://doi.org/10.1029/97JD03757>
9. Bates T.S., Quinn P.K., Coffman D.J. et al. // *J. Geophys. Res.* 2001. V. 106. P. D20767; <https://doi.org/10.1029/2000JD900578>
10. Spada M., Pérez Garcia-Pando C., Janjic Z., Baldasano J.M. // *Atmos. Environ.* 2015. V. 101. P. 41; <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.11.019>
11. Piazzola J., Despiiau S. // *J. Aerosol Sci.* 1997. V. 28. P. 1579; [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)00020-7)
12. Murphy D.M., Froyd K.D., Bian H. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 4093; <https://doi.org/10.5194/acp-19-4093-2019>
13. Bian H., Froyd K., Murphy D.M. et al. // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 10773; <https://doi.org/10.5194/acp-19-10773-2019>
14. Deuzé J.L., Herman M., Goloub P. et al. // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 26. P. 1421; <https://doi.org/10.1029/1999GL900168>
15. Feng L., Shen H., Zhu Y. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 41260; <https://doi.org/10.1038/srep41260>
16. Nikol'skii B.P. *Chemist's Handbook*. M.: Khimiya, 1966 (in Russian).
17. Finlayson-Pitts B.J. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 4801; <https://doi.org/10.1021/cr020653t>
18. Rossi M.J. // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 4823; <https://doi.org/10.1021/cr020507n>
19. Abbatt J.P.D., Waschewsky G.C.G. // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102. P. 3719; <https://doi.org/10.1021/jp980932d>
20. Larin I.K., Aloyan A.E., Ermakov A.N. // *Russian J. Phys. Chem. B* 2021. V. 15. № 3. P. 577; <https://doi.org/10.1134/S199079312103009X>
21. Sander E., Crutzen P.J. // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. P. D9121; <https://doi.org/10.1029/95JD03793>

22. *Lehler E., Hönninger G., Platt U.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 2427;  
<https://doi.org/10.5194/acp-4-2427-2004>
23. *Cao L., Fan L., Li S., Yang S.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2022. V. 22. P. 3875;  
<https://doi.org/10.5194/acp-22-3875-2022>
24. *Womack C.C., Chace W.S., Wang S. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2023. V. 57. P. 1870;  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05376>
25. *Keene W.C., Stutz J., Pszenny A.A.P. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. D10S12;  
<https://doi.org/10.1029/2006JD007689>
26. *Pechtl S., von Glasow R.* // *Geophys. Res. Lett.* 2007. V. 34. P. L11813;  
<https://doi.org/10.1029/2007GL029761>
27. *Oum K.W., Lakin M.J., DeHaan D.O. et al.* // *Science.* 1998. V. 279. P. 74;  
<https://doi.org/10.1126/science279.5347.74>
28. *Evstafeva E.V., Lapchenko V.A., Makarova A.S. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2019. V. 13. P. 1011;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793119060034>
29. *Shi W., Sun Q., Du P. et al.* // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 2859;  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05978>
30. *Jacob D.J.* // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. P. 2131;  
[https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00462-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00462-8)
31. *Monks P.S., Archibald A.T., Colette A. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 8889;  
<https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015>
32. *Andersen S.T., Nelson B.S., Read K.A. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2022. V. 22. P. 15747;  
<https://doi.org/10.5194/acp-22-15747-2022>
33. *Larin I.K.* // *Russian J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. № 3. P. 492;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030083>
34. *Cristofanelli P., Putero D., Bonasoni P. et al.* // *Atmos. Environ.* 2018. V. 177. P. 54;  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.007>
35. *Derwent R.G., Parrish D.D.* // *Atmos. Environ.* 2022. V. 286. P. 119222;  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119222>
36. *Sun L., Xue L., Wang Y. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 1455;  
<https://doi.org/10.5194/acp-19-1455-2019>
37. *Riley M.L., Watt S., Jiang N.* // *Atmos. Environ.* 2022. V. 281. P. 119143;  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119143>
38. *Nussbaumer C., Cohen R.C.* // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 15652;  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04910>
39. *Yusoff M.F., Latif M.T., Juneng L. et al.* // *Atmos. Environ.* 2019. V. 207. P. 105;  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.03.023>
40. *Gong C., Liao H.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 13725;  
<https://doi.org/10.5194/acp-19-13725-2019>
41. *Wang W., Yuan B., Peng Y. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2022. V. 22. P. 4117;  
<https://doi.org/10.5194/acp-22-4117-2022>
42. *Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L.* // *Environ. Monitor. Assess.* 1997. V. 44. P. 241;  
<https://doi.org/10.1023/A:1005788624410>
43. *Oum K.W., Lakin M.J., Finlayson-Pitts B.J.* // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. P. 3923;  
<https://doi.org/10.1029/1998GL900078>
44. *Hirokawa J., Onaka K., Kajii Y., Akimoto H.* // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. P. 2449;  
<https://doi.org/10.1029/98GL01815>
45. *Mochida M., Hirokawa J., Akimoto H.* // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27. P. 2629;  
<https://doi.org/10.1029/1999GL010927>
46. *Sadanaga Y., Hirokawa J., Akimoto H.* // *Geophys. Res. Lett.* 2001. V. 28. P. 4433;  
<https://doi.org/10.1029/2001GL013722>
47. *Zelenov V.V., Aparina E.V., Chudinov A.V., Kashtanov S.A.* // *Russian J. Phys. Chem. B* 2010. V. 4. № 3. P. 399;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793110030061>
48. *Zelenov V.V., Aparina E.V.* // *Russian J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. № 1. P. 234;  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010141>
49. *Laidler K.J.* *Chemical kinetics.* 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1965.
50. *Utter R.G., Burkholder J.B., Howard C.J., Ravishankara A.R.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 4973;  
<https://doi.org/10.1021/j100191a045>
51. *Moreno C., Baeza-Romero M.T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. P. 19835;  
<https://doi.org/10.1039/c9cp03430g>
52. *Ivliev L.S.* *Chemical Composition and Structure of Atmospheric Aerosols.* Leningr. Gos. Univ., Leningrad, 1982 (in Russian).
53. *Brasseur G., Solomon S.* *Aeronomy of the Middle Atmosphere.* 3rd ed. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2005.
54. *Kolb C.E., Cox R.A., Abbatt J.P.D., Ammann M., Davis E.J. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 10561;  
<https://doi.org/10.5194/acp-10-10561-2010>
55. *Zelenov V.V., Aparina E.V.* // *Russian J. Phys. Chem. B* 2021. V. 15. № 5. P. 919;  
<https://doi.org/10.1134/S199079312050225>

УДК 504.3.054. 541.124; 541.124.7

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ СЛОЯ ЮНГЕ НА ДЛИНУ ЦЕПИ РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ

© 2024 г. И. К. Ларин<sup>1</sup>\*, Г. Б. Прончев<sup>1</sup>, А. Н. Ермаков<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: iklar@narod.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 20.11.2023

В работе приводятся результаты расчетов длины цепей разрушения озона в нижней стратосфере в каталитических  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ -,  $\text{ClO}_x$ - циклах с учетом гетерогенных химических реакций (ГХР) с участием частиц слоя Юнге. Учет этих реакций приводит к изменению вида высотных профилей длины цепей в этих циклах, рассчитанных в приближении отсутствия ГХР. На нижней границе слоя Юнге наблюдается вырождение цепного разрушения озона в  $\text{NO}_x$ -цикле, вызванное резким спадом концентраций компонентов этого семейства, обусловленным захватом газовых молекул  $\text{N}_2\text{O}_5$ . При этом наблюдается рост длины цепи в  $\text{HO}_x$ -цикле более чем на порядок величины из-за снижения концентраций радикалов  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  и, как результат, спада скорости обрыва цепей с их участием. На больших высотах длины цепей разрушения озона с учетом ГХР, напротив, оказываются выше; сказывается ускорение разрушения  $\text{O}_3$  переносчиками цепи в  $\text{HO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах. Рост их концентраций обусловлен пониженным содержанием в воздухе  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Рассматриваемое влияние ГХР практически исчезает на верхней границе слоя Юнге вследствие испарения частиц.

**Ключевые слова:** озон, скорость, длина цепи, слой Юнге, гетерогенные химические реакции.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24060074

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Сульфатные частицы в атмосфере, прямо и косвенно воздействуя на радиационный режим атмосферы, оказывают также влияние на концентрации газовых примесей, в том числе концентрацию озона [1–3]. О влиянии частиц аэрозоля на скорость разрушения озона в стратосфере свидетельствуют данные натуральных измерений концентраций отдельных компонентов семейств  $\text{HO}_x$  ( $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ),  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ) и  $\text{ClO}_x$  ( $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}$ ) в средних широтах в натуральных экспериментах SPADE (Stratospheric Photochemistry Aerosols and Dynamics Expedition) [4]. Каждое из этих атмосферных семейств включает группу компонентов, связанных между собой быстрыми взаимопревращениями [5]. В работе [6] нами отмечалось, что гетерогенные химические реакции (ГХР) с участием аэрозольных частиц являются одной из причин т.н. озонового кризиса (конец XX-го столетия). С этим отчасти связано появление в литературе большого количества публикаций, посвященных изучению атмосферных ГХР различ-

ных типов [7–9]. Их роль в цепном разрушении озона в нижней стратосфере – преобразование так называемых резервуарных газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ) в разлагающиеся под действием УФ-излучения соединения ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ), распад которых сопровождается регенерацией переносчиков цепи. В сочетании с цепным режимом разрушения  $\text{O}_3$  в атмосфере это приводит к тому, что воздействие антропогенных факторов в этом экологически значимом процессе оказывается сравнимым с действием природных процессов [10]. Но это значит также, что особую актуальность приобретает корректное определение длины цепей в циклах разрушения озона [11], что позволяет сравнивать их эффективность, как это делается, например, при ранжировании влияния на озоновый слой галогенсодержащих химических веществ с использованием так называемых потенциалов разрушения озонового слоя (см., например, [12]). Отметим в этой связи, что в имеющихся в литературе публикациях, посвященных расчетам длины цепей разрушения озона [13–15], не учи-

тывают влияния частиц слоя Юнге в атмосфере, располагающихся на высотах 10–25 км [16, 17]. В работах [13–15] не рассматриваются также возможные изменения лимитирующих стадий цепного разрушения озона в каталитических циклах по мере подъема над подстилающей поверхностью. В работе [18] нами на примере разрушения озона в азотном цикле было показано, что игнорирование этих изменений приводит к ошибкам, достигающим более одного порядка величины. Цель данной работы – провести расчеты высотных профилей длины цепей разрушения озона в каталитических  $\text{NO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах с учетом влияния частиц слоя Юнге и контроля лимитирующих стадий этих процессов.

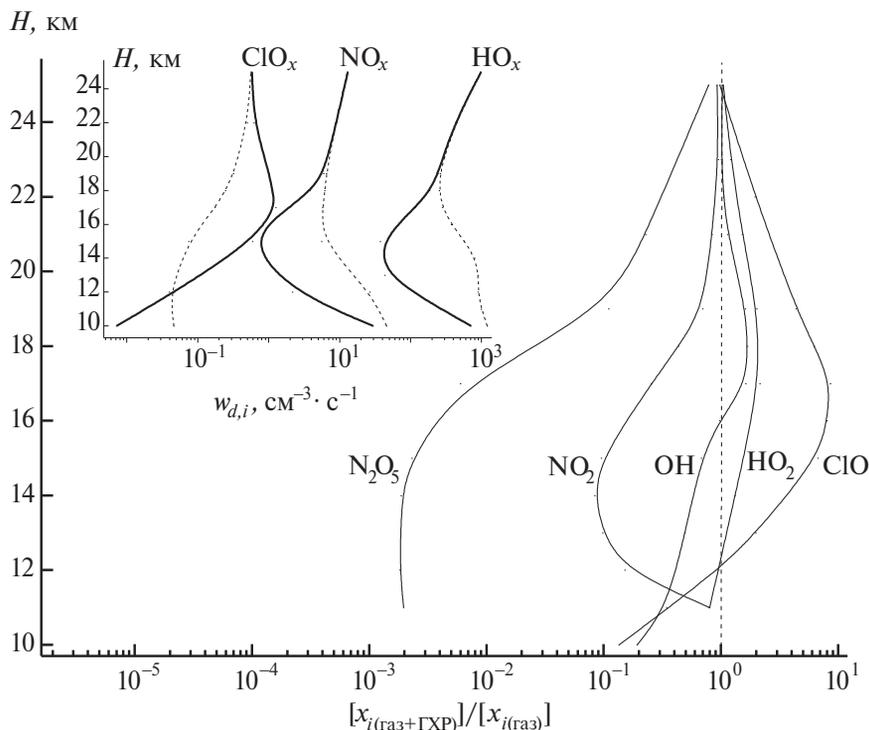
## 2. РАСЧЕТНЫЕ МОДЕЛИ

О влиянии ГХР на концентрации малых составляющих в нижней стратосфере и скорости реакций с их участием судили на основании расчетов, проведенных с применением ранее построенной 0-мерной модели (*ChemWG* [6, 19]). В работе [20] подобным образом рассматривалось локальное разрушение озона в нижней стратосфере в высоких широтах ( $68 \pm 10^\circ$  с.ш.) с участием больших частиц тригидрата азотной кислоты (так называемых *NATrocks*). Модель *ChemWG* включает блок химических реакций в газовой фазе, аналогичный модели *SOCRATES* [21]. В этом блоке фигурируют реакции с участием H, O, OH,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , Cl, ClO и др. (всего 40 компонентов), а также процессы фотодиссоциации  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  и др. (всего 22 процесса), подробнее см. в [5]. В модели *ChemWG* рассматриваются также процессы массообмена на границе “газ–капля” и жидкофазные реакции, в том числе с учетом диффузионных ограничений [22]. В ряду жидкофазных реакций – процессы гидролиза  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , а также реакции с участием захватываемых из воздуха резервуарных газов:  $\text{ClONO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$  и  $\text{HOCl} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ .

Удельные объем/поверхность частиц сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере, необходимые для вычислений динамики ГХР, заимствовались из данных натуральных экспериментов по контролю содержания серной кислоты в нижней стратосфере [23]. Отметим в этой связи, что с ростом высоты над подстилающей поверхностью температура в нижней стратосфере возрастает, а массовая концентрация сульфатных частиц, напро-

тив, снижается. Эти изменения влекут за собой изменения физико-химических свойств переохлажденных капель (содержание серной кислоты – 50–78 вес. %, плотность –  $1.4\text{--}1.8 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$ , активность воды –  $\sim 2 \cdot 10^{-3}\text{--}0.3$ ) и свободных протонов –  $3 \cdot 10^2\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и др.). Их численные значения на каждой из высот в нижней стратосфере рассчитывались в работе с привлечением модели AIM (*Atmospheric Inorganic Model*, [24]). При расчетах динамики ГХР в частицах ключевую роль играет соотношение “реакционной” длины  $l$ , см =  $(D_{aq}/k)^{1/2}$ , т.е. расстояния от поверхности, на котором завершается реакция в объеме капли с участием захватываемого из газа компонента  $X_{aq}$  и радиуса частиц аэрозоля:  $l/r$  [22]. Здесь  $D_{aq}$  – коэффициент диффузии в жидкой фазе,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ; а  $k$ ,  $\text{с}^{-1} = k[X_{aq}]$  – так называемая глобальная константа скорости. Ее численное значение определяется собственно константой скорости  $k$  рассматриваемой жидкофазной реакции (в  $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) и содержанием находящихся в частицах молекулярных или ионизованных форм растворенных компонентов. При этом учитывали влияние температуры, активности воды, свободных протонов и вязкости растворов серной кислоты на величины констант скорости реакций [25], а также на растворимость резервуарных газов HCl,  $\text{ClONO}_2$ , растворимость  $\text{N}_2\text{O}_5$  и других компонентов (см., например, [26]). При  $l/r \gg 1$ , т.е. в отсутствие диффузионного торможения, считали, что скорость ГХР пропорциональна объемной доле частиц  $L$  сульфатного аэрозоля [22, 25]. Напротив, при  $l/r \ll 1$  скорость ГХР принималась пропорциональной суммарной площади поверхности частиц сульфатного аэрозоля в газе:  $3L/r$ . Коэффициенты реакционного захвата газовых компонентов рассчитывались при этом с учетом численных значений  $k'$  [25].

Высотные профили концентраций индивидуальных компонентов в газовой фазе ( $X_i$ ,  $\text{см}^{-3}$ ), а также температуру и относительную влажность в заданной географической точке рассчитывали с использованием двумерной интерактивной модели *SOCRATES*. Приводимые ниже результаты расчетов динамики газовых и гетерогенных химических реакций, выполненные с применением модели *ChemWG*, отвечают средним широтам ( $50^\circ$  с.ш.) и летнему времени (июнь 1995 г.). Численные расчеты выполнялись для единичного объема газа с равномерно распределенными по



**Рис. 1.** Рассчитанные высотные профили относительных концентраций  $[x_{i(\text{газ} + \text{ГХР})}/x_{i(\text{газ})}]$  переносчиков цепи семейств  $\text{HO}_x$  ( $\text{OH}_{(r)}$ ,  $\text{HO}_{2(r)}$ ),  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_{(r)}$ ,  $\text{NO}_{2(r)}$ ) и  $\text{ClO}_x$  ( $\text{ClO}_{(r)}$ ), а также  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  с учетом гетерогенных химических реакций с участием аэрозольного слоя Юнге в нижней стратосфере для условий июня 1995 г. на широте  $50^\circ$  с.ш. (см. текст). На вставке дано сравнение высотных профилей скоростей обрыва цепей ( $W_{d,i}$ ) в этих циклах, рассчитанных с учетом ГХР (сплошные кривые) и без их учета (штриховые кривые).

его объему каплями ( $r = 0.1$  мкм) на высотах от 10 до 25 км с учетом газовых химических и фотохимических процессов, а также ГХР. Эти расчеты выполнялись путем решения системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений. Для  $i$ -того компонента эти уравнения имеют вид:

$$\frac{dC_g^i}{dt} = P_g^i - S_g^i - k_{t,i} \left( [C_g^i] - \frac{C_{aq}^i N_a}{K_{H,i} LRT \cdot 10^3} \right) L,$$

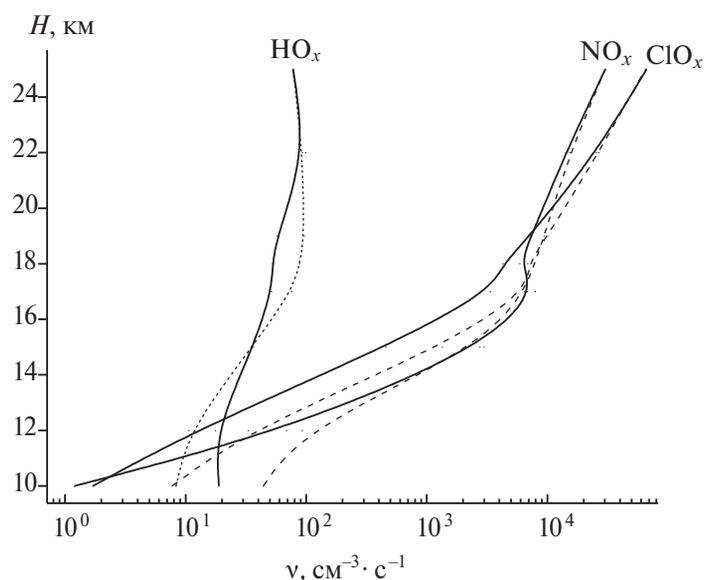
$$\frac{dC_{aq}^i}{dt} = P_{aq}^i - S_{aq}^i + k_{t,i} \left( C_g^i - \frac{C_{aq}^i N_a}{K_{H,i} LRT \cdot 10^3} \right) L \frac{10^3}{N_a},$$

где  $C_g^i$  — концентрация  $i$ -того компонента в газе,  $\text{см}^{-3}$ ;  $C_{aq}^i$  — концентрация этого же компонента в жидкой фазе,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $P_g^i$  и  $S_g^i$  — соответственно суммарные скорости образования и расходования  $i$ -того компонента в газофазных реакциях,  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $P_{aq}^i$  и  $S_{aq}^i$  — соответственно скорости образования и расходования  $i$  компонента в жидкофазных реакциях,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $k_{t,i}$  — сумма диффузионного и кинетического сопротивлений вхождения и выхода для  $i$ -того компонента,  $N_a$  — число Авогадро,  $K_{H,i}$  — константа Генри для этого

компонента,  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ,  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Объемная доля аэрозольных частиц в воздухе ( $\text{см}^3$  влаги /  $\text{см}^3$  воздуха) рассчитывается по формуле  $L = 10^{-12} (X_{\text{H}_2\text{O}} + X_{\text{H}_2\text{SO}_4}) / \rho$ . Здесь  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $X_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  — массовые концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в частицах,  $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ ,  $\rho$  — плотность растворов,  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ . В приведенных уравнениях величина  $10^{-12}$  — размерный коэффициент. Время счета:  $\leq 3 \cdot 10^6$  с ( $\approx 30$  сут). При этом, как и в модели SOCRATES, содержание малых примесей рассчитывалось с учетом их суточных изменений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопреки относительно невысокой растворимости большинства компонентов рассматриваемых нами семейств их высотные профили при учете ГХР претерпевают серьезные изменения, что вызвано захватом частицами аэрозоля газовых молекул  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  и  $\text{ClONO}_{2(r)}$  (см. рис. 1). Так, концентрация  $\text{NO}_{2(r)}$  — компонента  $\text{NO}_x$ -семейства, участвующего в разрушении озона в реакциях наиболее быстрого 1-го азотного цикла ( $\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{(r)} \rightarrow \text{NO}_{(r)}$ ,  $\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{NO}_{2(r)}$  [5]) на высотах



**Рис. 2.** Рассчитанные с учетом гетерогенных химических реакций с участием частиц слоя Юнге в нижней стратосфере высотные профили длины цепи ( $\nu$ ) разрушения озона (темные линии) с их профилями, рассчитанными с участием газофазных реакций в каталитических  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах в июне 1995 г. на средних широтах –  $50^\circ$  с.ш. (см. текст).

$\leq 17$  км оказывается гораздо более низкой (на порядок величины) по сравнению с рассчитанными в отсутствие ГХР. Подробнее эти и другие реакции азотного цикла и их динамика в отсутствие ГХР рассматривались авторами в работе [5]. Еще более ощутимыми оказываются различия концентраций  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  – предшественника  $\text{NO}_2$ : процесс фотораспада  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_{3(r)} + \text{NO}_{2(r)}$  с временем  $\tau_{hv}$ . Их величины оказываются на три-четыре порядка более низкими в сравнении с рассчитанными в пренебрежении захвата этих молекул частицами. Этому благоприятствуют относительно низкие температуры и достаточно высокая активность воды в сульфатных частицах, способствующие усилению растворимости газовых компонентов.

С быстрым уводом  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  в капли вблизи нижней границы слоя Юнге связано и снижение на этих высотах концентраций радикалов  $\text{OH}_{(r)}$  и  $\text{HO}_{2(r)}$  – компонентов  $\text{HO}_x$ -семейства, участвующих в наиболее быстром на этих высотах 3-м цикле разрушения озона:  $\text{OH}_{(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{HO}_{2(r)}$ ,  $\text{HO}_{2(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{OH}_{(r)}$  [5]. Эти и другие реакции этого цикла, а также их динамика в газовой фазе подробно рассматривались нами в работе [5]. Спад концентраций компонентов  $\text{HO}_x$ -семейства вызван снижением концентрации  $\text{HNO}_{3(r)}$ , обусловленным растворением  $\text{HNO}_{3(r)}$  в частицах, низкими температурами и высокой активностью воды, а также отмеченным выше уменьшением

$[\text{OH}_{(r)}]$  и  $[\text{NO}_{2(r)}]$ , вызванным подавлением фотодиссоциации паров азотной кислоты. Спад концентрации  $\text{ClO}_{(r)}$  на этих высотах – компонента семейства  $\text{ClO}_x$  (см. рис. 1), участвующего в разрушении озона наиболее быстрого 1-го цикла ( $\text{Cl}_{(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{ClO}_{(r)}$ ,  $\text{ClO}_{(r)} + \text{O}_{(r)} \rightarrow \text{Cl}_{(r)}$ ), также связан с захватом и растворением хлорнитрата  $\text{ClONO}_{2(r)}$  в аэрозольных частицах. Детали превращений озона в хлорном цикле и их динамика рассматривались авторами в работе [5].

Похожие свидетельства изменений концентраций компонентов семейств, участвующих в разрушении озона, вызванном частицами аэрозоля в атмосфере, находим, рассматривая данные цитированных выше натуральных экспериментов SPADA [4]. Так, на высоте  $\sim 19$  км ( $\sim 50^\circ$  с.ш.,  $\approx 67$  мБар,  $T \approx 216$  К, середина мая 1993 г.) содержание  $\text{NO}_{2(r)}$  по этим данным снижалось почти втрое, концентрации  $\text{OH}_{(r)}$  и  $\text{HO}_{2(r)}$  возрастали примерно на 30–50%, а концентрация  $\text{ClO}_{(r)}$  – приблизительно вчетверо. При этом в качестве “базового уровня их содержания” (т.е. в отсутствие частиц слоя Юнге) рассматривались концентрации этих компонентов, рассчитанные в приближении отсутствия ГХР с участием частиц. Похожий рост демонстрируют концентрации радикалов  $\text{OH}_{(r)}$  и  $\text{ClO}_{(r)}$  и по данным наших расчетов с учетом ГХР [27].

На рис. 2 показаны вертикальные профили рассчитанной нами длины цепей разрушения

озона в каталитических  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах. При расчетах в каждом из этих циклов в качестве звеньев продолжения цепи рассматривались реакции, характеризующиеся наименьшей скоростью,  $w(i)$ , и поэтому лимитирующие динамику цикла в целом. На рассматриваемых высотах в водородном цикле таковой является реакция  $\text{HO}_{2(r)} + \text{O}_{3(r)} \rightarrow \text{OH}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$ , в азотном –  $\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{(r)}$ , а в хлорном –  $\text{ClO}_{(r)} + \text{O}_{(r)}$ . К выводу о корректности данного подхода к расчетам  $w(-\text{O}_3)$  один из авторов пришел в работе [18] при обсуждении иных (ошибочных [13–15]) подходов к расчетам скорости цепного разрушения озона в нижней стратосфере. При вычислениях абсолютных значений длины цепей принималось во внимание, что концентрации компоненты  $\text{O}_{(r)}$  в семействе  $\text{O}_x$  определяется не только процессами внутри самого семейства, но также при взаимодействии с компонентами семейств  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  [5, 18]. В качестве процессов обрыва цепей в водородном цикле рассматривалась наиболее быстрая реакция  $\text{OH}_{(r)} + \text{HO}_{2(r)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$  [5], а для азотного и хлорного циклов – физический процесс турбулентного переноса, характерное время которого  $\tau_d = H^2/k_z$  [18, 21]. Здесь  $H = RT/Mg$  – высота однородной атмосферы, где  $R$  – газовая постоянная,  $M$  – молекулярная масса воздуха в  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $g$  – ускорение свободного падения, а  $k_z$  – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии в  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

На вставке рис. 1 дано сопоставление вертикальных профилей рассчитанных нами скоростей обрыва цепей разрушения озона в циклах  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{ClO}_x$  в отсутствие ГХР (штриховые линии) и при их учете (сплошные линии). Из этих данных следует, что влияние сульфатного аэрозоля на длину цепи разрушения озона существенным образом изменяется в зависимости от высоты над подстилающей поверхностью, что связано с рассматривавшейся изменчивостью физико-химических свойств частиц аэрозоля и скоростей процессов продолжения и обрыва цепей в рассматриваемых семействах. Так, на высоте ниже 16 км присутствие сульфатных частиц ингибирует разрушение озона. Это вызвано эффективным захватом из воздуха частицами аэрозоля газовых молекул  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ , что обусловлено их быстрым гидролизом в конденсированной фазе вследствие низких температур и высокой активности воды в частицах. Ключевой при этом оказывается кон-

куренция процессов фотораспада  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  с временем  $\tau_{\text{hv}}(\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \xrightarrow{\text{hv}} \text{NO}_{3(r)} + \text{NO}_{2(r)})$  и их захвата частицами аэрозоля ( $\tau_{\text{захв}}$ ). При этом в виду высокой скорости реакции гидролиза молекул  $\text{N}_2\text{O}_5$  [25] можно считать, что динамику этого процесса определяет динамика их захвата:  $\tau_{\text{захв}} = 4\Gamma/\alpha\bar{w}L$ . Здесь  $\alpha = 0.1$  – так называемый коэффициент реакционного захвата  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  [25], а  $\bar{w}$  – средняя тепловая скорость молекул  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  в  $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$ . Оценки из работы [6] показывают, что диффузия в газе в процессе захвата  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  оказывается лимитирующей стадией лишь при  $r \geq 10$  мкм.

На высотах до 16 км преобладающим в рассматриваемой конкуренции процессов оказывается захват  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ . Его осуществление сопровождается снижением концентраций  $\text{NO}_{(r)}$ ,  $\text{NO}_{2(r)}$  и уменьшением длины цепи разрушения озона в азотном цикле (см. рис. 2). При этом основную роль в подавлении цепного режима реакции, т.е. в уменьшении длины цепи играет спад скорости продолжения цепи, так как при этом наблюдается также снижение и скорости обрыва цепи (см. вставку рис. 1). Одновременно, но в гораздо меньшей степени, на этих высотах снижаются и концентрации  $\text{OH}_{(r)}$  и  $\text{HO}_{2(r)}$ , что, хотя и приводит к уменьшению длины цепи разрушения озона в  $\text{HO}_x$ -цикле, оставляет данный процесс цепным. Это негативное влияние частиц аэрозоля на длину цепей разрушения озона в  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ -циклах на этих высотах лишь отчасти компенсирует возрастающая при этом скорость разрушения озона в  $\text{O}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах. По мере подъема над подстилающей поверхностью объемная доля частиц аэрозоля снижается, и скорость захвата из воздуха  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  спадает, а время захвата  $\tau_{\text{захв}}$  возрастает. Напротив, коэффициент фотодиссоциации  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$ ,  $j_{\text{N}_2\text{O}_5} = \tau_{\text{hv}}^{-1}$ , с подъемом над подстилающей поверхностью нарастает, что приводит к уменьшению времени жизни  $\text{N}_2\text{O}_5$  ( $\tau_{\text{hv}} \downarrow$ ) и росту скорости фотораспада этих молекул. Это, в свою очередь, приводит к росту концентраций  $\text{NO}_{(r)}$  и  $\text{NO}_{2(r)}$  и увеличению длины цепи разрушения озона не только в азотном, но и в других циклах (см. рис. 2). Критическим оказывается объемное содержание частиц аэрозоля:  $L_{\text{кр}} \geq 4\Gamma_{\text{N}_2\text{O}_5} / 3\alpha\bar{w} \geq 3 \cdot 10^{-13}$ . Приведенная оценка  $L_{\text{кр}}$  находится в согласии с данными расчетов по объемному содержанию частиц сульфатного аэрозоля на нижней границе слоя Юнге (10 км). Основная часть молекул  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  переходит по этой

причине в частицы сульфатного аэрозоля, что замедляет разрушение озона в  $\text{NO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах.

На высотах от  $\leq 17$  до  $\approx 23$  км рассчитанные длины цепей разрушения озона оказываются несколько большими (примерно на 10–15%) в сравнении с найденным ранее в отсутствие ГХР [5]. Это значит, что присутствие в нижней стратосфере частиц аэрозоля на этих высотах способствует ускорению процесса разрушения озона. При этом активацию процесса его разрушения обеспечивает в основном рост скорости реакций  $\text{NO}_x$ -цикла вследствие сохраняющегося на этих высотах подавления процессов  $\text{OH}_{(r)}/\text{HO}_{2(r)} + \text{NO}_{(r)}$  ( $\text{NO}_{2(r)}$ ), хотя определенную роль играют также реакции  $\text{ClO}_x$ -цикла (так называемая хлорная активация [6]). На динамике разрушения озона сказывается и рост скорости разрушения озона в  $\text{NO}_x$ -цикле по мере подъема, что маскирует активацию этого процесса в  $\text{HO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -циклах. Как отмечалось выше, увеличение скорости разрушения озона в  $\text{NO}_x$ -цикле обусловлено нарастанием концентраций  $\text{NO}_{(r)}$ ,  $\text{NO}_{2(r)}$  и  $\text{NO}_{3(r)}$  по мере подъема вследствие снижения скорости захвата  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  из-за спада концентрации частиц аэрозоля и снижения активности воды в частицах (см. вставку на рис. 1).

На высотах более 22 км влияние частиц сульфатного аэрозоля на скорость разрушения озона практически вырождается. Это связано не только с уменьшением объемной доли частиц аэрозоля и ростом содержания в них серной кислоты по мере подъема над подстилающей поверхностью, но также с ростом скорости газозависимых реакций. Причиной уменьшения объемной доли частиц аэрозоля служат нарастание температуры и снижение относительной влажности воздуха с ростом высоты над подстилающей поверхностью. Как следствие, диссоциация молекул серной кислоты подавляется, а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выходит из сульфатных частиц и переходит в газовую фазу, что ведет к испарению частиц сульфатного аэрозоля. С этими процессами связано и происхождение верхней границы слоя Юнге [16, 28]. На верхней его границе объемная доля частиц сульфатного аэрозоля снижается примерно втрое, а коэффициент фотодиссоциации возрастает приблизительно в 1.5 раза. В таких условиях это приводит к тому, что  $\tau_{\text{захв}}/\tau_{\text{hv}} \gg 1$  и основная часть молекул  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  остается в газовой фазе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сообщается о влиянии частиц слоя Юнге на длину цепей разрушения озона в каталитических циклах  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HO}_x$  и  $\text{ClO}_x$  в нижней стратосфере с учетом гетерогенных химических реакций. Проведенные с учетом изменчивости лимитирующих стадий продолжения цепи в этих циклах и физико-химических свойств частиц расчеты указывают, что, несмотря на экстремально низкую их малую объемную долю, эти частицы оказывают существенное влияние на концентрации большей части переносчиков цепи. При этом изменения концентраций компонентов этих семейств, а также длины цепей разрушения озона не связаны непосредственно с ГХР. Их влияние обусловлено снижением концентраций газовых компонентов  $\text{NO}_x$ -семейства, вызванным захватом  $\text{N}_2\text{O}_5$  и подавлением их реакций с компонентами  $\text{HO}_x$ - и  $\text{ClO}_x$ -семейств. По мере подъема над подстилающей поверхностью влияние захвата  $\text{N}_2\text{O}_5$  частицами ослабевает, что связано не только с уменьшением объемной доли частиц, но и с ростом скорости фотодиссоциации  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Это сложное влияние конкуренции захвата из воздуха  $\text{N}_2\text{O}_{5(r)}$  и фотодиссоциации этих молекул необходимо учитывать в расчетах длины цепей разрушения озона в каталитических  $\text{HO}_x$ -,  $\text{NO}_x$ -,  $\text{ClO}_x$ - и  $\text{O}_x$ -циклах в нижней стратосфере даже в летнее время. Рассчитанные при этом длины цепей позволяют ранжировать эффективность этих каталитических циклов в разрушении озона в нижней стратосфере. При этом наиболее эффективным на высотах меньших 18–19 км над рассматриваемой географической точкой оказывается  $\text{NO}_x$ -цикл, а на больших высотах —  $\text{ClO}_x$ -цикл.

Работа выполнена при поддержке госзаданием ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова (тема 1.1\_12).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // Nature. 2005. V. 435. № 7046. P. 1187; <https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. *Kulmala M., Pirjola U., Mäkelä U.* // Nature. 2000. V. 404. № 6773. P. 66; <https://doi.org/10.1038/35003550>
3. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016. 1152 p.
4. *Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al.* // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. № 23. P. 2547; <https://doi.org/10.1029/94GL02781>

5. Ларин И.К. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 3. С. 87; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17030074>
6. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 76; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16090077>
7. Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Дюбанов М.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21070049>
8. Зеленев В.В., Апарина Е.В. // Хим. физика. 2023, Т. 42. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
9. Еганов А.А., Кардонский Д.А., Сулименков И.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040064>
10. Borrmann S., Solomon S., Dye J.E. et al. // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. D3. P. 3639; <https://doi.org/10.1029/96JD02976>
11. Lary D.J. // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. D17. P. 21515; <https://doi.org/10.1029/97JD00912>
12. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, Global Ozone Research and Monitoring Project. Report. WMO, Geneva, 1995.
13. Brasseur G., Solomon S. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Third revised and enlarged edition. Montreal. Canada.: Springer, 2005.
14. Jacob D.J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton: University Press, 1999.
15. Shimazaki T. *Minor constituents in the middle atmosphere*. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1985.
16. Junge C.E., Chagnon C.W. Manson J.E. // J. Geophys. Res. 1961. V. 66. № 7. P. 2163; <https://doi.org/10.1029/JZ066i007p02163>
17. Turco R.P., Whitten R.C., Toon O.B. // Rev. Geophys. 1982. V. 20. № 2. P. 233; <https://doi.org/10.1029/RG020i002p00233>
18. Larin I.K. // Atmospheric and Climate Sciences. 2013. V.3. № 1. P. 141; <https://doi.org/10.4236/acs.2013.31016>
19. Eremina I.D., Chubarova N.E., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Yermakov A.N. // Izv. Atmos. Ocean. Phys. 2015. T. 51. № 6. P. 624; <https://doi.org/10.1134/S0001433815050047>
20. Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. № 5. P. 1371; <https://doi.org/10.5194/acp-5-1371-2005>
21. <http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http://dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/Socrates.thredds.xml>
22. Schwartz S.E., Freiberg J.E. // Atmos. Envir. A. 1981. V. 15. № 7. P. 1129; [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
23. Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al. // Tellus. 2004. V. 56B. P. 294; <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2004.00106.x>
24. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
25. Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24259; <https://doi.org/10.1029/2000jd000181>
26. Hanson D.R., Ravishankara A.R., Solomon S. // J. Geophys. Res. A. 1994. V. 99. D2. P. 3615; <https://doi.org/10.1029/93JD02932>
27. Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
28. Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L. // Rev. Geophys. 1997. V. 35. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.1029/97RG00078>

# EFFECT OF PARTICLES OF THE YOUNG LAYER ON THE LENGTH OZONE DEPLETION CHAINS IN THE ATMOSPHERE

I. K. Larin<sup>1, \*</sup>, G. B. Pronchev<sup>1</sup>, A. N. Yermakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\**E-mail: iklarinar@narod.ru*

The paper presents the results of calculations of the length of ozone destruction chains in the lower stratosphere in HO<sub>x</sub>-, NO<sub>x</sub>- and ClO<sub>x</sub>-catalytic cycles, taking into account heterogeneous chemical reactions (GHR) involving particles of the Young layer. Taking into account these reactions leads to a change in the type of high-altitude profiles of the length of the chains in these cycles, calculated in the approximation of the absence of GHR. At the lower boundary of the Young layer, a degeneration of the chain destruction of ozone in the NO<sub>x</sub> cycle is observed, caused by a sharp decline in the concentrations of components of this family due to the capture of gas molecules N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. At the same time, there is an increase in the chain length in the HO<sub>x</sub> cycle by more than an order of magnitude due to a decrease in the concentrations of OH and HO<sub>2</sub> radicals and, as a result, a decrease in the rate of chain breakage with their participation. At high altitudes, the length of the ozone destruction chains, taking into account GHR, on the contrary, are higher; the acceleration of the destruction of O<sub>3</sub> by chain carriers in HO<sub>x</sub> and ClO<sub>x</sub> cycles affects. The increase in their concentrations is due to the reduced content of NO and NO<sub>2</sub> in the air. The considered effect of GHR practically disappears at the upper boundary of the Young layer due to the evaporation of particles.

*Keywords:* ozone, speed, chain length, Junge layer, heterogeneous chemical reactions.

## REFERENCES

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // *Nature*. 2005. V. 435. № 7046. P. 1187; <https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. *Kulmala M., Pirjola U., Mäkelä U.* // *Nature*. 2000. V. 404. № 6773. P. 66; <https://doi.org/10.1038/35003550>
3. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016.
4. *Salawitch R.J., Wofsy S.C., Wennberg P.O. et al.* // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. № 23. P. 2547; <https://doi.org/10.1029/94GL02781>
5. *Larin I.K.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. № 2. P. 375; <https://doi.org/10.1134/S1990793117020075>
6. *Larin I.K., Ermakov A.N., Aloyan A.E.* // *J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. № 5. P. 860; <https://doi.org/10.1134/S1990793116050079>
7. *Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubonov M.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 15. № 5. P. 868; <https://doi.org/10.1134/S1990793121040047>
8. *Zelenov V.V., Aparina E.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. № 1. P. 234; <https://doi.org/10.1134/S1990793123010141>
9. *Eganov A.A., Kardonsky D.A., Sulimenkov I.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. № 2. P. 503; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020240>
10. *Borrmann S., Solomon S., Dye, J.E. et al.* // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. D3. P. 3639; <https://doi.org/10.1029/96JD02976>
11. *Lary. D.J.* // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. D17. P. 21515; <https://doi.org/10.1029/97JD00912>
12. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, Global Ozone Research and Monitoring Project. Report.* WMO, Geneva, 1995.
13. *Brasseur G., Solomon S.* *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*. Third revised and enlarged edition. Montreal, Canada.: Springer, 2005.
14. *Jacob D.J.* *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton: University Press, 1999.
15. *Shimazaki T.* *Minor constituents in the middle atmosphere*. Tokyo, Japan: Terra Scientific Publishing Company, 1985.
16. *Junge C.E., Chagnon C.W., Manson J.E.* // *J. Geophys. Res.* 1961. V. 66. № 7. P. 2163; <https://doi.org/10.1029/JZ066i007p02163>
17. *Turco R.P., Whitten R.C., Toon O.B.* // *Rev. Geophys.* 1982. V. 20. № 2. P. 233; <https://doi.org/10.1029/RG020i002p00233>
18. *Larin I.K.* // *Atmos. Clim. Sci.* 2013. V. 3. № 1. P. 141; <https://doi.org/10.4236/acs.2013.31016>
19. *Eremina I.D., Chubarova N.E., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Larin I.K., Yermakov A.N.* // *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* 2015. V. 51. № 6. P. 624; <https://doi.org/10.1134/S0001433815050047>
20. *Voigt C., Schlager H., Luo B.P. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. P. 1371; <https://doi.org/10.5194/acp-5-1371-2005>
21. <http://cdp.ucar.edu/browse/browse.htm?uri=http://dataportal.ucar.edu/metadata/acd/software/Socrates/Socrates.thredds.xml>
22. *Schwartz S.E., Freiberg J.E.* // *Atmos. Envir. A*. 1981. V. 15. № 7. P. 1129; [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(81\)90303-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(81)90303-6)
23. *Myhre G., Berglen T.F., Myhre C.L.E. et al.* // *Tellus*. 2004. V. 56B. P. 294; <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2004.00106.x>
24. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
25. *Shi Q., Jayne J.T., Kolb C.E. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2001. V. 106. P. 24259; <https://doi.org/10.1029/2000jd000181>
26. *Hanson D.R., Ravishankara A.R., Solomon S.* // *J. Geophys. Res. A*. 1994. V. 99. D2. P. 3615; <https://doi.org/10.1029/93JD02932>
27. *Larin I.K., Ermakov A.N., Aloyan A.E.* // *J. Phys. Chem. B*. 2021. V. 15. № 3. P. 577; <https://doi.org/10.1134/S199079312103009X>
28. *Carslaw K.S., Peter T., Clegg S.L.* // *Rev. Geophys.* 1997. V. 35. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.1029/97RG00078>

УДК 551.594

## ВОЗМУЩЕНИЕ ИОНОСФЕРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПРИ ПОВЫШЕНИИ ЭМАНАЦИИ РАДОНА

© 2024 г. В. В. Денисенко<sup>1\*</sup>, Е. В. Розанов<sup>2</sup>, К. В. Белюченко<sup>3</sup>,  
Ф. С. Бессараб<sup>3</sup>, К. С. Голубенко<sup>4</sup>, М. В. Клименко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук,  
Красноярск, Академгородок, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Калининградский филиал института земного магнетизма, ионосферы и распространения  
радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

<sup>4</sup>Оулуский университет, Оулу, Финляндия

\*E-mail: denisen@icm.krasn.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 20.11.2023

За счет повышения эманации радона увеличивается проводимость в приземном слое воздуха, что вызывает изменение электрического поля в нижней части атмосферы и, согласно некоторым гипотезам, в ионосфере. Известны предложения о возможности использовать такие ионосферные возмущения в качестве предвестников землетрясений. В представленной работе ионосферные электрические поля рассчитаны в рамках квазистационарной модели атмосферного проводника, включающего ионосферу. Также рассмотрены следствия кажущейся парадоксальной точки зрения об уменьшении проводимости приземного воздуха при повышении содержания радона. Показано, что даже при экстремальной эманации радона рассчитанные возмущения ионосферного электрического поля получаются на три-четыре порядка меньшими, чем предполагаемые предвестники землетрясений.

*Ключевые слова:* атмосфера, ионосфера, эманация радона, проводимость, электрическое поле, математическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X24060086

### ВВЕДЕНИЕ

Изучению литосферно-атмосферно-ионосферных связей посвящено множество исследований. Влияние различных тропосферных возмущений на ионосферу рассмотрено в работе [1]. В монографии [2] дан детальный обзор современного состояния исследований и утверждается, что вследствие эманации радона происходят значительные колебания проводимости в приземном слое атмосферы, которые приводят к изменениям ионосферного потенциала над районами, где ожидаются землетрясения, и что это основной источник ионосферных аномалий над сейсмически активными районами. Согласно данным работ [3, 4] для формирования наблюдаемых ионосферных аномалий перед землетрясениями требуется амплитуда сейсмогенного электрического поля в ионосфере от 1 до 10 мВ/м. За счет дрейфа

плазмы в скрещенных электрическом и магнитном полях, дополнительное электрическое поле с такой напряженностью приводит к значительным перераспределениям электронов и ионов и образованию ионосферных неоднородностей.

Согласно общепринятой терминологии ионосфера является верхней частью атмосферы. В нашей модели использованы различные приближения при описании этих частей, и поэтому для краткости будем называть атмосферой только ее часть, лежащую ниже ионосферы (ниже 60 км).

В настоящей работе количественно проанализированы изменения электрического поля в атмосфере и ионосфере за счет повышения эманации радона, приводящего к увеличению проводимости в приземном слое воздуха. Мы также проанализировали кажущуюся парадоксальной точку зрения об уменьшении проводимости при-

земного воздуха при повышении содержания радона, рассмотренную в работе [2]. В известных нам публикациях других авторов говорится только об увеличении проводимости за счет радиоактивности радона. Так, в статье [5] показано монотонное увеличение проводимости воздуха на порядок при стократном возрастании скорости возникновения ионов под действием радиации радона. В той же статье [5] продемонстрировано уменьшение проводимости на порядок из-за присутствия пыли в воздухе. Поэтому наш анализ ионосферного проявления уменьшения проводимости в приземном слое воздуха может быть применен если не для радона, то для пыли.

Наряду с эманацией радона приземные области с бесконечной проводимостью могут приближенно описывать возвышенности, поскольку проводимости обычной почвы и даже таких минералов, как мрамор, на много порядков превосходят проводимость воздуха. Роль крупномасштабного рельефа рассмотрена в статье [6], а изменения пространственных распределений электрического поля над горами с крутыми склонами показаны в работе [7]. В последнем случае результаты настоящей работы могут быть использованы для оценки возмущений электрического поля в ионосфере над горами.

Для получения верхней оценки возможных явлений мы абсолютизируем эти изменения, как увеличение проводимости до бесконечности или ее уменьшение до нуля. Решив задачи электропроводности в атмосфере с измененными таким образом проводимостями, мы получаем изменение электрического тока, уходящего из атмосферы в ионосферу. Чтобы эти токи растеклись по ионосфере, прежде чем вернуться через атмосферу на Землю, необходимо наличие электрического поля в ионосфере, величину которого можно определить, используя модель электропроводности ионосферы.

Представленные в настоящей статье результаты расчетов призваны показать, может ли эманация радона обеспечить настолько значительные изменения проводимости воздуха, чтобы соответствующие вариации ионосферного электрического поля могли регистрироваться на спутниках и приводить к формированию ионосферных аномалий в электронной концентрации в периоды накануне землетрясений.

## УРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Пространственное распределение электрического поля и тока в атмосфере и ионосфере Земли мы находим, решая уравнение электропроводности [8], сформулированное в квазистационарном приближении:

$$-\operatorname{div}(\hat{\sigma} \operatorname{grad} V) = 0, \quad (1)$$

где  $V$  – электрический потенциал, через который выражается напряженность электрического поля  $\mathbf{E} = -\operatorname{grad} V$  и плотность тока  $\mathbf{j} = \hat{\sigma} \mathbf{E}$ . Тензор проводимости воздуха  $\hat{\sigma}$  в ионосфере является гиротропным тензором с компонентами, которые называются проводимостями Педерсена  $\sigma_p$ , Холла  $\sigma_H$  и продольной  $\sigma_{||}$ . В атмосфере до высоты 50 км он становится скаляром  $\sigma(z)$ . Построенная в работе [6] и используемая здесь функция  $\log_{10}(\sigma(z))$  определена следующими формулами:

$$\begin{aligned} s_{30} + (z - 30)(s_{50} - s_{30})/20, & \text{ при } 30 < z < 50, \\ -13 + z(s_{30} + 13)/30, & \text{ при } 6.5 < z < 30, \\ -13 + z(s_{30} + 13)/30 - (z/6.5 - 1)^2(s_0 - 13), & \text{ при } z < 6.5, \end{aligned}$$

Значения функции  $\log_{10}(\sigma(z))$  на высотах  $z = 50, 30, 0$  км равны:  $s_{50} = -10, s_{30} = -10.9, s_0 = 13.812$  над землей, и  $s_0 = 13.51$  над морем<sup>1</sup>.

В принципе, для расчета атмосферной проводимости могут быть использованы данные о высотных распределениях ионов [9, 10]. На высотах более 90 км (E- и F-слои ионосферы) наша модель проводимости [6] построена на основе эмпирических моделей IRI-2016, MSISE-90, IGRF-12. Из нее здесь мы используем только типичное для ночного времени суток значение интегральной проводимости Педерсена  $\Sigma_p = 0.2$  См. В интервале высот  $50 < z < 90$  км (D-слой ионосферы) атмосферное и ионосферное распределения проводимостей объединены с использованием гладкой интерполяции. Наши расчеты показали, что упрощение тензора проводимости до скалярной величины вплоть до высоты 60 км (вместо 50 км) уменьшает величину интересующего нас ионо-

<sup>1</sup> К сожалению, в работе [6] знак параметра  $s_0$  был неверный (этот параметр должен быть положительным), необходимое исправление сделано здесь. Такая же поправка в знаке параметра  $s_0$  к работе [6] дана в работе Denisenko V.V., Rycroft M.J., Harrison R.G. // *Surv. Geophys.* 2019. V. 40. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10712-018-9505-z>

сферного электрического поля примерно на 2.5% в последней из рассмотренных ниже задач, которая является более чувствительной к такому изменению. Эта точность приемлема для наших целей.

Следует отметить, что D-слой менее изучен, чем лежащие выше и ниже него области, поскольку, во-первых, в нем не работают многие из используемых выше или ниже методы измерений, и, во-вторых, его параметры варьируются на два-три порядка [11]. Конкретное распределение проводимости в D-слое оказывается несущественным для решаемой задачи. Важно только то, что она велика по сравнению с проводимостью на высоте менее 60 км, чтобы незначительно увеличивать сопротивление столба воздуха от земли до ионосферы, и мала по сравнению с проводимостью Педерсена в E- и F-слоях ионосферы, чтобы незначительно увеличивать интегральные проводимости ионосферы. Примеры расчетов с детальным учетом тензорной проводимости в D-слое и анализом роли наклона магнитного поля приведены в статье [12].

Поскольку здесь рассматриваются локальные явления, пренебрегаем кривизной поверхности Земли и используем цилиндрические координаты  $z, r, \varphi$  с направленной вверх осью  $z$ . Поверхность Земли считаем эквипотенциальной, так как проводимости почвы и многих минералов на много порядков больше, чем проводимость воздуха. Соответствующее граничное условие имеет вид

$$V|_{z=0} = -V_0, \quad (2)$$

значение  $V_0$  будет определено ниже.

Зададим осесимметричное изменение проводимости воздуха около земли за счет эманации радона. Также не будем учитывать отклонение геомагнитного поля от вертикали, хотя позже обсудим его роль. Поэтому задача осесимметрична. Все члены уравнения (1), содержащие зависящую только от высоты проводимость Холла, взаимно сокращаются, и уравнение электропроводности (1) принимает вид

$$-\frac{\partial}{\partial z} \left( \sigma_{\parallel} \frac{\partial V}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \sigma_{\perp} \frac{\partial V}{\partial r} \right) = 0. \quad (3)$$

### УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА

Рассмотрим условия в ночное время суток, поскольку нас интересует максимальное возмож-

ное изменение ионосферного электрического поля. Днем ионосферная проводимость на два порядка возрастает, и, следовательно, убывает напряженность электрического поля, так как токи, проникающие из атмосферы в ионосферу, не изменяются. Ночью радон не поднимается на высоту более примерно 300 м от поверхности Земли [13].

Обусловленная распадом радона радиация увеличивает ионизацию воздуха и повышает проводимость, возможно, на порядок [5, 14]. Мы ставим целью не анализ эффекта при различных проводимостях, а нахождение максимально возможного результата. Поэтому будем считать, что проводимость в содержащем радон воздухе увеличилась до бесконечности. Это предельное увеличение эквивалентно подъему уровня постановки граничного условия (2) на верхнюю границу слоя:

$$V|_{z=z_g(r)} = -V_0, \quad (4)$$

где функция  $z_g(r)$  определяет форму этой границы. Чтобы не иметь разрывов, используем гладкую функцию  $z_g(r)$  (в метрах) как

$$z_g(r) = \begin{cases} 300, & \text{при } r < r_1 \\ 150[1 - \sin\{\pi(r-r_0)/(r_2-r_1)\}], & r_1 < r < r_2 \\ 0, & \text{при } r > r_2 \end{cases},$$

где  $r_0 = (r_2 + r_1)/2$  – радиус круга, который считаем характерным размером области, а  $r_{1,2}$  служат для сглаживания. Построенная функция  $z_g(r)$  и ее первая производная непрерывны. В приведенных ниже расчетах:  $r_0 = 100$  км,  $r_{1,2} = r_0 \pm 25$  км.

Для решения уравнения (1) в проводнике, состоящем из атмосферы и ионосферы, применим метод декомпозиции области. Для этого зададим условную границу между атмосферой и ионосферой на высоте  $z_i$ . В ионосфере задача существенно упрощается за счет высокой продольной проводимости  $\sigma_{\parallel}$ , которую приближенно можно считать бесконечной. Это делает магнитные силовые линии эквипотенциальными, а уравнение (3) – одномерным:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \Sigma_p \frac{dV(r)}{dr} \right) = j_z(z_i, r), \quad (5)$$

где правая часть – плотность тока, втекающего из атмосферы в ионосферу,  $\Sigma_p$  – интегральная педерсеновская проводимость ионосферы, которую из-за малого горизонтального масштаба решаемых

здесь задач будем считать константой. Решение этого уравнения сводится к интегрированию:

$$E_r(r) = -\frac{dV(r)}{dr} = -\frac{1}{r\sum_p} \int_0^r j_z(z_i, r') r' dr', \quad (6)$$

где  $r'$  – переменная интегрирования. Тем самым выражение (6) позволяет рассчитать радиальную компоненту ионосферного электрического поля, а азимутальная компонента равна нулю в силу осевой симметрии. Подробно методы решения задачи электропроводности и использованные упрощения в более общем случае описаны в наших работах [6, 15].

В методе декомпозиции области, используемом нами для решения задачи в едином проводнике, состоящем из атмосферы и ионосферы, предполагаются итерации: ниже высоты  $z_i$  решается атмосферная задача с заданным потенциалом на этой границе, затем полученная на высоте  $z_i$  плотность тока используется как заданная правая часть в уравнении (5) для поля в ионосфере. После его решения новое распределение потенциала используется в верхнем граничном условии в атмосферной задаче, и так далее по циклу.

Более сложные тестовые расчеты, в которых был учтен тензорный характер проводимости на всех высотах, показали, что высоту  $z_i$  можно принять равной 60 км при незначительных возмущениях токов, проникающих из атмосферы в ионосферу, которые нас и интересуют. Возмущения атмосферных электрических полей и токов на высоте менее 30 км также малы. Даже подъем  $z_i$  до 90 км ведет к изменениям решений, которые не видны в масштабе приведенных ниже рисунков.

Соответствующее хорошо проводящей ионосфере граничное условие для атмосферы в первом приближении имеет вид

$$V|_{z=z_i} = 0. \quad (7)$$

Решение эллиптической краевой задачи (3), (4), (7) с дополнительным условием убывания его на бесконечности существует и является единственным. Численный метод решения приведен нами в статье [16].

В качестве невозмущенного состояния атмосферы мы рассматриваем глобальную электрическую цепь (ГЭЦ) в так называемой области хорошей погоды [17]. Входным параметром ГЭЦ может быть плотность тока в области хорошей погоды,

ее характерная величина  $j_0 = 2 \text{ пА/м}^2$ . В используемой модели проводимость столба атмосферы от земли на уровне моря до ионосферы составляет  $0.8 \cdot 10^{-17} \text{ См/м}^2$ . Эти два параметра дают напряжение Земля–ионосфера  $V_0$  около 250 кВ, что тоже является типичным значением для ГЭЦ [17]. Поскольку проводимость воздуха у поверхности земли  $\sigma(0) = 1.54 \cdot 10^{-14} \text{ См/м}$ , напряженность электрического поля в области хорошей погоды равна 130 В/м. Собственно, для удовлетворения этих условий используемая здесь модель проводимости [6] и скомпонована из известных эмпирических моделей.

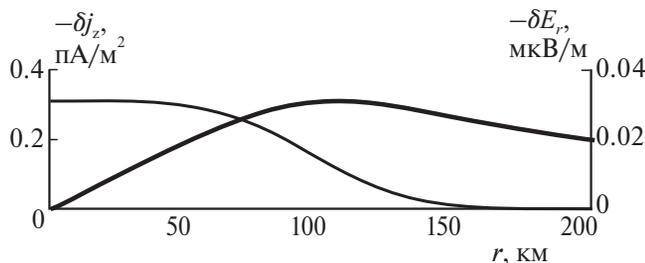
В результате численного решения краевой задачи (3), (4), (7) со скалярной проводимостью  $\sigma_p = \sigma_{||} = \sigma(z)$  получены пространственные распределения потенциала, напряженности электрического поля и плотности тока в атмосфере. После этого по формуле (6) найдена величина ионосферного электрического поля.

Расчеты всех рассмотренных ниже случаев в ионосфере дают изменения потенциала на пять порядков меньшие, чем напряжение Земля–ионосфера. Естественно, их подстановка вместо нуля в верхнее граничное условие атмосферной задачи (7) практически не изменяет величин поля и токов в атмосфере. Поэтому фактически итерации в методе декомпозиции области не требуются.

На рис. 1 приведены кривые, показывающие вызванные эманацией радона возмущения плотности тока, уходящего из атмосферы в ионосферу, и ионосферного поля, которые определены как разности полученных значений и тех, что были в ионосфере без дополнительного выхода радона из-под земли. При дальнейшем увеличении координаты  $r$  напряженность электрического поля стремится к нулю примерно как  $1/r$ .

Напомним, что для получения верхней оценки явления мы увеличили проводимость в занятом радоном приземном слое воздуха до бесконечности. В работе [18] эта задача решена в более общей постановке.

Увеличение проводимости воздуха в приземном слое за счет эманации радона рассчитано с помощью комбинированной химико-климатической модели SOCOL, версия 2.0 [19], доработанной для описания эмиссии, переноса и распада  $^{222}\text{Ra}$  [14]. Также учтено магнитное наклонение, что лишает решение осевой симметрии. Откло-



**Рис. 1.** Возмущения плотности тока, втекающего из атмосферы в ионосферу,  $\delta j_z(r)$ , (тонкая кривая) и радиальной компоненты ионосферного электрического поля  $\delta E_r(r)$  (жирная кривая) при увеличении проводимости в занятом радоном приземном слое воздуха.

нение магнитного поля от вертикали всегда уменьшает ионосферное электрическое поле в рассматриваемых процессах с определенными токами, переносимыми из атмосферы в ионосферу, поскольку при этом возрастает интегральная проводимость ионосферы. Магнитное наклонение в  $50^\circ$  (отсчитывается от горизонтали), такое как в Японии, уменьшает ионосферное поле в модели, предложенной в работе [18], примерно на 20%. Там же получены результаты расчета возмущения ионосферного электрического поля, не превышающие величину 0.05 мкВ/м, с источником радона вдвое большего радиуса, по сравнению с рассматриваемым здесь, что согласуется с результатами, представленными на рис. 1.

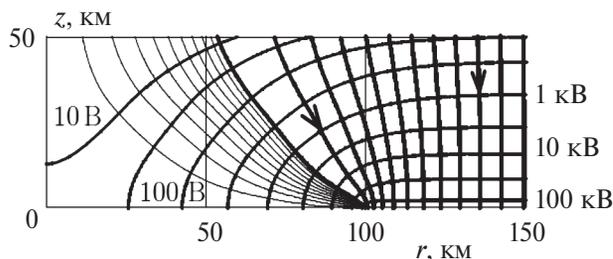
### УМЕНЬШЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА

В монографии [2] рассмотрена кажущаяся парадоксальной точка зрения об уменьшении проводимости приземного воздуха при повышении содержания радона. Проанализируем возникающие в рамках этой гипотезы изменения ионосферного электрического поля. Отметим, что уменьшение проводимости возможно и по другим причинам, например из-за пыли [5].

Пусть для простоты оценки максимума возможного эффекта, проводимость в тонком приземном слое воздуха упадет до нуля. Полагая слой достаточно тонким, его можно описать, если заменить соответствующее идеальной проводимости земли граничное условие (2) на условие непротекания тока из атмосферы в землю:

$$j_z \Big|_{z=0, r < r_0} = 0$$

в той части земной поверхности, где происходит эманация радона. Пусть это будет круг радиусом



**Рис. 2.** Решение задачи электропроводности при уменьшенной до нуля проводимости в приземном слое воздуха в круге радиусом 100 км. Эквипотенциали — кривые средней толщины с указанными значениями потенциала на них. Линии тока с интервалом между ними, составляющим  $7 \text{ км} \times 2 \text{ пА/м}^2$ , — жирные кривые со стрелками, указывающими направление тока, и дополнительно построенные с интервалом в десять раз меньшим — тонкие кривые.

$r_0 = 100 \text{ км}$ . Нас интересует возмущение электрического поля вследствие повышения эманации радона в рассматриваемом круге. Предположим, что это локальное повышение на фоне однородной по горизонтали эманации. Роль последней уже отражена в распределении фоновой атмосферной проводимости: проводимость во всем приземном слое воздуха формируется в значительной мере за счет радона и пыли, тогда как на высоте  $>1 \text{ км}$  доминирующей становится роль космических лучей [13]. Вне выделенного круга условия не изменились, т.е. осталось граничное условие вида (4) на горизонтальной поверхности  $z=0$ . Теперь полный набор граничных условий принимает вид

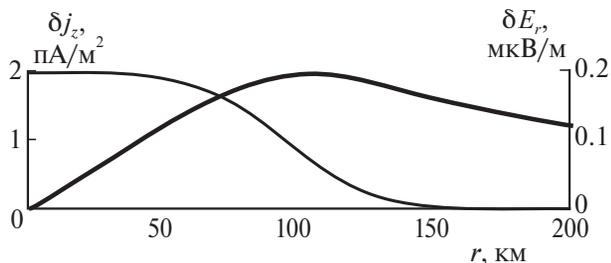
$$V \Big|_{z=z_i} = 0, \quad j_z \Big|_{z=0, r < r_0} = 0, \quad V \Big|_{z=0, r > r_0} = -V_0. \quad (8)$$

На рис. 2 показаны результаты численного решения задачи (3), (8).

Поскольку в рассматриваемой области значения потенциала изменяются на много порядков, эквипотенциали построены с постоянным шагом в логарифмическом масштабе, а значения потенциала приведены около каждой второй эквипотенциали. Линии тока показаны жирными кривыми. Их начальные точки на высоте 60 км выбраны так, чтобы были одинаковыми токи, протекающие между соседними линиями, т.е. чтобы выполнялось условие

$$\int j_z dr = \text{const.}$$

В плоских двумерных задачах эти токи сохраняются с продвижением вдоль линий тока. В рас-



**Рис. 3.** Возмущения плотности тока, втекающего из атмосферы в ионосферу,  $\delta j_z(r)$  (тонкая кривая) и радиальной компоненты ионосферного электрического поля  $\delta E_r(r)$  (жирная кривая) при уменьшении проводимости в приземном слое воздуха.

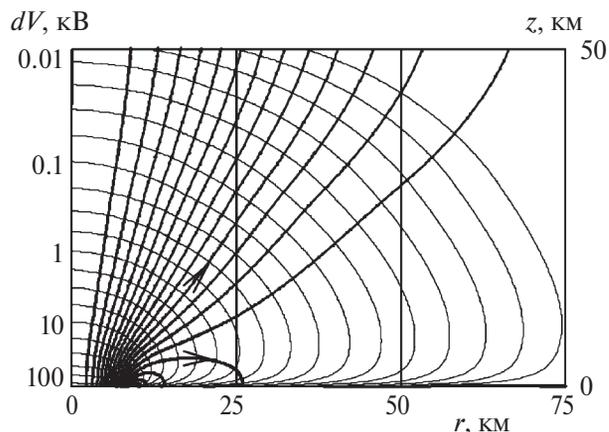
смаатриваемом трехмерном случае этого свойства, вообще говоря, нет, но оно приближенно выполняется с удалением от области эманации радона, как это видно из рис. 2. Там линии тока становятся вертикальными прямыми, а эквипотенциали – горизонтальными плоскостями, как и должно быть в горизонтально однородной атмосфере. Отметим, что для задачи с увеличенной в приземном слое проводимостью аналогичный рисунок почти неотличим от картины невозмущенной области, и поэтому не был приведен.

На рис. 3 тонкой кривой показано возмущение плотности тока на высоте нижней границы ионосферы  $z_i$  как разность между плотностями тока, представленного на рис. 2, и однородным вертикальным током  $j_0$ , который существовал в отсутствие эманации радона. Это возмущение тока на верхней границе атмосферы можно с приемлемой точностью считать неизменным и выше, вплоть до ионосферы. Оно является источником тока в ионосфере, т.е. ему соответствует правая часть в уравнении электропроводности ионосферы (5).

Из рис. 3 видно, что возмущение напряженности ионосферного электрического поля  $\delta E_r(r)$  достигает максимума на окружности радиуса около 100 км, и при  $r > 200$  км стремится к нулю примерно как  $1/r$ . Простые оценки получаются, если приближенно представить токи, показанные на рис. 2, как однородный ток  $j_0 = 2 \text{ пА/м}^2$ , протекающий внутри цилиндра радиуса  $r_0$  при отсутствии токов вне этого цилиндра.

Тогда дающая решение уравнения электропроводности ионосферы (5) формула (6) принимает вид

$$2\pi r \Sigma_p E_r(r) = \begin{cases} \pi r^2 j_0, & \text{при } r < r_0 \\ \pi r_0^2 j_0, & \text{при } r > r_0 \end{cases} \quad (9)$$



**Рис. 4.** Отличие решения задачи электропроводности для потенциала  $V$  при уменьшенной до нуля проводимости в приземном слое воздуха в круге радиусом 10 км от потенциала в области невозмущенной ГЭЦ. Эквипотенциали – тонкие кривые с указанными значениями потенциала на них, шаг – 0.25 логарифма значения потенциала. Сечения трубок тока с интервалом, равным  $\pi \cdot 10^{-5} \text{ А}$ , – жирные кривые со стрелками, указывающими направление тока.

Азимутальная компонента ионосферного электрического поля равна нулю в силу симметрии, а вертикальная – в силу высокой продольной проводимости  $\sigma_{||}$ , которая в модели полагается бесконечной. Максимум радиальной компоненты  $E_r$  в ионосфере достигается при  $r = r_0$ :

$$E_{r,\text{max}} = \frac{r_0 j_0}{2\Sigma_p} \quad (10)$$

Эта оценка говорит, во-первых, что поле на два порядка больше в ночное время, когда интегральная педерсеновская проводимость ионосферы убывает до величины  $\Sigma_p = 0.2 \text{ См}$ , и, во-вторых, что максимальное поле приблизительно пропорционально радиусу области эманации радона. Если принять  $r_0 = 100 \text{ км}$ , то максимальная величина поля составляет 0.5 мкВ/м. На рис. 3 жирной кривой показано возмущение ионосферного электрического поля, полученное без упрощений (9) и (10). Его напряженность не превосходит 0.2 мкВ/м, т.е. грубая оценка (10) не слишком завышена.

На рис. 4 представлено решение задачи электропроводности при уменьшенной до нуля проводимости в приземном слое воздуха в меньшем круге радиусом  $r_0 = 10 \text{ км}$ . В отличие от рис. 2, на этом рисунке представлено не само решение для потенциала  $V$ , а  $\delta V$  – его отличие от потенциала в невозмущенных областях ГЭЦ. Поскольку в таких областях плотность вертикального тока составляет  $j_0$ , второе и третье из граничных

условий (8) для такой разности решений означает заданную плотность тока  $j_z = -j_0$  в круге при  $z = 0$ ,  $r < r_0$ , и  $V = 0$  на оставшейся части плоскости при  $z = 0$ . Другими словами, это задача о растекании тока силой  $2\pi \cdot 10^{-4}$  А из круга при  $z = 0$ ,  $r < r_0$ . Также в отличие от рис. 2, на рис. 4 показаны сечения двадцати трубок тока, в которых ток равен  $\pi \cdot 10^{-5}$ ,  $2\pi \cdot 10^{-5}$ , ...,  $20\pi \cdot 10^{-5}$  А. Как видно из рис. 4, около половины тока уходит в ионосферный круг радиусом около  $r = 40$  км. При больших значениях  $r_0$  радиус  $r$  круга втекания тока в ионосферу становится примерно равным радиусу  $r_0$ , как видно из рис. 1 и 2. Можно сказать, что при малых значениях  $r_0$  радиус  $r$  области этого дополнительного тока равен  $r_0$  только около земли, а с подъемом к ионосфере радиус  $r$  области, занятой этим током, увеличивается примерно до 40 км. Поэтому в выражение (10) войдет дополнительный уменьшающий множитель, равный  $r_0/40$ . Отметим, что в этой задаче максимум ионосферного электрического поля, равный 3.2 В/м, достигается при  $r = 40$  км. При вдвое большем радиусе приземного изолятора ( $r_0 = 20$  км) ионосферный круг с максимальной напряженностью электрического поля расширяется незначительно, до 41 км, а величина самого поля возрастает до 14 В/м, т.е. примерно в четыре раза, соответственно возрастанию тока силой  $\pi r_0^2 j_0$ , исключенного этим изолятором из ГЭЦ.

Как видим, возмущение напряженности ионосферного электрического поля не превосходит 0.2 мкВ/м, если справедлива гипотеза о существенном уменьшении проводимости воздуха за счет радона. Конкретное значение может в несколько раз возрасти при увеличении области эманации радона и в несколько раз уменьшиться, если рассмотреть реальную, а не полную ионизацию в приземном слое воздуха. Такие значения ионосферного поля на порядок больше, чем при рассмотренном выше традиционном представлении об увеличении проводимости воздуха, но все же на три-четыре порядка меньше, чем поля, обычно существующие в ионосфере, и те поля, которые некоторые исследователи считают необходимыми для формирования ионосферных предвестников землетрясений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы не видим возможности объяснить изменения ионосферного электриче-

ского поля на несколько мВ/м, трактуемые как один из основных механизмов формирования ионосферных предвестников землетрясений, изменением атмосферной проводимости воздуха за счет выбросов радона. Даже при экстремальной эманации радона возмущения ионосферного электрического поля за счет увеличения или уменьшения атмосферной проводимости в приземном слое получаются на три-четыре порядка меньшими, чем необходимо для формирования ионосферных возмущений электронной концентрации, наблюдаемых накануне сильных землетрясений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-00006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Адамсон С.О. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 531; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>
2. Pulinets S., Ouzounov D., Karelin A., Boyarchuk K. Earthquake Precursors in the Atmosphere and Ionosphere. New Concepts. Dordrecht: Springer Nature, 2022.
3. Xu T., Hu Y., Wu J. et al. // Adv. Space Res. 2011. V. 47. № 6. P. 1001; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2010.11.006>
4. Klimenko M.V., Klimenko V.V., Zakharenkova I.E. et al. // Adv. Space Res. 2011. V. 48. № 3. P. 488; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2011.03.040>
5. Harrison R.G., Aplin K.L., Rycroft M.J. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2010. V. 72. № 5–6. P. 376; <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2009.12.004>
6. Denisenko V.V., Rycroft M.J., Harrison R.G. // Surv. Geophys. 2019. V. 40. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10712-018-9499-6>
7. Денисенко В.В. // Матер. Шестой Всеросс. конф. "Глобальная электрическая цепь". Ярославль: Филигрань, 2023. С. 48.
8. Molchanov O., Hayakawa M. Seismo-electromagnetics and related phenomena: history and latest results. Tokyo: TERRAPUB, 2008.
9. Чэнсюнь Ю., Чжицзянь Л. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 28; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100041>
10. Ларин И.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 371; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050089>
11. Брюнелли Б.Е., Намгаладзе А.А. Физика ионосферы. М.: Наука, 1988.
12. Nesterov S., Denisenko V., Boudjada M.Y., Lammer H. // Proc. 5th Int. Conf. Trigger Effects in Geosystems. Springer, Cham: 2019. P. 559; [https://doi.org/10.1007/978-3-030-31970-0\\_59](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31970-0_59)

13. The Earth's Electrical Environment. Washington, DC: The National Academies Press, 1986; <https://doi.org/10.17226/898>
14. Golubenko K., Rozanov E., Mironova I., Karagodin A., Usoskin I. // Geophys. Res. Lett. 2020. V. 47. № 12. e2020GL088619; <https://doi.org/10.1029/2020GL088619>
15. Клименко В.В., Денисенко В.В., Клименко М.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 84; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100077>
16. Денисенко В.В., Помозов Е.В. // Вычислит. технологии. 2010. Т. 15. № 5. С. 34.
17. Мареев Е.А. // УФН. 2010. Т. 180. № 5. С. 527; <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201005h.0527>
18. Denisenko V.V., Rozanov E.V., Belyuchenko K.V. et al. // Proc. VIII Int. Conf. "Atmosphere, Ionosphere, Safety (AIS-2023)". Kaliningrad, 2023. P. 117.
19. Schraner M., Rozanov E., Schnadt Poberaj C. et al. // Atmosph. Chem. Phys. 2008. V. 8. № 19. P. 5957; <https://doi.org/10.5194/acp-8-5957-2008>

## THE IONOSPHERIC ELECTRIC FIELD PERTURBATION WITH AN INCREASE IN RADON EMANATION

V. V. Denisenko<sup>1</sup>, E. V. Rozanov<sup>2</sup>, K. V. Belyuchenko<sup>3</sup>,  
F. S. Bessarab<sup>3</sup>, K. S. Golubenko<sup>4</sup>, M. V. Klimenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Computational Modelling SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

<sup>2</sup>*Sankt-Petersburg State University, St Petersburg, Russia*

<sup>3</sup>*West Department of Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave  
Propagation RAS, Kaliningrad, Russia*

<sup>4</sup>*Oulu University, Oulu, Finland*

\*E-mail: denisen@icm.krasn.ru

Due to the increase in radon emanation, the conductivity in the surface layer of air increases, which causes variations in the electric fields in the low atmosphere and according to some hypotheses in the ionosphere. There are known proposals on the possibility of using such ionospheric disturbances as precursors of earthquakes. We simulate the ionospheric electric fields in the framework of a quasi-stationary model of the conductor consisting of the atmosphere including the ionosphere. The consequences of the paradoxical point of view about a decrease in the conductivity of surface air with an increase in radon content are also considered. Even with extreme radon emanation, disturbances of the ionospheric electric field are obtained three to four orders of magnitude smaller than the supposed precursors of earthquakes.

*Keywords:* atmosphere, ionosphere, radon emanations, conductivity, electric field, mathematical simulation.

### REFERENCES

1. Golubkov G.V., Adamson S.O. et al. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. № 3. P. 508.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>
2. Pulinets S., Ouzounov D., Karelin A., Boyarchuk K. *Earthquake Precursors in the Atmosphere and Ionosphere*. New Concepts. Dordrecht: Springer Nature, 2022.
3. Xu T., Hu Y., Wu J. et al. // *Adv. Space Res.* 2011. V. 47. № 6. P. 1001;  
<https://doi.org/10.1016/j.asr.2010.11.006>
4. Klimenko M.V., Klimenko V.V., Zakharenkova I.E. et al. // *Adv. Space Res.* 2011. V. 48. № 3. P. 488;  
<https://doi.org/10.1016/j.asr.2011.03.040>
5. Harrison R.G., Aplin K.L., Rycroft M.J. // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2010. V. 72. № 5–6. P. 376;  
<https://doi.org/10.1016/j.jastp.2009.12.004>
6. Denisenko V.V., Rycroft M.J., Harrison R.G. // *Surv. Geophys.* 2019. V. 40. № 1. P. 1;  
<https://doi.org/10.1007/s10712-018-9499-6>
7. Denisenko V.V. *Proc. VI Russ. Conf. Glob. Electr. Circ., Yaroslavl*, 2023. P. 48.
8. Molchanov O., Hayakawa M. *Seismo-electromagnetics and related phenomena: history and latest results*. Tokyo: TERRAPUB, 2008.
9. Chengxun Y., Zhijian L. et al. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. № 5. P. 955.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050189>
10. Larin I.K. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. № 3. P. 492.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030083>
11. Brunelli B.E., Namgaladze A.A. *Physics of the ionosphere*. M.: Nauka, 1988.
12. Nesterov S., Denisenko V., Boudjada M.Y., Lammer H. // *Proc. 5th Int. Conf. Trigger Effects in Geosystems*. Springer, Cham: 2019. P. 559;  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-31970-0\\_59](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31970-0_59)
13. *The Earth's Electrical Environment*. Washington, DC: The National Academies Press, 1986;  
<https://doi.org/10.17226/898>
14. Golubenko K., Rozanov E., Mironova I., Karagodin A., Usoskin I. // *Geophys. Res. Lett.* 2020. V. 47. № 12. e2020GL088619;  
<https://doi.org/10.1029/2020GL088619>
15. Klimenko V.V., Denisenko V.V., Klimenko M.V. // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. № 5. P. 1008.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050219>
16. Denisenko V.V., Pomozev E.V. // *J. Comp. Tech.* 2010. V. 15. P. 34.
17. Mareev E.A. // *Phys. Usp.* 2010. V. 53. P. 504.  
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201005h.0527>
18. Denisenko V.V., Rozanov E.V., Belyuchenko K.V. et al. // *Proc. VIII Int. Conf. "Atmosphere, Ionosphere, Safety (AIS-2023)"*. Kaliningrad, 2023. P. 117.
19. Schraner M., Rozanov E., Schnadt Poberaj C. et al. // *Atmosph. Chem. Phys.* 2008. V. 8. № 19. P. 5957;  
<https://doi.org/10.5194/acp-8-5957-2008>

УДК 551.594

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗМУЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВО ВРЕМЯ ГЕОМАГНИТНОЙ БУРИ 17 МАРТА 2015 ГОДА

© 2024 г. С. С. Замай<sup>1</sup>, В. В. Денисенко<sup>2\*</sup>, М. В. Клименко<sup>3</sup>,  
В. В. Клименко<sup>3</sup>, С. В. Анисимов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук,  
Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения  
радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

<sup>4</sup>Геофизическая обсерватория “Борок” – филиал Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта  
Российской академии наук, Ярославская обл., пос. Борок, Россия

\*E-mail: denisen@icm.krasn.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023

После доработки 15.11.2023

Принята к публикации 20.11.2023

Из данных наблюдений следует, что во время геомагнитных бурь происходят изменения электрического поля в атмосфере. В представленной работе мы в рамках квазистационарной модели проводника, состоящего из атмосферы и ионосферы, рассчитываем ионосферные электрические поля в период главной фазы геомагнитной бури 17 марта 2015 г. При этом для описания магнитосферного источника электрического поля используются спутниковые данные о глобальном распределении токов между магнитосферой и ионосферой. Изменение электрического потенциала в ионосфере приводит к изменению электрического поля во всей атмосфере, включая ее приземный слой. Важно, что в период геомагнитной бури обсерватория, в которой измеряется атмосферное электрическое поле, существенно меняет свое положение относительно направления на Солнце. Это приводит к значительным изменениям ионосферной проводимости над обсерваторией, которые влияют как на ионосферное электрическое поле, так и на атмосферную часть глобальной электрической цепи. Из этого следует, что при оценке влияния геомагнитной бури на атмосферное электрическое поле в конкретной обсерватории необходимо учитывать местное время при сопоставлении данных измерений с индексами геомагнитной активности. Для бури 17–18 марта 2015 г. нами получено, что учет вариаций ионосферного электрического поля при расчете атмосферного электрического поля позволяет воспроизвести наблюдаемые в Геофизической обсерватории “Борок” возмущения электрического поля “хорошей” погоды. На основе результатов моделирования показано, что во время экстремально сильных магнитных бурь в некоторых местах на Земле формируются вариации того же масштаба, что и само поле “хорошей” погоды.

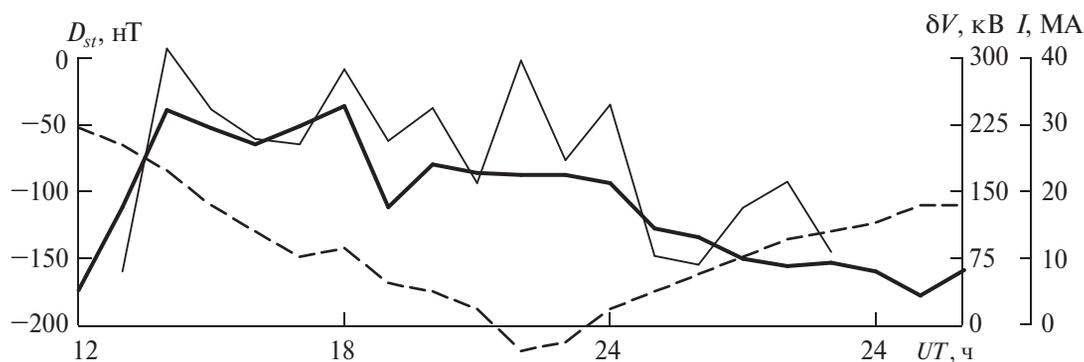
**Ключевые слова:** атмосфера, ионосфера, магнитная буря, проводимость, электрическое поле, математическое моделирование.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24060094

### ВВЕДЕНИЕ

Атмосферно-ионосферные взаимодействия, включая электродинамические, служат существенным звеном в понимании процессов, происходящих как в нижней, так и в верхней атмосфере [1]. Это взаимодействие происходит за счет динамических процессов посредством распространения различных волн в атмосфере, а также

за счет электрических связей в глобальной электрической цепи (ГЭЦ). Показано, что тайфуны, циклоны, ураганы, землетрясения, цунами и стратосферные потепления значительным образом изменяют ионосферные параметры [2–6]. Также существует влияние процессов, происходящих в верхней атмосфере, на нижележащие слои атмосферы. В значительной степени это влияние



**Рис. 1.** Временной ход индекса  $D_{st}$  (штриховая линия), суммарного тока  $I$  между магнитосферой и ионосферой (жирная линия) и полученной в модельных расчетах разности потенциалов  $\delta V$  в северной полярной шапке (тонкая линия) во время геомагнитной бури 17–18 марта 2015 г.

усиливается в периоды различных явлений космической погоды, таких как солнечные вспышки, протонные события, геомагнитные бури, и т.д. Одним из наименее изученных вопросов является вопрос о влиянии космической погоды на атмосферную часть глобальной электрической цепи.

На основе анализа данных наблюдений вариаций напряженности электрического поля приземной атмосферы показано, что наибольшее воздействие космическая погода оказывает на атмосферное электрическое поле в авроральных и полярных широтах во время геомагнитных возмущений [7–10]. Эффекты сильных магнитных бурь наблюдались в вариациях напряженности электрического поля приземной атмосферы в средних широтах [11, 12]. В статье [13] представлены наблюдаемые в среднеширотной Геофизической обсерватории “Борок” изменения электрического поля хорошей погоды во время геомагнитных бурь. Одним из физических механизмов такой связи может быть изменение ионосферного электрического потенциала над обсерваторией, которое приводит к изменению тока между ионосферой и земной поверхностью и, следовательно, электрического поля в атмосферном пограничном слое. Электрическое состояние последнего в невозмущенных условиях формируется метеорологическими процессами, ионизацией радиоактивными газами и космическими лучами, турбулентным переносом объемных зарядов и локальными неоднородностями электрической проводимости [14].

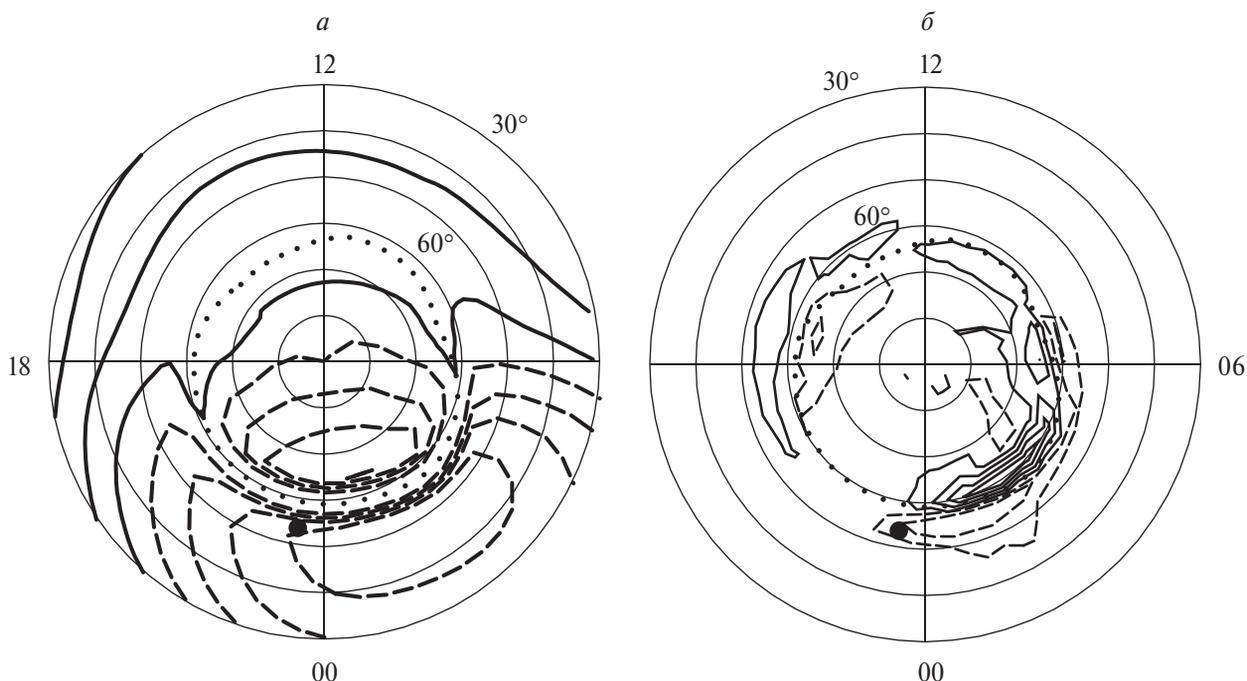
Существует два основных источника электрического поля в ионосфере: 1) ионосферное динамо, генерируемое термосферным ветром в токопроводящем слое [15]; 2) магнитосферная кон-

векция [16]. В целом наибольшие изменения электрический потенциал в ионосфере испытывает в периоды геомагнитных бурь [17]. Временной ход бури принято характеризовать индексом  $D_{st}$  [18, 19]. В настоящей статье представлены результаты исследований влияния изменений ионосферного потенциала на атмосферную часть ГЭЦ во время геомагнитной бури 17 марта 2015 г. Индекс геомагнитной активности  $D_{st}$  для этого события показан на рис. 1.

Для описания источника магнитосферной конвекции в модельных расчетах используются спутниковые данные глобальных распределений токов между магнитосферой и ионосферой [20], которые называются продольными, поскольку текут вдоль магнитных силовых линий. На основе этих данных в рамках двумерной квазистационарной модели ионосферного проводника [21] получены распределения потенциала в ионосфере. Для определения атмосферных токов и электрических полей используется одномерная модель атмосферного проводника. Поскольку рассматриваются крупномасштабные явления, то напряженность электрического поля у поверхности земли получается путем деления напряжения между землей и ионосферой на толщину однородного атмосферного проводника, которая при используемой модели атмосферной проводимости над сушей составляет около 2 км.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОНОСФЕРЫ

Проводимость в ионосфере является тензором, компонентами которого являются проводимости Педерсена ( $\sigma_p$ ), Холла ( $\sigma_H$ ) и продольная ( $\sigma_{||}$ ). Проводимость в направлении магнитного поля,



**Рис. 2.** *а* – Интегральная проводимость Педерсена  $\Sigma_p$ , модель для 20 UT 17.03.2015 в координатах местное магнитное время – геомагнитная широта. Линии уровня с шагом 1/3 в логарифмическом масштабе. Штриховые линии: 0.46, 1.0, 2.2, 4.6 См (последнее значение соответствует штриховой линии, ближайшей к первой сплошной); сплошные линии: 10, 22, 46 См. *б* – Плотность продольного тока в момент времени 20 UT 17.03.2015 в координатах местное магнитное время – геомагнитная широта. Шаг между изолиниями –  $0.6 \text{ мкА/м}^2$ , построены линии, соответствующие плотностям тока  $\pm 0.3, \pm 0.9, 1.5, 2.1 \text{ мкА/м}^2$ . Штриховыми линиями показаны отрицательные значения токов (ток, вытекающий из ионосферы в магнитосферу). Граница северной полярной шапки показана точечной линией, положение обсерватории “Борок” отмечено черным кружком (геомагнитные координаты –  $124^\circ$  в.д.,  $54^\circ$  с.ш.).

$\sigma_{||}$ , больше остальных на несколько порядков. Из этого следует, что продольная компонента напряженности электрического поля мала, поэтому ею можно пренебречь. Это приводит к тому, что магнитные силовые линии на ионосферных высотах являются эквипотенциальными. При этом заряды могут свободно перемещаться вдоль них. Поэтому закон сохранения заряда выполняется только для всей силовой линии, уравнение для электрического потенциала  $V$  получается интегрированием уравнения сохранения заряда вдоль силовой линии. Получаем двумерное уравнение, которое после отображения на удобную для решения плоскость с декартовыми координатами  $x, y$  принимает вид:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left( \Sigma_{xx} \frac{\partial V}{\partial x} + \Sigma_{xy} \frac{\partial V}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \Sigma_{yx} \frac{\partial V}{\partial x} + \Sigma_{yy} \frac{\partial V}{\partial y} \right) = Q, \quad (1)$$

где компоненты тензора интегральной проводимости получаются интегрированием  $\sigma_p, \sigma_H$  с не-

которыми геометрическими множителями. Для дипольного магнитного поля  $\Sigma_{xx} = \Sigma_{yy} = \Sigma_p, \Sigma_{xy} = \Sigma_{yx} = \Sigma_H$ , где  $\Sigma_p, \Sigma_H$  – интегралы  $\sigma_p, \sigma_H$  вдоль магнитной силовой линии [20]. Каждая такая линия идентифицируется координатами  $x, y$ . В качестве  $x$  используем геомагнитную долготу, поэтому по  $x$  возникает условие периодичности.

Пространственные распределения проводимостей Педерсена и Холла строились на основе эмпирических моделей IRI2020 [22], IGRF13 [23] и MSIS [24]. Эти модели не дают аврорального увеличения проводимости, которое мы добавляем уже к интегральным проводимостям  $\Sigma_p, \Sigma_H$ , используя модель [25]. При этом максимум повышения проводимости по широте задавался на границах полярных шапок. Пример получившегося распределения  $\Sigma_p$  для 20 UT приведен на рис. 2.

Правая часть, т.е.  $Q$ , в уравнении (1) является источником тока с точки зрения двумерной ионосферы. Это может быть дивергенция стороннего тока или токи сверху – между магнитосферой и

ионосферой, или снизу — между атмосферой и ионосферой. Последние пренебрежимо малы. Динамо электрическое поле в расчетах не учитывается. Распределение продольных токов Биркеланда между магнитосферой и ионосферой для магнитной бури 17–18 марта 2015 г. задается согласно данным наблюдений магнитометров спутниковой системы IRIDIUM проекта AMPERE (The Active Magnetosphere and Planetary Electrodynamics Response Experiment) [20]. В рамках проекта AMPERE задействовано более 70 низкоорбитальных спутников (высота орбит — 780 км) с наклоном орбит, составляющим  $86^\circ$ , которые равномерно распределены между шестью одинаково расположенными орбитальными плоскостями. Это позволяет получать информацию о радиальной плотности тока, вычисленной в скорректированной геомагнитной системе координат. Спутниковая группировка AMPERE обеспечивает глобальные наблюдения продольных токов первой, второй и третьей зон над северными и южными высокоширотными регионами в интервале широт от полюсов до  $50^\circ$  широты. В качестве примера на рис. 2 приведено распределение продольных токов для момента 20 UT 17 марта 2015 г. в северном полушарии. Показанная плотность тока равна току в магнитной трубке, деленному на площадь ее горизонтального сечения (т.е. это вертикальная компонента плотности тока) на высоте измерения  $h = 780$  км. Положительным считаем направление тока из магнитосферы в ионосферу, поскольку такой ток приводит к появлению в ионосфере положительных зарядов. Шаг между изолиниями —  $0.6$  мкА/м<sup>2</sup>, построены линии, соответствующие плотностям тока  $\pm 0.3, \pm 0.9, 1.5, 2.1$  мкА/м<sup>2</sup>.

Существенное усложнение задачи по сравнению с моделями из работ [21, 26] связано с отличием областей полярных шапок от остальной части ионосферы. В последней каждая магнитная силовая линия начинается в южном полушарии и заканчивается в северном. Тем самым за счет высокой продольной проводимости обеспечивается идеальная электрическая связь между северной и южной частями ионосферы. Поэтому уравнения (1) для этих частей суммируются. А из полярных шапок магнитные силовые линии уходят далеко в хвост магнитосферы и остаются независимыми. Это разделение мы приближенно моделируем наличием границы между областями замк-

нутых и разомкнутых силовых линий. В соответствии с работой [27] мы проводим эти границы на основании распределений продольных токов, как границы между зонами 1 и 2. Пример такой границы показан на рис. 2 точечной кривой. Положения этой границы северной полярной шапки несколько различны на двух фрагментах рис. 2. Ее точки находятся на тех же силовых линиях, но на разных высотах: проводимости отнесены к высоте максимальной ионосферной проводимости — 120 км, а продольные токи измерены над ионосферой на высоте 780 км.

В результате получаем задачу для уравнения (1) в трехлистной области. Первый лист есть отображение основной части ионосферы. Его граница  $y = 0$  соответствует самым нижним магнитным силовым линиям, которые мы рассматриваем как еще принадлежащие ионосфере. Их вершины полагаем лежащими на высоте 90 км на геомагнитном экваторе, который определяем как линию с горизонтальным магнитным полем. Ее на высоте 90 км, как и вектор магнитной индукции в произвольной точке пространства, мы находим с помощью эмпирической модели геомагнитного поля IGRF.

Вторая граница,  $y = y_a(x)$ , изображает на плоскости  $x, y$  границы с полярными шапками. Сопряженные точки, т.е. концы магнитной силовой линии в двух полушариях, мы можем найти с помощью модели геомагнитного поля IGRF. Но тогда определенные по продольным токам границы полярных шапок не будут сопряженными. Это объясняется тем, что в модели IGRF нет магнитосферного поля, которое принципиально изменяет форму магнитных силовых линий, уходящих из высокоширотных точек ионосферы. Мы устраняем это противоречие, изменяя высокоширотную часть полученной из IGRF сопряженности. Для этого южные сопряженные точки сдвигаем по широте не более чем на  $2\text{--}3^\circ$ . В магнитных широтах  $\lambda_m < 30^\circ$  этой коррекции не делаем, поскольку там вклад магнитосферного поля пренебрежимо мал.

После этого два листа, изображающие полярные шапки, имеют одну общую границу  $y = y_a(x)$  и границы  $y = \infty$ , изображающие полюсы. На границе  $y = y_a(x)$  стыкуются все три листа. Из закона Фарадея и закона сохранения заряда получаются два условия: потенциал непрерывен, сумма токов на эту границу с трех листов равна нулю. Такая

краевая задача детально сформулирована и исследована в статье [28]. Доказано существование и единственность решения при дополнительно фиксированном среднем значении потенциала, который по сути определен с точностью до аддитивной константы. Мы налагаем условие равенства нулю среднего значения на экваторе. Задача решается численно. Наш многосеточный вариационно-разностный метод, основанный на предварительной симметризации оператора краевой задачи, детально описан в монографии [29].

### ЗАДАЧА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АТМОСФЕРЫ

Тензор проводимости в атмосфере в интервале высот от поверхности земли до 50 км является скаляром. Мы использовали эмпирическую модель высотного распределения тензора проводимости атмосферы, описанную в работе [21]<sup>1</sup>.

Поскольку мы рассматриваем только крупномасштабные явления, для определения атмосферных токов и электрических полей возможно использование одномерной модели атмосферного проводника, описанной в работе [21]. В рамках этой модели напряженность электрического поля у поверхности земли получается простым делением напряжения между поверхностью земли и ионосферой на толщину  $H$  однородного атмосферного проводника, которая при используемой модели атмосферной проводимости составляет примерно 2 км над низменной сушей и примерно 2.8 км над океаном. Заметим, что при экспоненциальном росте проводимости с высотой параметр  $H$  имел бы то же значение, что и в показателе экспоненты  $\exp(h/H)$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 3 приведено полученное в наших расчетах распределение ионосферного электрического потенциала в северном полушарии на высоте 120 км. Выбран момент времени 20 UT, когда модельное электрическое поле в поселке Борок максимально по модулю за время бури. При этом в ионосфере над обсерваторией потенциал  $V = -68$  кВ. Значения потенциала в показанной на этом рисунке северной части ионосферы изменяются от  $-162$  до  $+171$  кВ.

<sup>1</sup> Следует отметить, что в этой статье имеется опечатка: в приведенных под рис. 4 формулах, определяющих высотный ход проводимости, параметр  $s_0$  должен быть положительным.

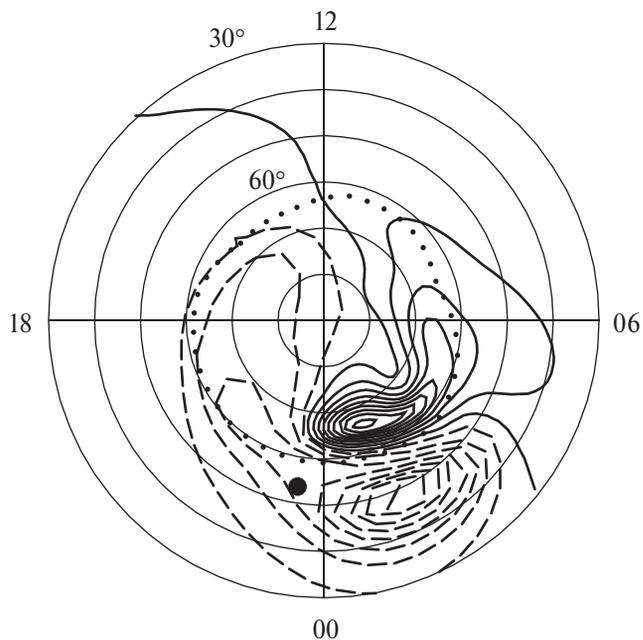
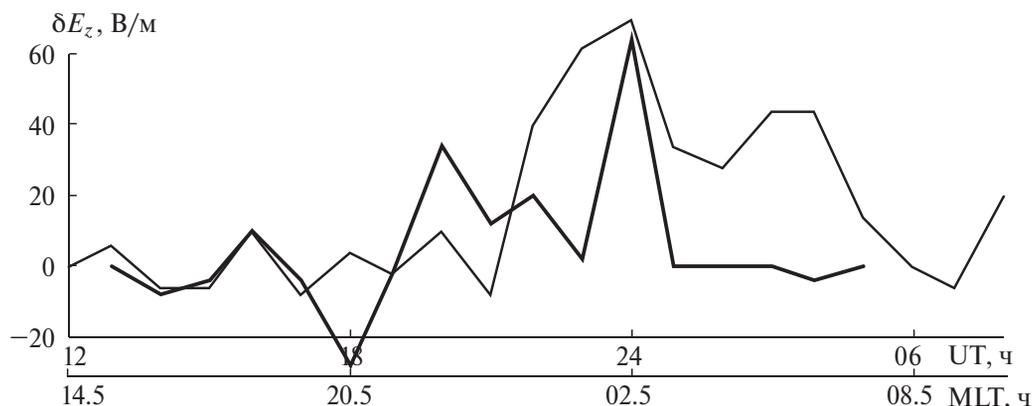


Рис. 3. Распределение ионосферного электрического потенциала в северном полушарии в момент времени 20 UT в координатах местное магнитное время – геомагнитная широта. Изолинии потенциала построены с шагом между изолиниями в 20 кВ, штриховые линии – это изолинии с отрицательными значениями электрического потенциала. Значения потенциала в показанной северной части ионосферы изменяются от  $-162$  до  $+171$  кВ. Точечной линией проведена граница северной полярной шапки. Черным кружком отмечено положение обсерватории “Борок”.

Напомним, что задача для ионосферного потенциала  $V$  решается при фиксированном нулевом среднем по геомагнитному экватору. При нулевых продольных токах получается нулевой потенциал во всей ионосфере. То есть распределение  $V$ , полученное нами в ионосфере при заданном распределении продольных токов и продолженное в атмосферу при нулевом потенциале на поверхности Земли, есть возмущение по отношению к потенциалу электрического поля хорошей погоды.

Разность потенциалов через полярную шапку, получившаяся в результатах в каждом рассчитанном пространственном распределении электрического потенциала в ионосфере в течение всего рассмотренного интервала времени, показана на рис. 1. Из этого рисунка видно возрастание как разности потенциалов через полярную шапку, так и полного продольного тока с падением индекса  $D_{st}$ , характеризующего интенсивность магнитной бури.

Поскольку напряженность электрического поля у поверхности земли получается путем де-



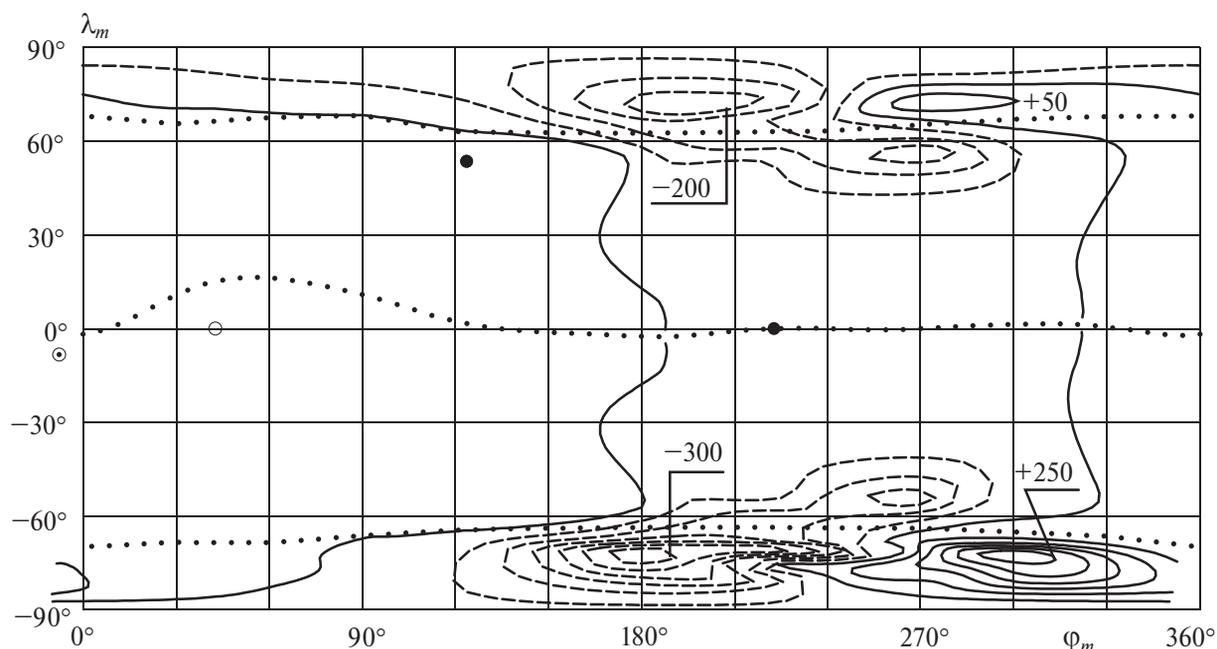
**Рис. 4.** Временной ход вариации напряженности приземного электрического поля  $\delta E_z$ , измеренной в обсерватории “Борок” [13], с положительным сдвигом на 68 В/м (тонкая линия). Модельный вклад магнитной бури показан жирной линией; MLT — местное магнитное время в поселке “Борок”.

ления напряжения между землей и ионосферой на толщину однородного атмосферного проводника  $H = 2$  км, временной ход значений ионосферного электрического потенциала над обсерваторией “Борок” преобразуется во временной ход возмущения напряженности приземного электрического поля,  $\delta E_z$ , представленной на рис. 4. При этом +1 В/м в приземном поле соответствует –2 кВ в ионосферном потенциале. Напомним, что измерение приземного электрического поля в статье [30] предлагалось использовать для определения распределения ионосферного потенциала при всей сложности реализации такого подхода. На этом же рис. 4 тонкой линией показаны результаты измерения в обсерватории “Борок”. Эта кривая сдвинута на 68 В/м вверх, чтобы среднее значение электрического потенциала в ионосфере от момента начала магнитной бури до 21 UT, когда эффекты магнитной бури еще не видны, стало нулевым. Это значение и определяет выбор уровня, относительно которого рассчитывается возмущение.

Из рис. 4 видно количественное совпадение результатов моделирования с экспериментальными данными в период главной фазы геомагнитной бури. Следует отметить, что резкое возрастание вклада бури в атмосферное электрическое поле началось, согласно результатам нашей модели, несколько позже, чем в данных наблюдений. Продолжительность возмущения в модельных расчетах значительно меньше, чем в экспериментальных данных. Буря дает вклад в поле “хорошей” погоды в основном в ночное время. Рассматриваемый механизм не может объяснить существенного изменения поля в дневные часы, поскольку

проводимость дневной ионосферы в десятки раз превышает ночные значения, и поэтому ионосферный потенциал в дневной ионосфере меньше. А согласно экспериментальным данным днем возмущение  $E_z$  максимально. При этом остается без ответа нетривиальный вопрос об уровне отсчета. Мы воспользовались этой неопределенностью, сдвинув фрагмент 18, рис. 4 из работы [13] вверх на +68 В/м. Дело в том, что  $E_z$  изменяется и в те периоды времени, когда магнитные бури отсутствуют. Так, в марте измерения в Томске показывают в среднем суточном ходе изменения  $E_z$  от 250 до 450 В/м [31], а над океаном — от 120 до 160 В/м [32]. Максимум электрических полей в обоих случаях достигается около 14 UT. Показания различаются примерно вдвое, по-видимому, из-за понижения проводимости воздуха над сушей в связи с наличием пыли. По этой же причине  $E_z$  является достаточно нестабильным параметром. Было бы предпочтительнее измерять не поле, а ток “хорошей” погоды, который определяется сопротивлением атмосферного столба от поверхности Земли до ионосферы. Последний интегральный параметр существенно меньше подвержен воздействию флуктуаций проводимости в приземном слое воздуха, которая, например, понижается из-за пыли и повышается при эманации радона. При изучении атмосферно-ионосферных электрических связей также важно знать величину тока “хорошей” погоды [21]. По-видимому, это является общим свойством ГЭЦ [33]. Заметим, что имеется и обратное влияние тропосферных процессов на ионосферу [34].

На рис. 5 показано полученное глобальное пространственное распределение ионосферного



**Рис. 5.** Глобальное пространственное распределение ионосферного потенциала в геомагнитных координатах (долгота—широта), полученное в модельных расчетах для момента времени 14 UT. Изолинии потенциала построены с шагом 50 кВ. Штриховыми линиями показаны изолинии с отрицательными значениями потенциала. В северной полярной шапке потенциал изменяется от  $-244$  до  $+72$  кВ, в южной — от  $-340$  до  $+280$  кВ. Кружками на геомагнитной широте  $0^\circ$  показаны местный полдень (светлый кружок) и местная полночь (темный кружок). Также кружком в северном полушарии отмечено положение обсерватории “Борок”. Точечными линиями показаны геомагнитный экватор и границы полярных шапок.

электрического потенциала в момент времени 14 UT, когда полный продольный ток в соответствии с рис. 1 максимален за время бури. В северной полярной шапке потенциал изменяется от  $-244$  до  $+72$  кВ. В южной полярной шапке потенциал изменяется в диапазоне  $-340 \div +280$  кВ, что соответствует вариациям приземного поля в интервале  $-170 \div +140$  В/м над сушей или в интервале  $-120 \div +100$  В/м над морем, т.е. вариации имеют тот же масштаб, что и само поле “хорошей” погоды. При этом в обсерватории “Борок” модельное возмущение атмосферного электрического поля составило всего  $-8$  В/м.

Важно, что в период геомагнитной бури обсерватории, в которых измеряется атмосферное электрическое поле, существенно меняют свое положение относительно направления на Солнце. Это приводит к смене участка ионосферы над обсерваторией, что влияет как на локальное значение ионосферного электрического потенциала, так и на наблюдаемую атмосферную часть глобальной электрической цепи. Из этого следует, что при оценке влияния геомагнитной бури на атмосферное электрическое поле в конкретной

обсерватории необходимо учитывать местное время при сопоставлении данных измерений с индексами геомагнитной активности. Это невозможно учесть при непосредственном сопоставлении данных измерений в одной точке на поверхности Земли с индексами геомагнитной активности. Необходимо сначала построить глобальное распределение электрического поля в приземном слое воздуха. Уже из этой картины следует выделить движущуюся за счет вращения Земли точку-обсерваторию. При этом неизбежно смешиваются пространственные и временные вариации, что характерно для спутниковых измерений. Обсерватория выступает тоже как вращающаяся по кругу точка измерений. Отчасти это можно было бы преодолеть за счет данных нескольких обсерваторий. Дополнительным ограничением является возможность использования только измерений при хорошей погоде, поскольку облака, особенно грозовые, изменяют приземное поле во много раз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассчитанное в модели изменение ионосферного потенциала во время магнитной бури позволило частично объяснить изменения атмосферного электрического поля, наблюдаемые в обсерватории “Борок”. Рассмотренный механизм изменения ионосферного потенциала во время сильной магнитной бури в марте 2015 г. вызывает вариации электрического поля “хорошей” погоды до  $\pm 150$  В/м над сушей и до  $\pm 100$  В/м над морем, т.е. того же масштаба, что и само поле “хорошей” погоды. Поэтому вклад ионосферного потенциала должен учитываться наряду с другими физическими процессами, определяющими вариации атмосферного электрического поля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00208.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Volland H. Atmospheric electrodynamics. Heidelberg: Springer, 1984.
- Шалимов С.Л., Рожной А.А., Соловьева М.С., Ольшеванская Е.В. // Физика Земли. 2019. № 1. С. 199; <https://doi.org/10.31857/S0002-333720191199-213>
- Карпов И.В., Борчевкина О.П., Васильев П.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040081>
- Лебле С.Б., Смирнова Е.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 68; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040123>
- Клименко М.В., Ратовский К.Г., Клименко В.В., и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 85; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21100083>
- Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 531; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>
- Olson D.E. // Pure Appl. Geophys. 1971. V. 84. P. 118.
- Апсен А.Г., Канониди Х.Д., Чернышева С.П., Четаев Д.Н., Шефтель В.М. Магнитосферные эффекты в атмосферном электричестве. М.: Наука, 1988.
- Frank-Kamenetsky A.V., Troshichev O.A., Burns G.B., Papitashvili V.O. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 179; <https://doi.org/10.1029/2000JA900058>
- Никифорова Н.Н., Клейменова Н.Г., Козырева О.В., Кубицки М., Михновски С. // Геомагнетизм и аэронаука. 2003. Т. 42. № 1. С. 32.
- Клейменова Н.Г., Козырева О.В., Михновски С., Кубицки М. // Геомагнетизм и аэронаука. 2008. Т. 48. № 5. С. 650.
- Смирнов С.Э., Михайлова Г.А., Капустина О.В. // Геомагнетизм и аэронаука. 2013. Т. 53. № 4. С. 532; <https://doi.org/10.7868/S0016794013040147>
- Анисимов С.В., Шихова Н.М., Клейменова Н.Г. // Геомагнетизм и аэронаука. 2021. Т. 61. № 2. С. 172; <https://doi.org/10.31857/S0016794021020024>
- Анисимов С.В., Афиногенов К.В., Галиченко С.В. и др. // Физика атмосферы и океана. 2023. Т. 59. № 5. С. 595; <https://doi.org/10.31857/S0002351523050024>
- Richmond A.D. // J. Geomagn. Geoelectr. 1979. V. 31. P. 287.
- Axford W.I. // Rev. Geophys. 1969. V. 7. № 1,2. P. 421; <https://doi.org/10.1029/RG007i001p00421>
- Pudovkin M.I. // Space Sci. Rev. 1974. V. 16. P. 727.
- Gonzalez W.D., Joselyn J. A., Kamide Y., et al. // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. № A4. P. 5771; <https://doi.org/10.1029/93JA02867>
- Ратовский К.Г., Клименко М.В., Ясюкевич Ю.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100106>
- Milan S.E., Carter J.A., Korth H. et al. // J. Geophys. Res. Space Phys. 2015. V. 120. P. 10415; <https://doi.org/10.1002/2015JA021680>
- Denisenko V.V., Rycroft M.J., Harrison R.G. // Surv. Geophys. 2019. V. 40. № 1. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10712-018-9499-6>
- Bilitza D., Altadill D., Truhlik V. et al. // Space Weather. 2017. V. 15. P. 418; <https://doi.org/10.1002/2016SW001593>
- Alken P., Thébaud E., Beggan C.D. et al. // Earth Planets Space. 2021. V. 73. P. 49; <https://doi.org/10.1186/s40623-020-01288-x>
- Emmert J. T., Drob D. P., Picone J. M., et al. // Earth Space Sci. 2021. V. 8. P. e2020EA001321; <https://doi.org/10.1029/2020EA001321>
- Weimer D.R. // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. № 1. P. 185.
- Denisenko V.V., Zamay S.S. // Planet. Space Sci. 1992. V. 40. № 7. P. 941.
- Burrell A.G., Chisham G., Milan S.E. et al. // Ann. Geophys. 2020. V. 38. P. 481; <https://doi.org/10.5194/angeo-38-481-2020>
- Денисенко В.В. // Сиб. мат. журн. 2002. Т. 43. № 6. С. 1304.
- Денисенко В.В. Энергетические методы для эллиптических уравнений с несимметричными коэффициентами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1995.
- Лунюшкин С.Б. // Исслед. по геомагнетизму, аэронауки и физике Солнца. 1988. № 81. С. 181.
- Pustovalov K., Nagorskiy P., Oglezneva M., Smirnov S. // Atmosphere. 2022. V. 13. P. 614; <https://doi.org/10.3390/atmos13040614>
- Harrison R.G. // Surv. Geophys. 2013. V. 34. P. 209; <https://doi.org/10.1007/s10712-012-9210-2A>
- Марева Е.А. // УФН. 2010. Т. 180. № 5. С. 527; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201005h.0527>
- Голубков Г.В., Адамсон С.О. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 531; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>

# MATHEMATICAL SIMULATION OF THE ATMOSPHERIC ELECTRIC FIELD DISTURBANCE DURING GEOMAGNETIC STORM ON 17 MARCH 2015

S. S. Zamay<sup>1</sup>, V. V. Denisenko<sup>2, \*</sup>, M. V. Klimenko<sup>3</sup>, V. V. Klimenko<sup>3</sup>, S. V. Anisimov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Computational Modelling SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

<sup>3</sup>West Department of Pushkov Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere and Radio Wave Propagation RAS, Kaliningrad, Russia

<sup>4</sup>Borok Geophysical Observatory of the Schmidt Institute of Physics of the Earth RAS, Borok, Yaroslavl, Russia

\*E-mail: denisen@icm.krasn.ru

It follows from the observational data that during geomagnetic storms, variations of the atmospheric electric field occur. In the present paper, we present simulation results of ionospheric electric fields during the main phase of the geomagnetic storm on March 17, 2015, within the framework of a quasi-stationary model of a conductor consisting of the atmosphere and the ionosphere. For this purpose, the satellite data on the global distribution of currents between the magnetosphere and the ionosphere are used to describe the magnetospheric source of the electric field. A variation of the electric potential in the ionosphere leads to a variation of the electric field in the entire atmosphere, including its surface layer. It is important that during a geomagnetic storm, the observatory in which the atmospheric electric field is measured significantly changes its position relative to the direction of the Sun. This leads to significant changes in the ionospheric conductivity above the observatory, which affects both the ionospheric electric field and the atmospheric part of the global electrical circuit. Therefore when assessing the effect of a geomagnetic storm on the atmospheric electric field in a particular observatory, it is necessary to take into account local time when comparing measurement data with geomagnetic activity indices. For the storm of March 17–18, 2015, we found that taking into account the variations of the ionospheric electric field when calculating the atmospheric electric field allows us to reproduce the disturbances of the fair weather electric field observed at the Borok Geophysical Observatory. Based on the simulation results, it is shown that during extremely strong magnetic storms, additional atmospheric electric field variations in some places on the Earth have the same scale as the fair weather field itself.

Keywords: atmosphere, ionosphere, magnetic storm, conductivity, electric field, mathematical modeling.

## REFERENCES

1. Volland H. Atmospheric electrodynamics. Heidelberg: Springer, 1984.
2. Shalimov S.L., Rozhnoi A.A., Solov'eva M.S., Ol'shanskaya E.V. // Phys. Solid Earth. 2019. V. 55. P. 168; <https://doi.org/10.1134/S1069351319010087>
3. Karpov I.V., Borchevkina O.P., Vasilev P.A. // Rus. J. Phys. Chem. B 2020. V. 14. P. 362; <https://doi.org/10.1134/S1990793120020220>
4. Leble S.B., Smirnova E.S. // Rus. J. Phys. Chem. B 2020. V. 14. P. 367; <https://doi.org/10.1134/S1990793120020268>
5. Klimenko M.V., Ratovsky K.G., Klimenko V.V. et al. // Rus. J. Phys. Chem. B 2020. V. 15. P. 928; <https://doi.org/10.1134/S1990793121050171>
6. Golubkov G.V., Adamson S.O. et al. // Rus. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 508; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>
7. Olson D.E. // Pure Appl. Geophys. 1971. V. 84. P. 118;
8. Apsen A.G., Kanonidi H.D., Chernysheva S.P., Chetaev D.N., Sheftel V.M. Magnetospheric effects in atmospheric electricity. M.: Nauka, 1988 (in Russian).
9. Frank-Kamenetsky A.V., Troshichev O.A., Burns G.B., Papitashvili V.O. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 179; <https://doi.org/10.1029/2000JA900058>
10. Nikiforova N.N., Kleimenova N.G., Kozyreva O.V., Kubitsky M., Mikhnovsky S. // Geomagn. Aeron. 2003. V. 42. № 1. P. 32 (in Russian).
11. Kleimenova N.G., Kozyreva O.V., Michnowski S., Kubicki M. // Geomagn. Aeron. 2008. V. 48. P. 622; <https://doi.org/10.1134/S0016793208050071>
12. Smirnov S.E., Mikhailova G.A., Kapustina O.V. // Geomagn. Aeron. 2013. V. 53. P. 502; <https://doi.org/10.1134/S0016793213040130>
13. Anisimov S.V., Shikhova N.M., Kleimenova N.G. // Geomagn. Aeron. 2021. V. 61. P. 180; <https://doi.org/10.1134/S001679322102002X>
14. Anisimov S.V., Aphinogenov K.V., Galichenko S.V. et al. // Izvestiya, Atmosph. Oceanic Phys. 2023. V. 59. P. 522; <https://doi.org/10.1134/S000143382305002X>
15. Richmond A.D. // J. Geomagn. Geoelectr. 1979. V. 31. P. 287.
16. Axford W.I. // Rev. Geophys. 1969. № 1, 2. P. 421; <https://doi.org/10.1029/RG007i001p00421>
17. Pudovkin M.I. // Space Sci. Rev. 1974. V. 16. P. 727;
18. Gonzalez W.D., Joselyn J.A., Kamide Y. et al. // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. № A4. P. 5771; <https://doi.org/10.1029/93JA02867>.
19. Ratovsky K.G., Klimenko M.V., Yasyukevich Yu.V., Vesnin A.M., Klimenko V.V. // Rus. J. Phys. Chem. B 2020. V. 14. № 5. P. 862;

- <https://doi.org/10.1134/S1990793120050243>
20. *Milan S.E., Carter J.A., Korth H. et al.* // *J. Geophys. Res. Space Phys.* 2015. V. 120. P. 10415; <https://doi.org/10.1002/2015JA021680>
21. *Denisenko V.V., Rycroft M.J., Harrison R.G.* // *Surv. Geophys.* 2019. V. 40. P. 1; <https://doi.org/10.1007/s10712-018-9499-6>
22. *Bilitza D., Altadill D., Truhlik V. et al.* // *Space Weather.* 2017. V. 15. P. 418; <https://doi.org/10.1002/2016SW001593>
23. *Alken P., Thébaud E., C.D. Beggan et al.* // *Earth Planets Space.* 2021. V. 73. P. 49; <https://doi.org/10.1186/s40623-020-01288-x>
24. *Emmert J.T., Drob D.P., Picone J.M. et al.* // *Earth Space Sci.* 2021. V. 8. P. e2020EA001321; <https://doi.org/10.1029/2020EA001321>.
25. *Weimer D.R.* // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104. P. 185.
26. *Denisenko V.V., Zamay S.S.* // *Planet. Space Sci.* 1992. V. 40. P. 941.
27. *Burrell A.G., Chisham G., Milan S.E. et al.* // *Ann. Geophys.* 2020. V. 38. P. 481; <https://doi.org/10.5194/angeo-38-481-2020>
28. *Denisenko V.V.* // *Sib. Math. J.* 2002. V. 43. P. 1055.
29. *Denisenko V.V.* Energy methods for elliptic equations with asymmetric coefficients, Novosibirsk: Publ. house RAS SB, 1995 (in Russian).
30. *Lunyushkin S.B.* // *Res. Geomagn., Aeronomy Solar Phys.* 1988. V. 81. P. 181 (in Russian).
31. *Pustovalov K., Nagorskiy P., Oglezneva M., Smirnov S.* // *Atmosphere.* 2022. V. 13. P. 614; <https://doi.org/10.3390/atmos13040614>
32. *Harrison R.G.* // *Surv. Geophys.* 2013. V. 34. P. 209; <https://doi.org/10.1007/s10712-012-9210-2A>
33. *Mareev E.A.* // *Phys. Usp.* 2010. V. 53. P. 504; <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201005h.0527>
34. *Golubkov G.V., Adamson S.O. et al.* // *Rus. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. № 3. P. 508; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>

УДК 550.388.2 + 551.510.535 + 551.511

## МУЛЬТИМОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ВОЛН ОТ ТРОПОСФЕРНОГО ИСТОЧНИКА НА ИОНОСФЕРУ ВО ВРЕМЯ ГЕОМАГНИТНОЙ БУРИ 27–29 МАЯ 2017 Г.

© 2024 г. Ю. А. Курдяева<sup>1</sup>, Ф. С. Бессараб<sup>1</sup>, О. П. Борчевкина<sup>1\*</sup>, М. В. Клименко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В.Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия

\*E-mail: olga.borchevkina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023

После доработки 16.11.2023

Принята к публикации 20.11.2023

Исследовано влияние атмосферных волн, генерируемых тропосферным конвективным источником, на состояние верхней атмосферы и ионосферы на фазе восстановления геомагнитной бури 27–28 мая 2017 года. Предложен и реализован новый подход к учету генерируемых тропосферными конвективными источниками атмосферных волн в крупномасштабных моделях атмосферы без использования их параметризации. Разработанный подход позволяет комплексно исследовать создаваемые атмосферными волнами эффекты на фоне различных геофизических событий, в том числе в условиях геомагнитной бури. Проведенное мультимодельное исследование показало, что предложенный подход позволяет воспроизвести возмущения критической частоты F2-слоя ионосферы, вызванные распространением атмосферных волн, генерируемых тропосферным метеорологическим источником. Показано, что включение источника притока тепла, имитирующего распространение атмосферных волн из нижних слоев атмосферы, в глобальную модель усиливает эффекты геомагнитной бури, что проявляется в виде дополнительного понижения критической частоты F2-слоя, которые могут достигать 7% от абсолютных значений.

*Ключевые слова:* внутренние гравитационные волны, акустические волны, верхняя атмосфера, тропосфера, ионосфера, геомагнитная буря, моделирование.

DOI: 10.31857/S0207401X24060105

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Пространственные градиенты и временные изменения плотности ионосферной плазмы влияют на условия распространения радиосигнала и за счет этого — на функционирование спутниковых систем связи и навигации [1]. На поведение параметров ионосферы оказывают существенное влияние процессы в магнитосфере, особенно во время геомагнитных бурь. С другой стороны, на состоянии верхних слоев атмосферы и ионосферы сказываются условия в нижних слоях атмосферы.

Акустические и внутренние гравитационные волны (АВ и ВГВ), генерируемые метеорологическими источниками в тропосфере, значительно влияют на динамические процессы в атмосфере и ионосфере [2–4]. Результаты исследований последних лет [5, 6] показали, что вклад волновых процессов в нижней и средней атмосфере в из-

менчивость параметров ионосферы может достигать 20%. Влияние атмосферных волн на ионосферу чаще всего изучается при отсутствии сильных геомагнитных возмущений, так как данные наблюдений не позволяют разделить эффекты явлений космической погоды от эффектов атмосферных возмущений. В то же время в работе [7] показано, что отклик ионосферы на геомагнитные бури в одни и те же сезоны может существенно различаться. Такое различие может быть обусловлено как индивидуальными особенностями каждого явления космической погоды, так и метеорологической активностью в тропосфере, влияющей на вариации ионосферных параметров. Явления космической погоды могут происходить одновременно с различными явлениями в нижней и средней атмосфере [8, 9]. Для таких событий в наблюдениях бывает сложно выделить роль каждого из возмущающих факторов в изменчивость

термосферы и ионосферы [9, 10]. Экспериментальными методами исследования нельзя решить данную проблему из-за невозможности разделения вкладов различных источников в изменчивость термосферы и ионосферы.

Путем численного моделирования можно решить проблему исследования таких сложных комплексных событий в атмосфере и ионосфере. Созданные к настоящему моменту численные модели атмосферы [11–14] значительно улучшают понимание процессов, вызванных распространением волн из нижней атмосферы. Обычно в глобальных численных моделях всей атмосферы влияние атмосферных волн учитывается путем параметризации волновых эффектов до ограниченных высот [15–17]. Однако параметризация только приближенно учитывает вклад атмосферных волн от конвективных источников и может содержать неточности в самих источниках. На данный момент существует небольшое количество исследований [18–20], в которых осуществляется попытка воспроизведения волновых эффектов в верхней атмосфере во время отдельно взятых метеорологических событий.

Численное моделирование распространения АВ и ВГВ – вычислительно объемная задача, решение которой возможно с использованием небольшого количества моделей [19, 21]. В основном эти исследования касаются локальных кратковременных вариаций ионосферных параметров, связанных с распространением и диссипацией АВ и ВГВ [22]. Модельные исследования крупномасштабных изменений системы термосфера–ионосфера в периоды изменения волновой активности основаны лишь на идеализированных теоретических представлениях о распространении и диссипации АВ и ВГВ [23, 24].

В данной работе предложен метод учета в глобальной крупномасштабной модели волновых эффектов, создаваемых вследствие вертикального распространения волн, генерируемых метеорологическим тропосферным источником. Для решения этой задачи использовались численные модели нижней и верхней атмосферы.

Для апробации предложенного подхода было выбрано сильное метеорологическое событие – шквал в Московской области 29 мая 2017 г., который происходил на фазе восстановления геомагнитной бури, основная фаза которой пришлась на 27–28 мая 2017 г. Результаты моделирования

позволили провести оценку изменения ионосферных параметров вследствие распространения АВ и ВГВ от метеорологического источника на фоне фазы восстановления геомагнитной бури.

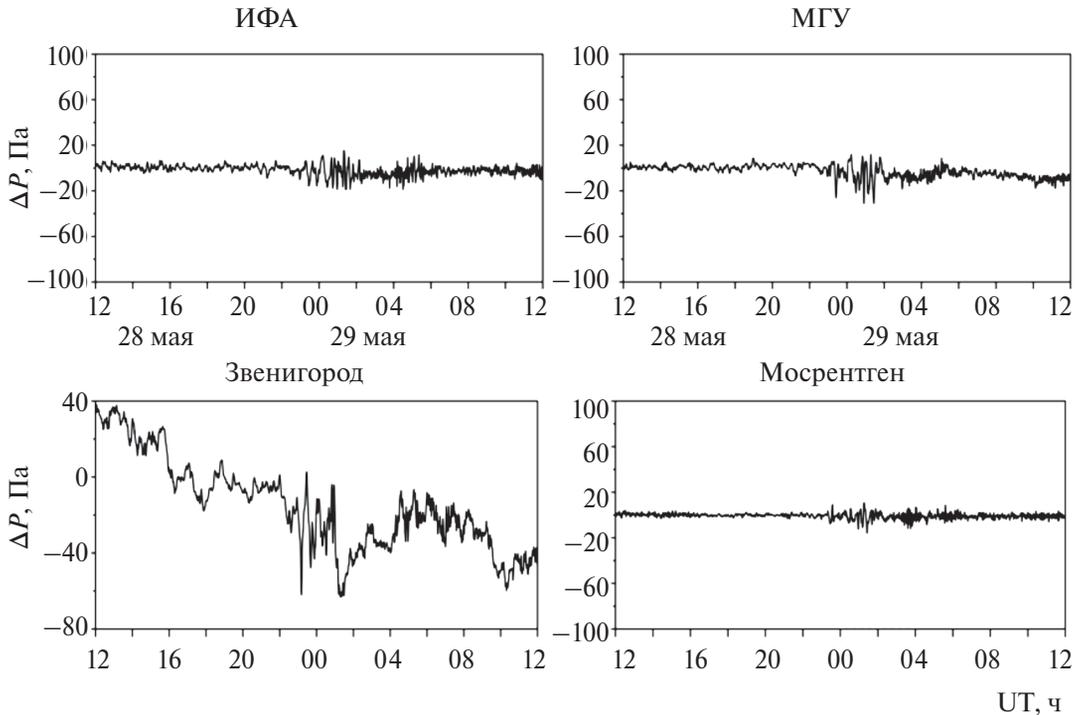
## 2. ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ МЕТОДОВ И МОДЕЛЕЙ

В данном разделе описаны основные этапы разработки нового подхода: моделирование распространения атмосферных волн с применением нелинейной гидродинамической модели атмосферы высокого разрешения с источником возмущений, заданным на основе экспериментальных данных; расчет локальных спектральных характеристик волн, полученных в результатах численного моделирования; расчет притока тепла, обусловленного распространением волн; учет рассчитанного притока тепла в виде дополнительного источника в крупномасштабной модели.

### 2.1. Моделирование атмосферной динамики (AtmoSym)

Используемая на первом этапе численная модель атмосферных процессов высокого разрешения AtmoSym основана на решении системы нелинейных гидродинамических уравнений для атмосферного газа в поле силы тяжести. В этой модели [21] используются параллельные вычисления, что позволяет решать задачи распространения волн от различных начальных возмущений и источников волн в диапазоне высот 0–500 км над территорией с горизонтальным масштабом до нескольких тысяч километров. Модель основана на решении системы нелинейных гидродинамических уравнений и адаптирована для решения задач о распространении волн от вариаций давления на поверхности Земли [25]. Уравнения модели и используемые численные методы представлены в работах [21, 26–28]. Для модели AtmoSym строго доказана сходимости используемых численных методов и проведено сравнение расчетов с известными частными решениями. Такие математические исследования обеспечивают достоверность расчета волновой картины моделью.

Для задания источника возмущений в тропосфере в модели AtmoSym были использованы данные наблюдений вариаций атмосферного давления у поверхности Земли, полученные на четырех микробарографах Института физики атмо-



**Рис. 1.** Вариации атмосферного давления, полученные сетью микробарографов (ст. ИФА, МГУ, Звенигород, Мосрентген) Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН (станции ИФА МГУ, Звенигород, Мосрентген) во время прохождения метеорологического шквала в Московской области 29 мая 2017 г.

сферы им. А.М. Обухова РАН во время метеорологического шквала в Московской области (~55° с.ш., ~37° в.д.) 29 мая 2017 г. (рис. 1). Данное стихийное событие стало наиболее разрушающим за несколько десятилетий. Во время него был зафиксирован рекордный порыв шквалистого ветра в городе Москве. Использование данных о приземных вариациях давления в качестве нижнего граничного условия физически и математически обосновано и реализовано в работе [25].

Каждый из четырех источников возмущений в виде вариаций давления на нижней границе в модели аппроксимирован функцией вида:

$$f_{p,i}(x, z, t) = \exp\left\{-\left(\frac{x-x_i}{\lambda^2}\right)^2 - \left(\frac{y-y_i}{\lambda^2}\right)^2\right\} q_i(t), \quad (1)$$

где  $x_i$  и  $y_i$  — координаты  $i$ -того микробарографа с номером  $i$ , а каждая функция  $q_i$  описывает поведение волновой добавки к фоновому давлению на  $i$ -том микробарографе и строится на основе интерполяции оцифрованных данных колебаний атмосферного давления. Параметр  $\lambda$  характеризует эффективную ширину граничного источника. Результирующее поле вариаций атмосферного давления получается путем сложения отдельных

полей, соответствующих вариациям давления вблизи каждого микробарографа.

Шаг расчетной сетки используемой версии модели *AtmoSym* по горизонтали — 4 км. Вертикальная сетка неравномерная и рассчитывается на основе реальной стратификации среды (в данном расчете шаг меняется от 400 м до 3 км). Горизонтальные масштабы расчетной области — 2000 км, вертикальный масштаб — 500 км. Источники волновых возмущений располагаются в центре расчетной области, расстояние между ними задано в соответствии с реальным расположением микробарографов. Зависимости параметров среды (коэффициентов вязкости и теплопроводности, фоновой плотности, температуры и давления) от высоты рассчитаны с использованием эмпирической модели атмосферы *NRLMSISE-00* [29].

## 2.2. Моделирование верхней атмосферы

Трехмерная глобальная самосогласованная модель термосферы, ионосферы и протоносферы (ГСМ ТИП) разработана и совершенствуется в Калининградском филиале ИЗМИРАН [30–32]. Эта модель позволяет рассчитывать глобальные распределения термосферных и ионосферных

параметров в области высот от 80 до ~100 000 км и успешно применяется для исследования крупномасштабных процессов в верхней атмосфере. Она неоднократно и успешно применялась в фундаментальных исследованиях различного рода процессов в околоземной среде, в том числе для исследования отклика ионосферы на диссипацию ВГВ в нижней термосфере и на внезапные стратосферные потепления [33–35]. Модель основана на численном интегрировании системы трехмерных квазигидродинамических уравнений для многокомпонентной околоземной плазмы на высотах >80 км. В модели рассчитываются следующие параметры околоземной среды: концентрации ионов ( $O^+$ ,  $H^+$ ,  $NO^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ), электронная концентрация, электронная и ионная температуры, компоненты вектора ионной скорости, электрическое поле магнитосферного и динамо происхождения, концентрации основных компонент нейтрального состава ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O$ ) и нечетного азота ( $NO$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(^4S)$ ), температура нейтрального газа, компоненты вектора среднemasсовой скорости. Модель позволяет описать высотные, широтные, долготные, суточные, сезонные, солнечно-циклические, магнитно-возмущенные (связанные с геомагнитными бурями и суббурями) крупномасштабные вариации моделируемых параметров.

### 2.3. Расчет притока тепла и его учет в виде дополнительного источника в модели ГСМ ТИП

Прямое использование данных об изменении гидродинамических функций, полученных при моделировании в AtmoSym, в крупномасштабных моделях атмосферы осложнено. Различие масштабов сеток региональных и крупномасштабных моделей не позволяет просто проинтегрировать полученные значения. Также необходимо обратить внимание на то, что модель AtmoSym позволяет рассчитывать гидродинамические поля с учетом нелинейных и диссипативных процессов. Это означает, что результаты расчетов содержат не только вклад, создаваемый волнами напрямую, но и косвенные эффекты, обусловленные нелинейным взаимодействием. Поэтому для качественной интеграции результатов расчетов из AtmoSym в ГСМ ТИП необходимо выделить конкретные волны, которые имеют определенный период и волновые числа.

Проводя спектральный анализ источника у поверхности Земли, сложно однозначно определить спектр волн в верхней атмосфере. Это связано с тем, что часть атмосферных волн, распространяясь вертикально, может затухать, отражаться или попадать в разного рода волноводы [36]. Этот факт говорит о необходимости локального исследования изменения волновых характеристик.

Определение спектральных характеристик волн на разных высотах позволило рассчитать приток тепла, создаваемый волнами. Это удобная величина для интеграции волновых эффектов в крупномасштабную модель, так как она позволяет учесть влияние атмосферных волн, не изменяя уравнения крупномасштабной модели.

Приток тепла определяется диссипацией энергии фонового, турбулентного и волнового движений. Оценить величину притока тепла можно по формуле:

$$\varepsilon_w = \frac{1}{2} \beta U^2 \frac{\omega}{k_z}, \quad (2)$$

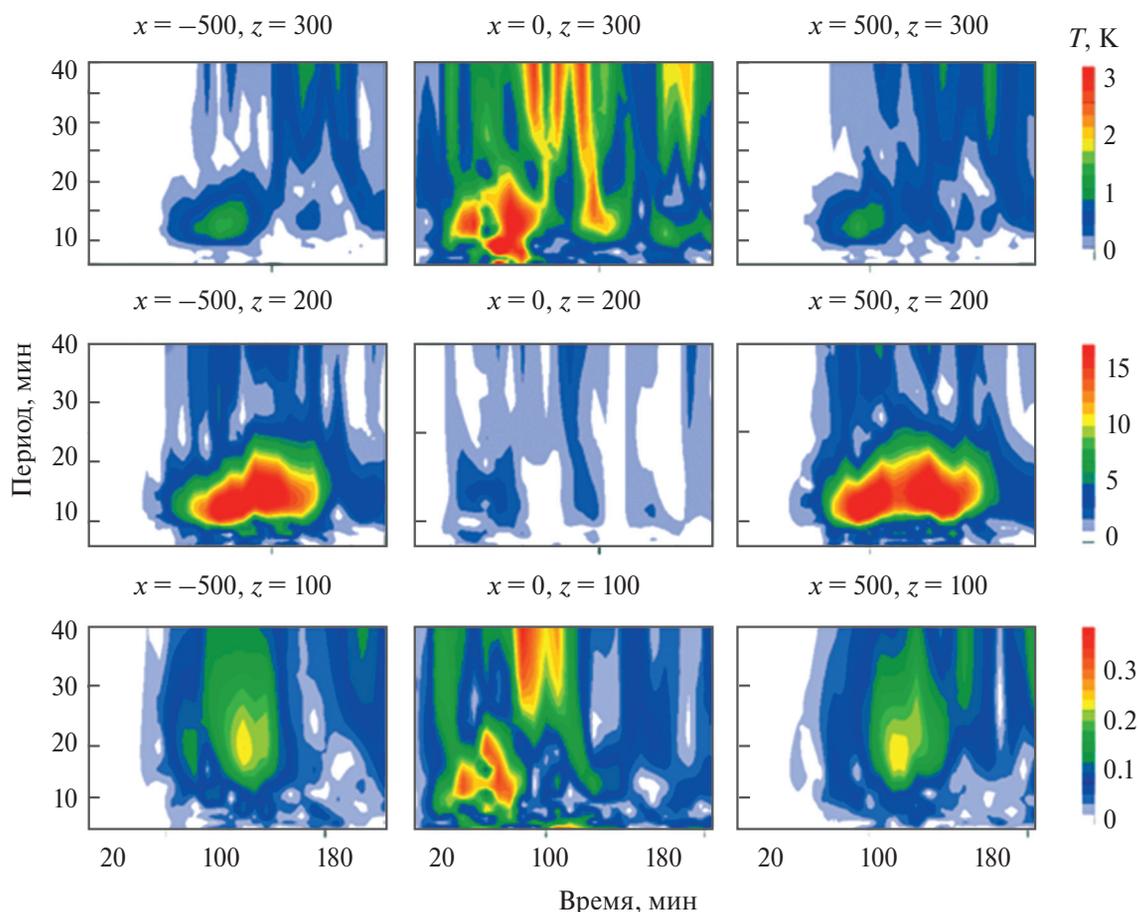
где

$$\beta = -\frac{\partial \ln(\rho_0 U^2)}{\partial z},$$

$U$  – амплитуда колебаний горизонтальной скорости,  $\omega$  – частота волны,  $k_z$  – вертикальное волновое число и  $\rho_0$  – давление на выбранной высоте.

Формула (2) была выведена в работе [37], и ранее ее сложно было применить к экспериментальным или модельным данным из-за отсутствия хорошего пространственного и временного разрешения. Из формулы (2) видно, что для расчета притока тепла необходимо определить значения вертикального волнового числа, частоты и компонент горизонтальной скорости ветра. Полученные в модели AtmoSym значения гидродинамических функций и методы спектрального анализа позволяют рассчитать эти характеристики.

Для исследования спектральных характеристик возмущений, полученных в модели AtmoSym, использовался фурье-анализ. Полученные спектрограммы продемонстрированы на рис. 2. Анализ показал, что уже через 30 мин после начала работы источника на высоте 100 км наблюдаются волны с периодами в 10–15 мин, а через 120 мин – на расстоянии 500 км от источника на высотах до



**Рис. 2.** Частотные характеристики колебаний температуры волн на высотах 100, 200 и 300 км в разных точках (горизонтальная координата –  $x$ ; вертикальная –  $z$ ) относительно расположения источника возмущений. Центр источника определен на нижней границе в районе точки  $x=0$  км.

300 км наблюдаются волны с периодами в 15–30 мин. Полученные результаты согласуются с существующими представлениями о распространении АВ и ВГВ в верхнюю атмосферу. Подробное описание результатов спектрального анализа представлено в работе [38].

Считается, что амплитуда вертикально распространяющихся атмосферных волн обнаруживается в нормализованных колебаниях температуры [39]. Для определения характерных вертикальных длин волн, распространяющихся от метеорологического источника, был применен вейвлет-анализ температурного профиля. Такой подход широко используется для оценки различных параметров внутренних гравитационных волн, таких как передача энергии и импульса от волны к атмосфере, спектральная плотность, а также вертикальные и горизонтальные длины акустических и внутренних гравитационных волн [40, 41]. Примеры рассчитанных длин волн для рассматриваемого события приведены на рис. 3. Таким образом, эти

спектральные характеристики позволяют рассчитать приток тепла в определенное время и в определенной области пространства. Значения полученного притока тепла для некоторых моментов времени показаны на рис. 4.

Для моделирования термосферных и ионосферных эффектов во время геомагнитной бури и эффектов распространения атмосферных волн, инициированных метеорологическим источником, использовалась модель ГСМ ТИП. Скорость дополнительного нагрева от распространяющихся атмосферных волн, полученного по результатам модели AtmoSym, добавляется в уравнение теплового баланса нейтрального газа модели ГСМ ТИП в виде члена притока тепла от волновых эффектов в крупномасштабной модели.

Первые результаты численного моделирования ионосферных возмущений от точечного термосферного источника нагрева в модели ГСМ ТИП, имитирующего эффект диссипации АВ и ВГВ,

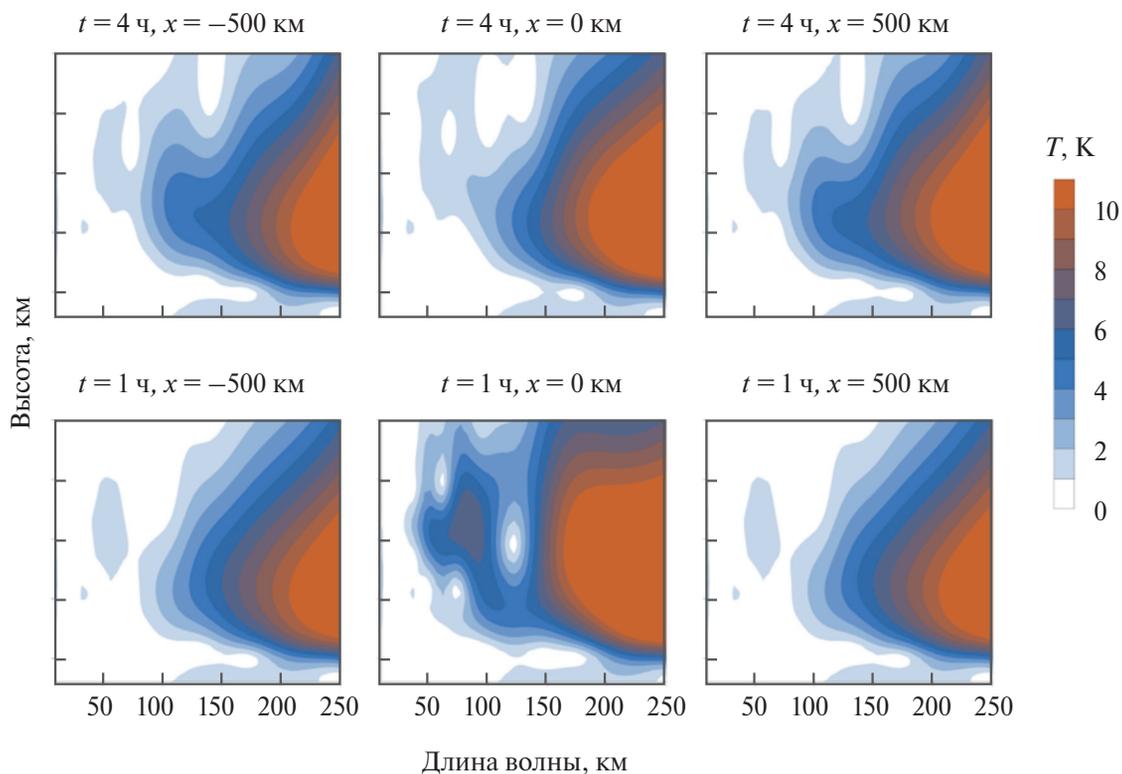


Рис. 3. Вертикальная структура возмущений температуры, полученная в численных расчетах с целью выделения характеристик волн в термосфере. Центр источника определен на нижней границе в районе точки  $x=0$  км.

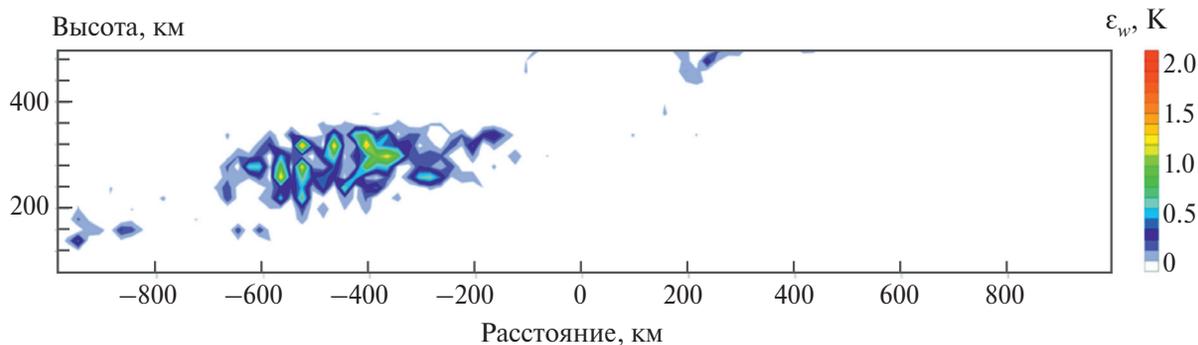


Рис. 4. Значения притока тепла ( $\epsilon_w$ ), создаваемого при распространении атмосферных волн в верхнюю атмосферу.

распространяющихся из области метеорологического шторма представлены в работе [42].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исследуемого геомагнитного события была выбрана умеренная геомагнитная буря, наблюдавшаяся в период между 27–29 мая 2017 г. [43, 44]. На рис. 5 представлены вариации геомагнитных индексов 26–30 мая 2017 г. (26 мая можно рассматривать в качестве фона). Главная фаза бури пришлась на ночь с 27 на 28 мая и характеризовалась падением значения DST-индекса до  $-125$  нТл (рис. 5). Фаза восстановления гео-

магнитной бури началась примерно в 10 UT 28 мая 2017 г. и продлилась до 12 UT 29 мая, что совпадает со временем прохождения шквала в Московском регионе.

В ходе модельного исследования были проведены два численных эксперимента с применением модели ГСМ ТИП: расчет с учетом геомагнитной бури без включения члена в виде притока тепла (вариант М1) и расчет с учетом геомагнитной бури с включением члена притока тепла, обусловленного распространением атмосферных волн (вариант М2).

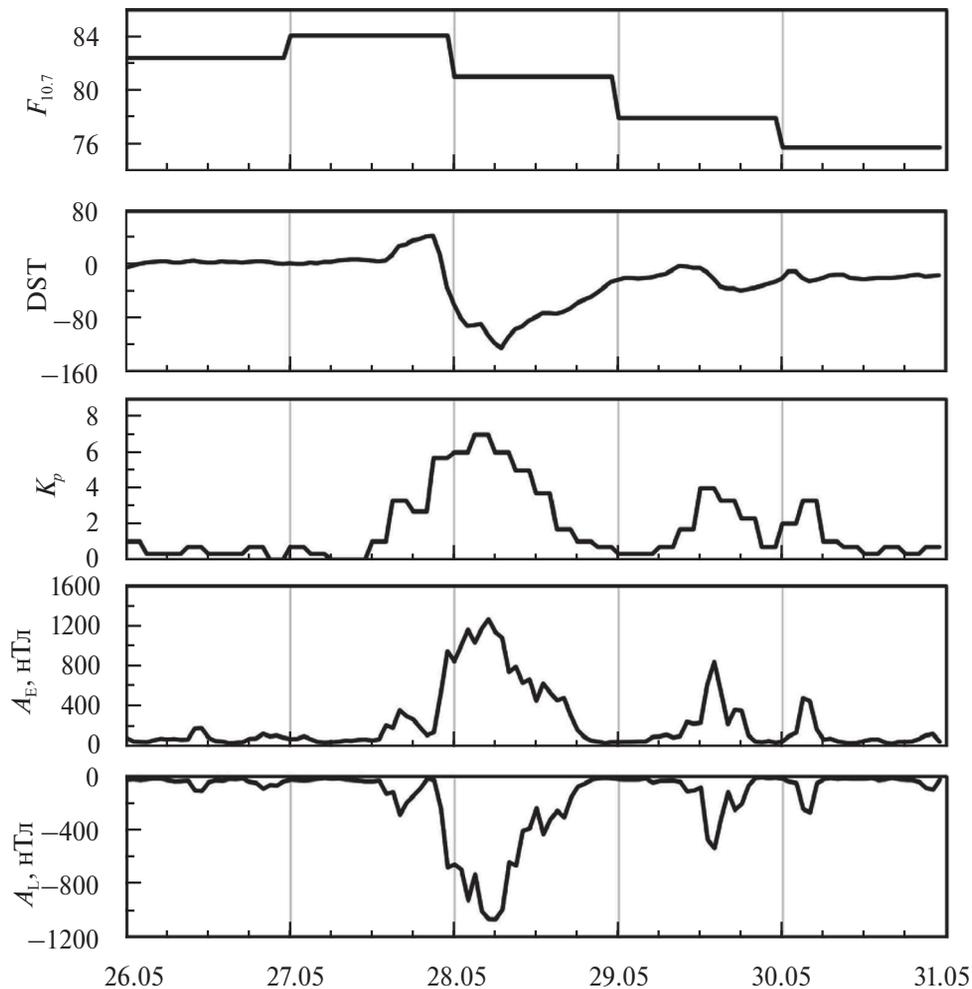


Рис. 5. Вариации индексов геомагнитной и солнечной активности с 26 по 30 мая 2017 г.  $F_{10.7}$  – в с.е.п., 1 с.е.п. =  $10^{-22}$  Вт/( $m^2 \cdot \text{Гц}$ ).

### 3.1. Ионосферный отклик на геомагнитную бурю

Для демонстрации ионосферных эффектов геомагнитного возмущения по результатам варианта моделирования M1 на рис. 6 показано временное развитие широтного хода зонально-усредненных значений критической частоты максимума F2-слоя ( $f_oF2$ ) в период с 26 по 29 мая 2017 г.

В день геомагнитной бури (28 мая) отмечаются положительные возмущения  $f_oF2$  в высоких широтах южного полушария ( $60\text{--}90^\circ$  ю.ш.). В то же время в экваториальных широтах ( $0\text{--}20^\circ$  ю.ш.) формируется отрицательный эффект относительно геомагнитно спокойного дня. Изменения критической частоты F2-слоя в северном полушарии незначительны.

Для объяснения значительного положительного возмущения  $f_oF2$  в высоких широтах южного полушария следует отметить, что геомагнитная

буря произошла в конце мая, т.е. за  $\sim 20$  дней до летнего солнцестояния (22 июня). Из этого следует, что в северном полушарии условия были близки к летним, а в южном полушарии – соответственно, к зимним. Согласно результатам, полученным методом наложения эпох [7, 45], региональное электронное содержание в высоких широтах зимнего полушария имеет положительный отклик на геомагнитные бури, а в летнем полушарии отклик регионального электронного содержания на средних и высоких широтах отрицательный. Это полностью согласуется с результатами, полученными по модели ГСМ ТИП для случая, представленного в данной статье. Также положительный отклик  $f_oF2$  в высоких широтах местной зимой согласуется с наблюдаемыми возмущениями  $f_oF2$  зимой в восточной Сибири [46]. Причина отрицательных возмущений  $f_oF2$  в высоких широтах летнего полушария детально описана и подтверждена модельными расчетами и

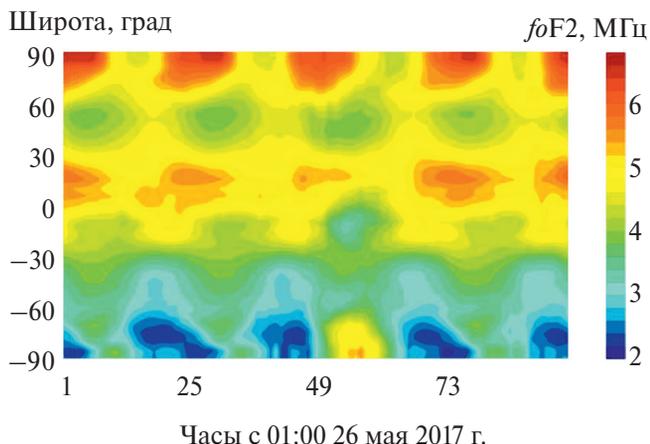


Рис. 6. Динамика критической частоты F2-слоя (время—широта) 26–29 мая 2017 г.

наблюдениями [47, 48]. Причина положительного возмущения электронной концентрации в высоких широтах в зимнее время противоречит концепции термосферной бури и может быть объяснена переносом плазмы из средних широт в высокоширотную зону, индуцированным усилением электрического поля ионосферной конвекции (storm-enhanced plasma density (SED) [49]) и усилением потоков мягких высыпаний во время геомагнитной бури [50].

### 3.2. Эффекты атмосферных волн в ГСМ ТИП

При распространении атмосферные волны переносят энергию и импульс, осуществляя динамическое взаимодействие различных атмосферных слоев. Вертикально распространяющиеся волны диссипируют на высотах мезосферы и термосферы, оказывая существенное влияние на изменение параметров и динамику

термосферы и ионосферы. Экспериментальные работы (см., например, [51–53]) показывают, что в спокойных геомагнитных условиях изменение параметров термосферы и ионосферы во время метеорологических тропосферных процессов может приводить к возникновению области нагрева вследствие диссипации атмосферных гравитационных волн. Распространение и диссипация волн влияют на ионизационно-рекомбинационные процессы в ионосфере, что приводит к уменьшению полного электронного содержания и критической частоты F2-слоя ионосферы. Оценки вкладов метеорологической активности в общую ионосферную возмущенность, выполненные в работах [54, 55], дают вклад, составляющий до 20% от изменчивости дневной среднеширотной ионосферы.

Для рассмотрения и выявления эффектов, вызванных добавлением в расчет теплового источника на фоне возмущенной геомагнитной обстановки, далее будем обсуждать разность между результатами расчетов по вариантам М2 и М1. Это позволит оценить только вклад эффектов распространения атмосферных волн, инициированных метеорологическим источником.

На рис. 7а показана разность зонально-усредненной концентрации атомарного кислорода  $n[O]$  между вариантами расчетов М2 и М1 на высоте 200 км 29 мая 2017 г. Видно, что с 14.00 до 18.00 UT 29 мая наблюдается понижение  $n[O]$  на широтах 50–60° с.ш. По-видимому, данная область понижения  $n[O]$  образовалась вследствие диссипации АВ и ВГВ на высотах ионосферы, что привело к повышению температуры, изменению гра-

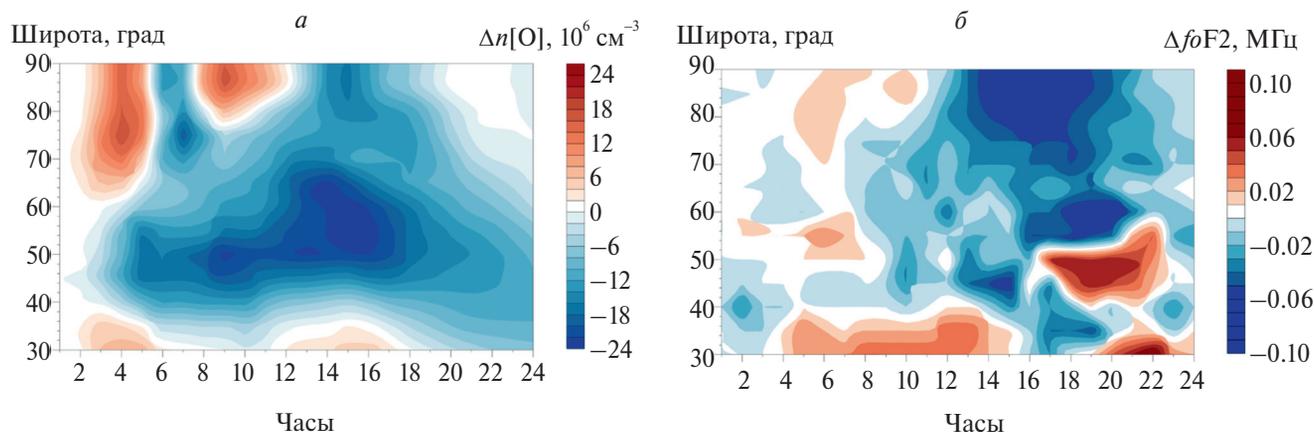
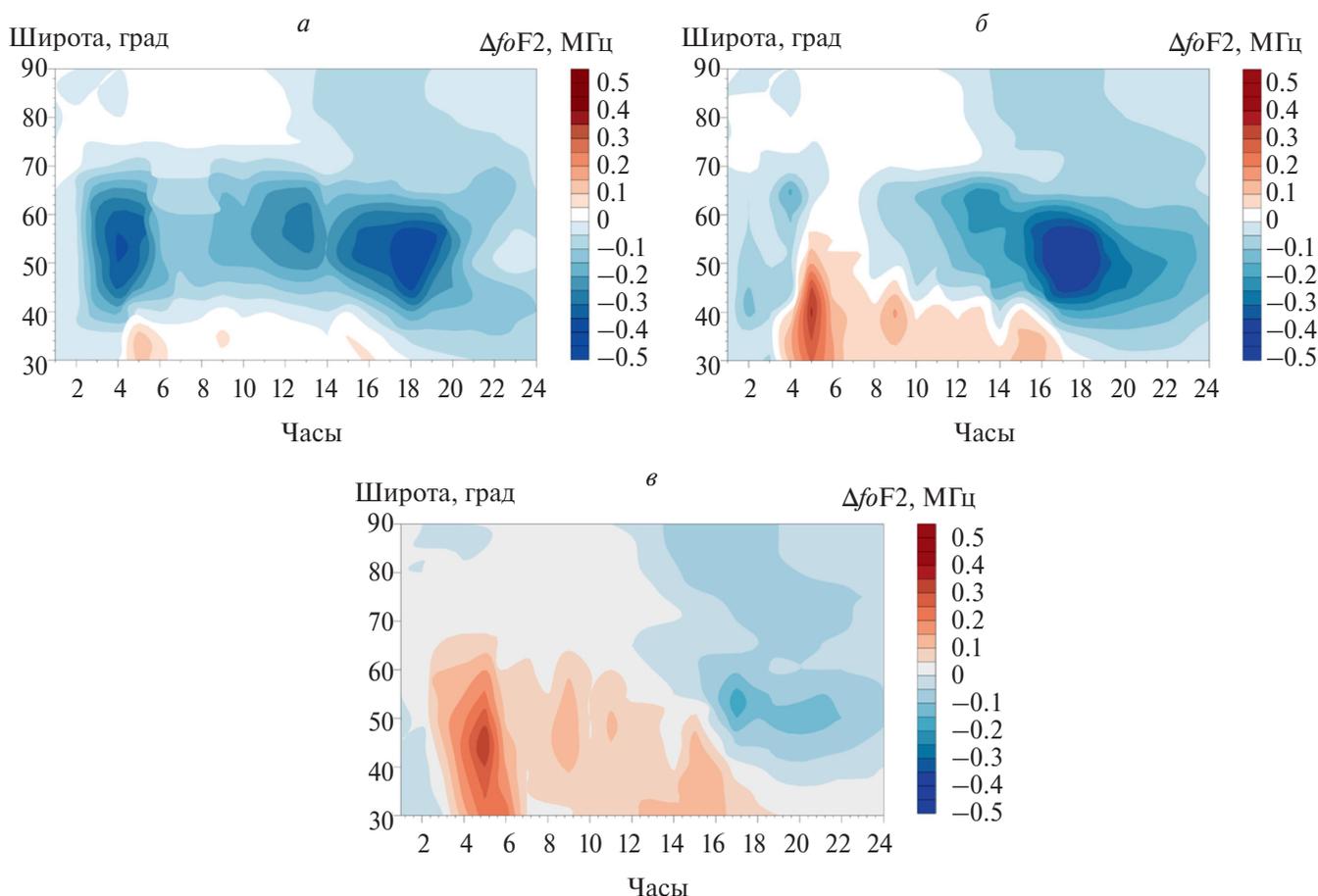


Рис. 7. а – Разность в значениях зональноусредненной концентрации атомарного кислорода между вариантами расчетов М2 и М1 на высоте 200 км 29 мая 2017 г. б – Разность в зональноусредненных значениях  $foF2$  между вариантами расчетов М2 и М1 29 мая 2017 г.



**Рис. 8.** Широтно-временные изменения критической частоты F2-слоя 29 мая 2017 г. на долготах 25° в.д. (а), 35° в.д. (б), 45° в.д. (в).

диента давления и ветроиндуцированному переносу атомарного кислорода.

Изменение зонально-усредненных значений  $f_0F_2$  в варианте расчета M2 относительно варианта M1 представлена на рис. 7б. Во второй половине дня 29 мая наблюдаются обособленные области понижений  $f_0F_2$  в регионе 55–60° с.ш. и ее повышение в регионе 45–50° с.ш. в то же время. Величины возмущений зонально-усредненных значений  $f_0F_2$  достигают амплитуды в 0.1 МГц, что составляет  $\approx 2\%$  от ее абсолютных среднезональных значений на этих широтах.

Видно, что на изменения  $f_0F_2$  оказывают влияние возмущения концентрации атомарного кислорода. Однако не только этими изменениями определяются возмущения  $f_0F_2$ . По-видимому, необходимо учитывать электродинамические процессы, которые приводят к изменению электрического поля и более сложной картине изменения  $f_0F_2$  в ионосфере. В теоретических работах (см., например, [56]) показано, что распространение акустических волн из нижней атмосферы может

приводить к формированию возмущений термосферы непосредственно над областью метеорологического шторма, а в дальнейшем, вследствие диссипации АВ и ВГВ, в термосфере формируются крупномасштабные возмущения с размерами  $\sim 1000$  км, которые влияют на ее циркуляцию и электродинамические процессы и приводят к существенным пространственным изменениям состояния ионосферы.

Далее были рассмотрены временные вариации возмущений  $f_0F_2$  в области метеорологического шквала. На рис. 8 представлены рассчитанные в модели широтно-временные изменения  $f_0F_2$  на трех близких долготах европейского сектора 29 мая 2017 г. Максимальные изменения критической частоты достигают значения в 0,5 МГц, что составляет около  $\approx 7\%$  от абсолютной величины  $f_0F_2$  при возмущенной геомагнитной обстановке. Долготные изменения  $f_0F_2$ , представленные на рис. 8 незначительны, однако отмечаются различия в амплитудных значениях  $f_0F_2$ . Так, максимальные отрицательные возмущения  $f_0F_2$

на всех долготах формируются на широте 50–55° с.ш. в 16–18 UT 29 мая, тогда как положительные возмущения  $f_oF2$  формируются на долготах 40–50° с.ш. в 04–06 UT. Следует отметить, что на долготах 35° в.д и 45° в.д. хорошо видно формирование периодических структур с периодом ~ 2 ч в широтном диапазоне 40–60° с.ш. Это указывает на возможность формирования перемещающихся ионосферных возмущений в рассматриваемой пространственно-временной области. Известно, что акустические волны распространяются практически вертикально вверх, а ВГВ как продольно-поперечные волны могут распространяться под углом к Земле [57]. Диссипация волн на высотах 200–250 км может приводить к локальным областям возмущений с пространственным размером ~500 км. Рассматриваемая на рис. 8 область находится над источником предполагаемых возмущений в тропосфере, и волны распространяются и диссипируют квазивертикально. Ионосферные возмущения меньшего масштаба, наблюдаемые за пределами этой рассматриваемой области, могут быть инициированы как непосредственно этими вариациями ионосферной плазмы над источником, так и атмосферными волнами, имеющими больший угол распространения к Земле. Продолжительное существование ионосферных неоднородностей обеспечивается вследствие длительной релаксация нагретых волнами областей.

Обсуждаемые в этом разделе результаты демонстрируют адекватность предложенного подхода к реалистичному учету атмосферных волн, генерируемых тропосферными конвективными источниками, в крупномасштабных моделях атмосферы.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен и реализован подход к учету атмосферных волн, генерируемых тропосферными конвективными источниками, в крупномасштабных моделях атмосферы без использования их параметризации. Разработанный подход позволяет комплексно исследовать эффекты, создаваемые волнами от различных источников в нижней атмосфере, на фоне различных геофизических событий, в том числе в условиях геомагнитной бури.

Модельное исследование изменения ионосферных параметров вследствие распространения АВ и ВГВ от источника в тропосфере в виде

шквала в Московской области 29 мая 2017 г. на фоне возмущенной геомагнитной обстановки показало:

Распространение атмосферных волн от конвективных источников усиливает эффекты геомагнитной бури, что проявляется в виде дополнительного понижения  $f_oF2$  на субавроральных широтах северного полушария.

Региональные уменьшения  $f_oF2$  на субавроральных широтах на долготах метеорологического возмущения, вызванные распространением атмосферных волн, могут достигать 7% от абсолютных значений  $f_oF2$ .

Долготные изменения  $f_oF2$  в области конвективного источника демонстрируют устойчивую отрицательную реакцию ионосферы на субавроральных широтах и положительные возмущения на средних широтах. В период метеорологического шквала отмечается формирование периодических структур с периодом ~2 ч в области метеорологического события, что указывает на возможность формирования перемещающихся ионосферных возмущений в рассматриваемой пространственно-временной области.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-17-00208.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2019.05.041>*
2. *Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>*
3. *Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Калинина Е.Е. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040039>*
4. *Бахметьева Н.В., Жемяков И.Н. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050053>*
5. *Forbes J.M., Palo S.E., Zhang X. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2000. V. 62. № 8. P. 685; [https://doi.org/10.1016/S1364-6826\(00\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S1364-6826(00)00029-8)*
6. *Карпов И.В., Карпов М.И., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 79; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070069>*
7. *Ратовский К.Г., Клименко М.В., Ясюкевич Ю.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100106>*
8. *Fuller-Rowell T., Wu F., Akmaev R. et al. // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. № A00G08. P. 1; <https://doi.org/10.1029/2010JA015524>*

9. *Goncharenko L., Chau J.L., Condor P. et al.* // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 4982; <https://doi.org/10.1002/grl.50980>
10. *Ясюкевич А.С., Падохин А.М., Мыльникова А.А. и др.* // *Уч. записки физ. фак-та Моск. ун-та.* 2018. № 3. С. 1830901.
11. *Snively J., Pasko V.* // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. № 24. P. 303; <https://doi.org/10.1029/2003GL018436>
12. *Перевалова Н.П., Полякова А.С., Погорельцев А.И.* // *Геомагнетизм и аэрономия.* 2013. Т. 53. № 3. С. 414; <https://doi.org/10.7868/S0016794013030164>
13. *Гаврилов Н.М., Коваль А.В., Погорельцев А.И. и др.* // *Геомагнетизм и аэрономия.* 2014. Т. 54. № 3. С. 412; <https://doi.org/10.7868/S0016794014030055>
14. *Fovell R., Durran D., Holton J.R.* // *J. Atmos. Sci.* 1992. V. 49. № 16. P. 1427; [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1992\)049<1427:NSOCGS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1992)049<1427:NSOCGS>2.0.CO;2)
15. *Lindzen R.S., Holton J.R.* // *J. Atmos. Sci.* 1968. V. 25. P. 1095; [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1968\)025<1095:ATOTQB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1968)025<1095:ATOTQB>2.0.CO;2)
16. *Alexander M.J., Dunkerton T.J.* // *J. Atmos. Sci.* 1999. V. 56. № 24. P. 4167; [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1999\)056<4167:ASPOMF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1999)056<4167:ASPOMF>2.0.CO;2)
17. *Hines C.O.* // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 1997. V. 59. № 4. P. 371; [https://doi.org/10.1016/S1364-6826\(96\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1364-6826(96)00079-X)
18. *Meraner K., Schmidt H., Manzini E. et al.* // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2016. V. 121. № 20. P. 12045; <https://doi.org/10.1002/2016JD025012>
19. *Costantino L., Heinrich P., Mz  N. et al.* // *Ann. Geophys.* 2015. V. 33. P. 1155; <https://doi.org/10.5194/angeo-33-1155-2015>
20. *Borchevskina, O.P., Kurdyayeva, Y.A., Dyakov, Y.A. et al.* // *Atmosphere.* 2021. V. 12. № 11. P. 1384; <https://doi.org/10.3390/atmos12111384>
21. *Gavrilov N.M., Kshevetskii S.P.* // *Earth, Planets, Space.* 2014. V. 66. № 1. P. 88; <https://doi.org/10.1186/1880-5981-66-88>
22. *Meng X., Komjathy A., Verkhoglyadova O.P. et al.* // *Geophys. Res. Lett.* 2020. V. 42. № 12. P. 4736; <https://doi.org/10.1002/2015GL064610>
23. *Yamashita C., Liu H.-L., Chu X.* // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37. № 9. P. L09803; <https://doi.org/10.1029/2009GL042351>
24. *Becker E., Vadas S.L.* // *J. Geophys. Res. Space Physics.* 2020. V. 125. № 10. P. e2020JA028034; <https://doi.org/10.1029/2020JA028034>
25. *Курдяева Ю.А., Кшевецкий С.П., Гаврилов Н.М. и др.* // *Сиб. жур. вычислит. математ.* 2017. Т. 20. № 4. С. 393; <https://doi.org/10.15372/SJNM20170404>
26. *Kshevetskii S.P.* // *Comput. Math. Math. Phys.* 2001. V. 41. № 2. P. 273.
27. *Kshevetskii S.P.* // *Comput. Math. Math. Phys.* 2002. V. 42. № 10. P. 1510.
28. *Kshevetskii S.P.* // *Nonlinear Process. Geophys.* 2001. V. 8. P. 37; <https://doi.org/10.5194/npg-8-37-2001>
29. *Picone J.M., Hedin A.E., Drob D.P. et al.* // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. № A12. P. 1468; <https://doi.org/10.1029/2002JA009430>
30. *Namgaladze A.A., Korenkov Yu.N., Klimenko V.V. et al.* // *PAGEOPH.* 1988. V. 127. P. 219; <https://doi.org/10.1007/BF00879812>
31. *Namgaladze A.A., Korenkov Yu.N., Klimenko V.V. et al.* // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 1991. V. 53. № 11–12. P. 1113; [https://doi.org/10.1016/0021-9169\(91\)90060-K](https://doi.org/10.1016/0021-9169(91)90060-K)
32. *Клименко М.В., Клименко В.В., Брюханов В.В.* // *Геомагнетизм и аэрономия.* 2006. Т. 46. № 4. С. 485.
33. *Bessarab F.S., Korenkov Yu.N., Klimenko M.V. et al.* // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2012. V. 90–91. P. 77; <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2012.09.005>
34. *Klimenko M.V., Klimenko V.V., Zakharenkova E. et al.* // *Earth, Planets, Space.* 2012. V. 64. № 6. P. 441; <https://doi.org/10.5047/eps.2011.07.004>
35. *Карпов И.В., Бессараб Ф.С., Кореньков Ю.Н. и др.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 1. С. 49; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16010052>
36. *Кшевецкий С.П., Курдяева Ю.А., Гаврилов Н.М.* // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2023. Т. 59. № 1. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0002351523010078>
37. *Гаврилов Н.М.* // *Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана.* 1974. Т. 10. № 1. С. 83.
38. *Курдяева Ю.А., Борчевкина О.П., Голикова Е.В., Карпов И.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2024. Т. 88. № 2.
39. *Nigusse M., Moldwin M., Yizengaw E.* // *Atmosphere.* 2022. V. 13. № 9. P. 1414; <https://doi.org/10.3390/atmos13091414>
40. *John S.R., Kumar K.K.* // *Clim. Dyn.* 2012. V. 39. P. 1489; <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1329-9>
41. *Hindley N.P., Wright C.J., Smith N.D. et al.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 7797; <https://doi.org/10.5194/acp-15-7797-2015>
42. *Карпов И.В., Борчевкина О.П., Васильев П.А.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 4. С. 63; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040081>
43. *Sori T., Shinbori A., Otsuka Y. et al.* // *J. Geophys. Res. Space Physics.* 2023. V. 128. P. e2022JA031157; <https://doi.org/10.1029/2022JA031157>
44. *Котова Д.С., Захаренкова И.Е., Клименко М.В. и др.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 4. С. 80; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040093>
45. *Ratovsky K.G., Yasyukevich Y.V., Vesnin A.M. et al.* // *Atmosphere.* 2020. V. 11. № 12. P. 1; <https://doi.org/10.3390/atmos11121308>

46. *Pirog O.M., Polekh N.M., Tashchilin A.V. et al.* // Adv. Space Res. 2006. V. 37. № 5. P. 1081;  
<https://doi.org/10.1016/j.asr.2006.02.005>
47. *Mayr H.G., Harris I., Spencer N.W.* // Rev. Geophys. 1978. V. 16. P. 539;  
<https://doi.org/10.1029/RG016i004p00539>
48. *Ратовский К.Г., Клименко М.В., Клименко В.В. и др.* // Солнечно-земная физика. 2018. Т. 4. № 4. С. 32;  
<https://doi.org/10.12737/szf-44201804>
49. *Foster J.C.* // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. P. 1675;  
<https://doi.org/10.1029/92JA02032>
50. *Lu G., Richmond A.D., Roble R.G., Emery B.A.* // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24493;  
<https://doi.org/10.1029/2001JA000003>
51. *Борчевкина О.П., Карпов И.В.* // Геомагнетизм и аэрономия. 2017. Т. 57. № 5. С. 670;  
<https://doi.org/10.7868/S0016794017040046>
52. *Polyakova A.S., Perevalova N.P.* // Adv. Space Res. 2011. V. 48. № 7. P. 1196;  
<https://doi.org/10.1016/j.asr.2011.06.014>
53. *Бондур В.Г., Пулинец С.А.* // Исслед. Земли из космоса. 2012. № 3. С. 3.
54. *Rishbeth H, Mendillo M.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2001. V. 63. № 15. P. 1661;  
[https://doi.org/10.1016/S1364-6826\(01\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S1364-6826(01)00036-0)
55. *Forbes J.M., Zhang X., Talaat E.R. et al.* // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. P. 1033;  
<https://doi.org/10.1029/2002JA009262>
56. *Karpov I.V., Kshevetskii S.P.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2017. V. 164. P. 89;  
<https://doi.org/10.1016/j.jastp.2017.07.019>
57. *Кшевещкий С.П., Курдяева Ю.А., Гаврилов Н.М.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 77;  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23100096>

## MULTIMODEL STUDY OF THE INFLUENCE OF ATMOSPHERIC WAVES FROM A TROPOSPHERIC SOURCE ON THE IONOSPHERE DURING A GEOMAGNETIC STORM ON MAY 27–29, 2017

Y. A. Kurdyeva<sup>1</sup>, F. S. Bessarab<sup>1</sup>, O. P. Borchevkina<sup>1,\*</sup>, M. V. Klimenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Terrestrial Magnetism, Ionosphere, and Radio-Wave Propagation, Kaliningrad Branch, Russian Academy of Sciences, Kaliningrad, Russia*

\*E-mail: [olga.borchevkina@mail.ru](mailto:olga.borchevkina@mail.ru)

The influence of atmospheric waves generated by a tropospheric convective source on the state of the upper atmosphere and ionosphere during the recovery phase of the geomagnetic storm on May 27–28, 2017 was studied. A new approach to accounting for atmospheric waves generated by tropospheric convective sources in large-scale atmospheric models without using wave parameterization is proposed and implemented. The developed approach makes it possible to comprehensively study the effects generated by atmospheric waves against the background of various geophysical events, including geomagnetic storms. The multimodel study has shown that the proposed approach allows us to reproduce perturbations of the critical frequency ionosphere F2 layer caused by the propagation of atmospheric waves generated by a tropospheric meteorological source. It is shown that the inclusion of a heat inflow source simulating the propagation of atmospheric waves from the lower atmosphere in the global model enhances the effects of a geomagnetic storm, which manifests itself as an additional decrease in the critical frequency of the F2 layer, which can reach 7 % of absolute values.

*Keywords:* internal gravity waves, acoustic waves, upper atmosphere, troposphere, ionosphere, geomagnetic storm, modeling.

### REFERENCES

1. Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al. // *Adv. Space Res.* 2019. V. 64. P. 1876; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2019.05.041>
2. Golubkov G.V., Adamson S.O., Borchevkina O.P. et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 16. P. 508; <https://doi.org/10.1134/S1990793122030058>
3. Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Kalinina E.E. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 495–502; <https://doi.org/10.1134/S1990793123020215>
4. Bakhmetieva N.V., Zhemyakov I.N. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16. P. 990; <https://doi.org/10.1134/S1990793122050177>
5. Forbes J.M., Palo S.E., Zhang X., Atmos J. // *Sol.-Terr. Phys.* 2000. V. 62. P. 685; [https://doi.org/10.1016/S1364-6826\(00\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S1364-6826(00)00029-8)
6. Karpov I.V., Karpov M.I., Borchevkina O.P. // *Russ. J. Phys. Chem. B* 2019. V. 13. P. 714; <https://doi.org/10.1134/S1990793119040067>
7. Ratovsky K.G., Yasyukevich Y.V., Vesnin A.M. et al. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 14. P. 862; <https://doi.org/10.1134/S1990793120050243>
8. Fuller-Rowell T., Wu F., Akmaev R. et al. // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. № A00G08. P. 1; <https://doi.org/10.1029/2010JA015524>
9. Goncharenko L., Chau J.L., Condor P. et al. // *Geophys. Res. Lett.* 2013. V. 40. P. 4982; <https://doi.org/10.1002/grl.50980>
10. Yasyukevich A.S., Padokhin A.M., Mylnikova A.A. et al. // *Memoirs of the Faculty of Physics.* 2018. № 3. P. 1830901.
11. Snively J., Pasko V. // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. № 24. P. 303; <https://doi.org/10.1029/2003GL018436>
12. Perevalova N.P., Polyakova A.S., Pogoreltsev A.I. // *Geomagn. aeronom.* 2013. V. 53. P. 397; <https://doi.org/10.1134/S0016793213030146>
13. Gavrilov N.M., Koval A.V., Pogoreltsev A.I., Savenkova E.N. // *Geomagn. aeronom.* 2014. V. 54. P. 381; <https://doi.org/10.1134/S0016793214030050>
14. Fovell R., Durran D., Holton J.R. // *J. Atmos. Sci.* 1992. V. 49. № 16. P. 1427; [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1992\)049<1427:NSOCGS>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1992)049<1427:NSOCGS>2.0.CO;2)
15. Lindzen R.S., Holton J.R. // *J. Atmos. Sci.* 1968. V. 25. P. 1095; [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1968\)025<1095:ATOTQB>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1968)025<1095:ATOTQB>2.0.CO;2)
16. Alexander M.J., Dunkerton T.J. // *J. Atmos. Sci.* 1999. V. 56. № 24. P. 4167; [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1999\)056<4167:ASPOMF>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1999)056<4167:ASPOMF>2.0.CO;2)
17. Hines C.O. // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 1997. V. 59. P. 371; [https://doi.org/10.1016/S1364-6826\(96\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S1364-6826(96)00079-X)
18. Meraner K., Schmidt H., Manzini E. et al. // *J. Geophys. Res.* 2016. V. 121. P. 12045; <https://doi.org/10.1002/2016JD025012>
19. Costantino L., Heinrich P., Mz e N., Hauchecorne A. // *Ann. Geophys.* 2015. V. 33. P. 1155; <https://doi.org/10.5194/angeo-33-1155-2015>
20. Borchevkina O.P., Kurdyeva Y.A., Dyakov Y.A. // *Atmosphere.* 2021. V. 12 (11). P. 1384; <https://doi.org/10.3390/atmos12111384>
21. Gavrilov N.M., Kshevetskii S.P. // *Earth, Planets, Space.* 2014. V. 66. P. 88; <https://doi.org/10.1186/1880-5981-66-88>

22. Meng X., Komjathy A., Verkhoglyadova O.P. et al. // Geophys. Res. Lett. 2020. V. 42. P. 4736; <https://doi.org/10.1002/2015GL064610>
23. Yamashita C., Liu H.-L., Chu X. // Geophys. Res. Lett. 2010. V. 37. P. L09803; <https://doi.org/10.1029/2009GL042351>
24. Becker E., Vadas S.L. // J. Geophys. Res. Space Physics. 2020. V. 125. P. e2020JA028034; <https://doi.org/10.1029/2020JA028034>
25. Kurdyayeva Y.A., Kshevetskii S.P., Gavrilov N.M., Golikova E.V. // Numerical Analysis and Applications. 2017. V. 10. P. 324; <https://doi.org/10.1134/S1995423917040048>
26. Kshevetskii S.P. // Comput. Math. Math. Phys. 2001. V. 41. P. 273.
27. Kshevetskii S.P. // Comput. Math. Math. Phys. 2002. V. 42. P. 1510.
28. Kshevetskii S.P. // Nonlinear Process. Geophys. 2001. V. 8. P. 37; <https://doi.org/10.5194/npg-8-37-2001>
29. Picone J.M., Hedin A.E., Drob D.P. // J. Geophys. Res. 2002. V. A12. P. 1468; <https://doi.org/10.1029/2002JA009430>
30. Namgaladze A.A., Korenkov Yu.N., Klimenko V.V. et al. // PAGEOPH. 1988. V. 127. P. 219; <https://doi.org/10.1007/BF00879812>
31. Namgaladze A.A., Korenkov Yu.N., Klimenko V.V. et al. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 1991. V. 53. P. 1113; [https://doi.org/10.1016/0021-9169\(91\)90060-K](https://doi.org/10.1016/0021-9169(91)90060-K)
32. Klimenko M.V., Bryukhanov V.V., Klimenko V.V. // Geomagn. aeronom. 2006. V. 46. P. 457; <https://doi.org/10.1134/S0016793206040074>
33. Bessarab F.S., Korenkov Yu.N., Klimenko M.V. et al. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2012. V. 90–91. P. 77; <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2012.09.005>
34. Klimenko M.V., Klimenko V.V., Zakharenkova E. et al. // Earth, Planets, Space. 2012. V. 64. P. 441; <https://doi.org/10.5047/eps.2011.07.004>
35. Karpov I.V., Bessarab F.S., Korenkov Y.N., Klimenko V.V., Klimenko M.V. // Russ. J. Phys. Chem. B 2016. V. 16. P. 117; <https://doi.org/10.1134/S1990793116010048>
36. Kshevetskii S.P., Kurdyayeva Y.A., Gavrilov N.M. // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2022. V. 58. P. 30; <https://doi.org/10.31857/S0002351523010078>
37. Gavrilov N.M. // Izvestiya of the Academy of Sciences of the USSR. Atmospheric and Oceanic Physics. 1974. V. 10. P. 83.
38. Kurdyayeva Y.A., Borchevskina O.P., Golikova E.V., Karpov I.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2024. V. 88.
39. Nigussie M., Moldwin M., Yizengaw E. // Atmosphere. 2022. V. 13. P. 1414; <https://doi.org/10.3390/atmos13091414>
40. John S.R., Kumar K.K. // Clim. Dyn. 2012. V. 39. P. 1489; <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1329-9>
41. Hindley N.P., Wright C.J., Smith N.D. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 7797; <https://doi.org/10.5194/acp-15-7797-2015>
42. Karpov I.V., Borchevskina O.P., Vasilev P.A. // Russ. J. Phys. Chem. B 2020. V. 14. P. 362; <https://doi.org/10.1134/S1990793120020220>
43. Sori T., Shinbori A., Otsuka Y. et al. // J. Geophys. Res. Space Phys. 2023. V. 128. P. e2022JA031157; <https://doi.org/10.1029/2022JA031157>
44. Kotova D.S., Zakharenkova I.E., Klimenko M.V. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2020. V. 14. P. 377; <https://doi.org/10.1134/S1990793120020232>
45. Ratovsky K.G., Yasyukevich Y.V., Vesnin A.M. et al. // Atmosphere. 2020. V. 11. P. 1; <https://doi.org/10.3390/atmos11121308>
46. Pirog O.M., Polekh N.M., Tashchilin A.V. et al. // Adv. Space Res. 2006. V. 37. P. 1081; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2006.02.005>
47. Mayr H.G., Harris I., Spencer N.W. // Rev. Geophys. 1978. V. 16. P. 539; <https://doi.org/10.1029/RG016i004p00539>
48. Ratovsky K.G., Klimenko M.V., Klimenko V.V. et al. // Sol.-Terr. Phys. 2018. V. 4. P. 26; <https://doi.org/10.12737/stp-44201804>
49. Foster J.C. // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. P. 1675; <https://doi.org/10.1029/92JA02032>
50. Lu G., Richmond A.D., Roble R.G., Emery B.A. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 24493; <https://doi.org/10.1029/2001JA000003>
51. Borchevskina O.P., Karpov I.V. // Geomagn. Aeronom. 2017. V. 57. P. 624; <https://doi.org/10.1134/S0016793217040041>
52. Polyakova A.S., Perevalova N.P. // Adv. Space Res. 2011. V. 48. P. 1196; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2011.06.014>
53. Bondur V.G., Pulnits S.A. // Issledovaniya zemli iz kosmosa. 2012. V. 3. P. 3.
54. Rishbeth H., Mendillo M. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2001. V. 63. P. 1661; [https://doi.org/10.1016/S1364-6826\(01\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S1364-6826(01)00036-0)
55. Forbes J.M., Zhang X., Talaat E.R. et al. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. P. 1033; <https://doi.org/10.1029/2002JA009262>
56. Karpov I.V., Kshevetskii S.P. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2017. V. 164. P. 89; <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2017.07.019>
57. Kshevetskii S.P., Kurdyayeva Y.A., Gavrilov N.M. // Russ. J. Phys. Chem. B 2023. V. 17. P. 1228; <https://doi.org/10.1134/S1990793123050238>

УДК 523.98

# СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗРАСТАНИЙ ПОТОКОВ ЭНЕРГИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В НИЗКОШИРОТНОЙ ИОНОСФЕРЕ ПО ДАННЫМ СПУТНИКОВ NOAA/POES И MetOp С 1998 ПО 2022 ГОД

© 2024 г. М. Г. Голубков<sup>1,\*</sup>, А. В. Суворова<sup>2</sup>, А. В. Дмитриев<sup>2</sup>, Г. В. Голубков<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина,  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: golubkov@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 09.01.2024

После доработки 17.01.2024

Принята к публикации 22.01.2024

Интенсивные высыпания быстрых электронов из радиационного пояса Земли (РПЗ) являются одним из важнейших источников ионизации в ионосфере и атмосфере. В данной работе проведен масштабный статистический анализ данных непрерывных низкоорбитальных спутниковых наблюдений солнечно-циклической вариации возрастания интенсивности потоков электронов РПЗ с энергией  $E_e > 30$  кэВ на высоте 850 км, полученных со спутников NOAA/POES и MetOp в период с 1998 по 2022 г. В ходе исследования установлен и подробно описан характер возможных технических сбоев в массивах данных спутниковых измерений с высоким временным разрешением, полученных с 2014 по 2022 г. Проведена соответствующая коррекция данных. Показано, что среднегодовое количество суток с возрастанием потоков энергичных электронов быстро увеличивается в течение трех лет после прохождения максимума солнечного цикла и достигает наибольших значений вблизи середины фазы спада солнечной активности. Затем частота событий начинает заметно уменьшаться на восьмилетнем интервале, который включает фазы минимума, роста и максимума солнечного цикла. Минимальный уровень достигается в максимуме солнечной активности.

*Ключевые слова:* ионосфера, радиационный пояс Земли, солнечный цикл, сбои спутниковых данных.

DOI: 10.31857/S0207401X24060117

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проникновение частиц радиационного пояса Земли (РПЗ) в ионосферу и верхнюю атмосферу приводит к возбуждению и ионизации нейтральных атомов и молекул атмосферного газа [1, 2]. Вследствие этого, в частности, наблюдаются неконтролируемые спорадические нарушения в работе глобальных навигационных спутниковых систем [3]. Химические и физические процессы в области высоких широт детально исследовались экспериментально и теоретически на протяжении нескольких десятилетий, что привело к созданию современных моделей, описывающих изменчивость химического состава, динамику плазмы и структуры слоев верхней атмосферы, термосферы

и ионосферы в зависимости от геомагнитной активности [4, 5].

Относительно новое направление исследований связано с аналогичными процессами в области низких широт. Потоки электронов РПЗ с энергией  $E_e > 30$  кэВ периодически проникают в низкоширотную ионосферу вне зоны Южно-Атлантической аномалии (ЮАА) и вызывают дополнительную ионизацию F-слоя ионосферы. Значительный эффект наблюдается в виде повышения полного электронного содержания и обнаруживается на глобальных картах ионизации как положительная ионосферная буря [6–9]. Измерения локальной концентрации положительных ионов с помощью спутника C/NOFS позволили

найти прямое доказательство возникновения ионизации под воздействием проникающих потоков электронов [10]. Однако вплоть до настоящего времени результаты исследований в этом направлении не могут ответить на некоторые принципиальные вопросы, что необходимо для успешного описания этих важных эффектов современными моделями [8, 9].

На сегодняшний день было обнаружено, что на низких широтах и высотах в несколько сотен километров, т.е. ниже внутреннего РПЗ, наблюдаются спорадические интенсивные потоки энергичных электронов с энергиями  $10 < E_e < 300$  кэВ [6, 7]. В этой области электроны являются квазизахваченными, поскольку, дрейфуя поперек геомагнитного поля на восток, они менее чем за 20 ч достигают ЮАА, где опускаются на высоты ниже 100 км, что приводит к их термализации из-за потерь энергии на ионизацию. Источником таких электронов является внутренний РПЗ [11]. Механизм их переноса из РПЗ на низкие высоты до конца не исследован. Таким образом, энергичные электроны на низких широтах способны проникать в ионосферу и верхнюю атмосферу практически на любых долготах, а не только в области ЮАА.

Цель настоящей работы заключалась в проведении масштабного статистического анализа данных непрерывных низкоорбитальных спутниковых наблюдений солнечно-циклической вариации интенсивности потоков электронов РПЗ с энергией  $E_e > 30$  кэВ на высоте 850 км, полученных в период с 1998 по 2022 г. В ходе исследования предполагалось также определить характер сбоев в массивах данных спутниковых измерений с высоким временным разрешением, полученных с 2014 по 2022 г., и провести их соответствующую коррекцию.

## 2. ДАННЫЕ СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Одной из задач низкоорбитальных полярных спутников NOAA/POES и MetOp является мониторинг радиационных условий под РПЗ. Непрерывные наблюдения однотипными детекторами [12] начались еще в 1998 г. Указанные спутники имеют солнечно-синхронную орбиту с наклоном  $98^\circ$  на высоте около 850 км, что позволяет им проводить измерения потоков заряженных частиц в фиксированном диапазоне местного времени (LT). В табл. 1 приведены периоды времени

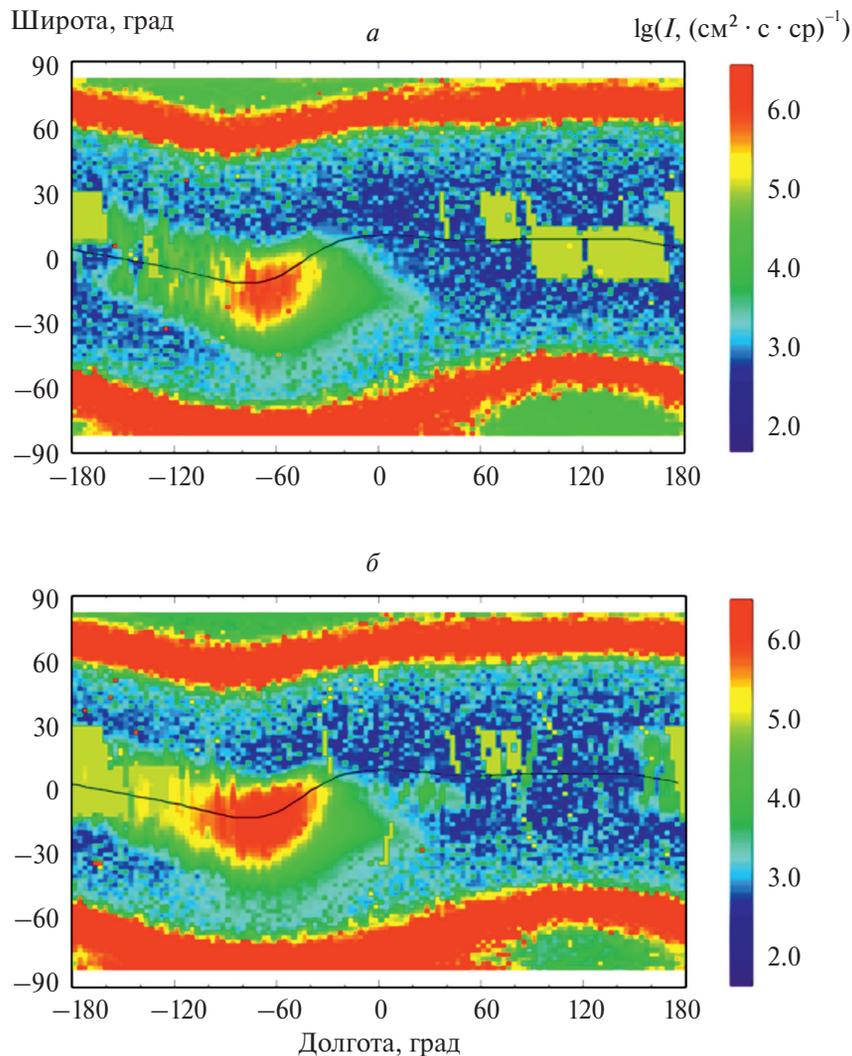
Таблица 1. Доступность данных со спутников NOAA/POES и MetOp

Спутник	Обозначение	Интервал, годы	Местное время (LT), ч
NOAA-15	P5	1998–2019	6–18 → 7–19
NOAA-16	P6	2001–2014	2–14 → 9–21
NOAA-17	P7	2002–2013	9–21 → 7–19
NOAA-18	P8	2005–2022	2–14 → 9–21
NOAA-19	P9	2009–2022	2–14 → 7–19
MetOp-A	P1	2014–2022	9–21
MetOp-B	P2	2006–2021	9–21
MetOp-C	P3	2019–2022	9–21

функционирования спутников и диапазоны местного времени. Несколько лет спутники NOAA/POES двигались преимущественно в трех орбитальных плоскостях, покрывающих временные диапазоны: терминатора (6–18 LT), утро–вечер (9–21 LT) и ночь–день (2–14 LT). К настоящему времени число плоскостей сократилось до двух: терминатора (7–19 LT) и утро–вечер (9–21 LT). Три европейских спутника серии MetOp двигаются в плоскости утро–вечер (9–21 LT).

На спутниках NOAA/POES и MetOp установлены идентичные детекторы для регистрации энергичных электронов и протонов в широком энергетическом диапазоне: от одного эВ до сотен МэВ. Пары детекторов с ортогональной ориентацией позволяют одновременно измерять интенсивности потоков квазизахваченных и высыпавшихся частиц РПЗ. В нашем случае использовался детектор электронов, направленный в зенит и проводящий измерения в интегральном канале  $E_e > 30$  кэВ. Таким образом, он измерял интенсивность потоков квазизахваченных электронов на низких широтах.

Массив данных, накопленный спутниками POES и MetOp в период с 1998 по 2022 год, включает в себя 23-й солнечный цикл (с 1998 по 2009 г.), 24-й солнечный цикл (с 2010 по 2019 г.) и фазу роста 25-го солнечного цикла вплоть до максимума (с 2019 по 2022 г.). Данные об интенсивности потоков энергичных электронов сравнивались с вариацией солнечной активности, которая характеризуется числом солнечных пятен. Сведения о них были получены от обсерватории WDC-SILSO (Королевская обсерватория Бельгии, Брюссель).



**Рис. 1.** Карты пространственного распределения максимальных интенсивностей потоков электронов с энергией  $E_e > 30$  кэВ, высыпавшихся из РПЗ, построенные в географических координатах по данным измерений спутников NOAA/POES и MetOp на высоте 850 км за один год: *a* – 2014 г.; *б* – 2022 г. Магнитный экватор показан кривой черного цвета.

### 3. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ

Следует отметить, что до 2014 г. информация со спутников предоставлялась в открытой базе данных в текстовом формате с усреднением по времени в 16 с и очищенная от сбоев. Примерно с 2013 г. появилась более полная информация в бинарном формате net-cdf, содержащем записи измерений с высоким временным разрешением (около 2 с) [13], но уже без предварительной фильтрации многочисленных сбоев. Часть из них мы идентифицировали как систематические и поэтому исключили из обработки, так как они могли исказить результаты статистического анализа из-за схожести с реальными возрастаниями потоков электронов. Примеры временных про-

филей систематических сбоев, на основе которых был определен подходящий критерий их автоматического определения, обсуждаются далее в этом разделе.

#### 3.1. Критерий отбора электронных событий в верхней ионосфере

Очищенные от систематических сбоев данные были использованы для построения географических карт интенсивностей потоков частиц в течение суток, по которым проводился отбор событий с проникновением электронов с энергией  $E_e > 30$  кэВ в область квазизахвата (на высоты около 850 км). С помощью географических карт определялись период времени и дни, когда наблюдались сильные возрастания потоков, превыша-

ющие фон на несколько порядков. При этом фоновым считался поток, равный  $10^2 \text{ (см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср)}^{-1}$ .

Методика построения карт интенсивностей заключалась в определении максимальных потоков электронов с энергиями  $E_e > 30 \text{ кэВ}$  в пространственных ячейках  $3^\circ \times 2^\circ$  географической долготы и широты, соответственно, для заданного интервала времени, например часы или сутки [14, 15]. Методика, включающая определение максимального потока, имеет очевидное преимущество над процедурой усреднения. Это связано с тем, что при усреднении данных по сотне и более витков нескольких спутников поиск возрастных потоков на низких широтах, включая сбои, становится малоэффективным, поскольку увеличения потоков имеют ограниченную длительность (минуты) и происходят относительно редко. При этом в основном преобладают фоновые потоки, наблюдаемые на длительных интервалах времени (сутки). При усреднении на интервале более одного дня картинка сглаживается, и возрастания потоков становятся неотличимыми от фонового потока. Поэтому анализ следует проводить, используя географические распределения максимальных потоков электронов, а далее необходимо осуществлять визуальную сортировку и отбор событий.

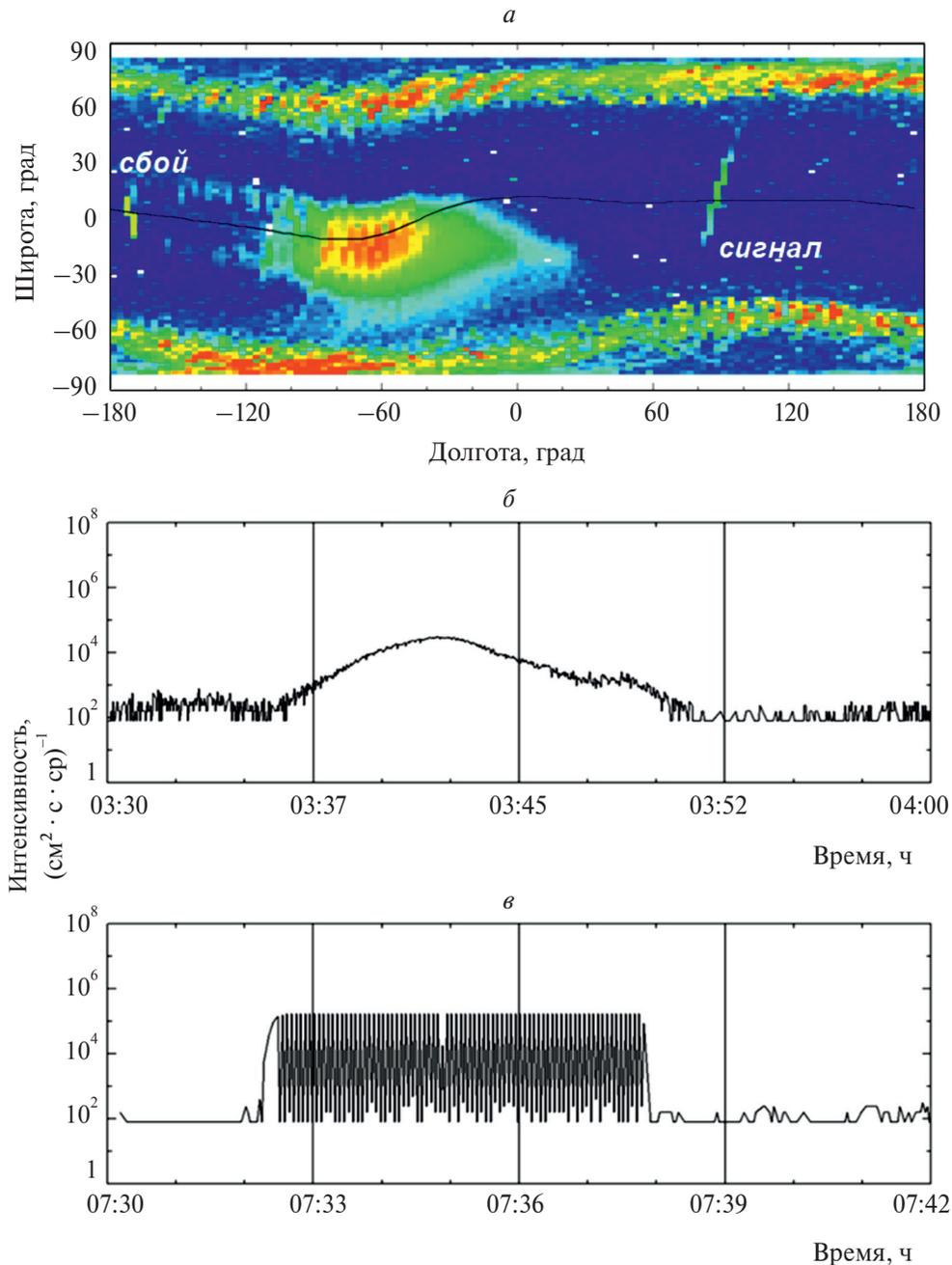
В качестве событий далее подразумеваются все возрастания потока квазизахваченных электронов, наблюдавшиеся в течение суток, т.е. учитывается количество дней, когда интенсивность потока превышала порог  $10^4 \text{ (см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср)}^{-1}$  на широтах до  $30^\circ$  вне зоны ЮАА. Среди прочих отбирались только те события, во временном профиле которых было хотя бы одно возрастание типа “купола”, т.е. с максимумом в районе магнитного экватора (см. рис. 1). В подавляющем большинстве случаев такие события имели интенсивность, превышающую установленный порог, и длительность около 10 мин. В течение суток разными спутниками могло наблюдаться несколько возрастных потоков на разных долготах. Однако это считалось как одно событие. Иногда этот процесс мог длиться несколько суток. Тогда это учитывалось как несколько событий [14]. Таким образом, для каждого года определялась частота наблюдений (в днях) возрастных потоков с интенсивностью, превышающей  $10^4 \text{ (см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср)}^{-1}$ , а далее проводился анализ вариации частоты в зависимости от изменения солнечной активности.

### 3.2. Критерий автоматического определения систематического сбоя данных

Географические карты интенсивностей потоков частиц помогают легко определить наличие каких-либо отклонений от общепринятой модели, в частности аномальных увеличений сигнала на низких широтах в верхней ионосфере. К таким увеличениям могли приводить не только возрастания потоков электронов, но и сбои в данных, которые необходимо отфильтровать.

Проведенный анализ характеров сбоев на примере электронов с энергиями  $E_e > 30 \text{ кэВ}$  позволил нам разделить их условно на две категории по продолжительности: короткие с длительностью в несколько секунд и достаточно длинные, соответствующие временным интервалам в 10–15 мин. Короткие случайные одиночные увеличения амплитуды сигнала не влияли на результаты исследования, и их можно было игнорировать, так как в методике определения событий с проникновением электронов учитываются только длительные возрастания электронных потоков (в несколько минут) вблизи экватора. Длительные интервалы сбоев в спутниковых данных наблюдались исключительно вблизи экватора и были квазипериодическими (приблизительно один раз в 6–7 дней), что указывало на их систематический характер.

Для иллюстрации систематических сбоев на рис. 1 приведены географические карты, в которых использована исходная информация из оригинальной базы данных по потокам электронов с энергией  $E_e > 30 \text{ кэВ}$  за 2014 и 2022 г. Фоновые потоки показаны в сине-голубой гамме, а возрастающие сверхфоновые – в цветах от зеленого до красного. На высоких широтах (более  $50^\circ$ ), где силовые линии почти вертикальны, детектор, направленный в зенит ( $0^\circ$ ), регистрирует электроны, высыпавшиеся из внешней зоны РПЗ в конус потерь и проникающие на высоты нижней ионосферы и верхней атмосферы. Поэтому проекция внешнего РПЗ на высоких широтах представляется в виде полос, расположенных симметрично в северном и южном полушариях. На низких широтах, где силовые линии магнитного поля расположены почти горизонтально, детектор регистрирует квазизахваченные частицы, которые быстро термализуются в верхних слоях атмосферы: во время азимутального дрейфа на восток их дрейфовые оболочки опускаются на высоты плотной атмосферы в области ЮАА. Проекция

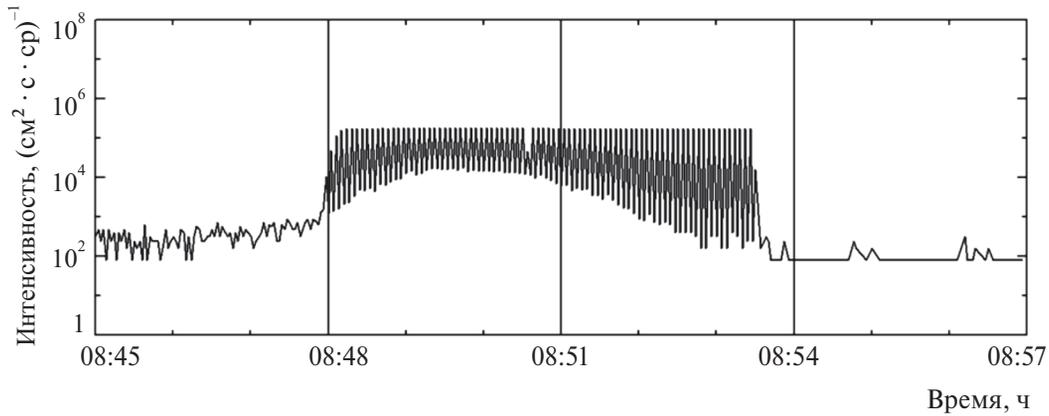


**Рис. 2.** Пример определения полезного и сигналов сбоя по данным спутниковых измерений: *a* – 3-суточная карта пространственного распределения максимальных интенсивностей потоков электронов с энергией  $E_e > 30$  кэВ; *б* – временной профиль полезного сигнала; *в* – временной профиль сигнала сбоя. Цветовая шкала интенсивностей аналогична шкале на рис. 1.

внутреннего РПЗ на высоте верхней ионосферы представляется крупным пятном в области ЮАА в секторе долгот от  $-100^\circ$  до  $0^\circ$ . Отметим, что на низких широтах измерения со сбойными данными перекрываются с реальными данными о возрастании потоков квазизахваченных электронов, инжектированных из внутреннего РПЗ.

Накопленная за один год статистика показывает, что в зоне квазизахвата вне области ЮАА

наблюдается высокая интенсивность потоков электронов. Однако следует иметь в виду, что это картина, полученная за длительный период времени. В реальности квазизахваченные электроны, инжектированные из внутреннего РПЗ в ионосферу, не формируют постоянную структуру в виде низкоширотного пояса, поскольку за время меньше суток они успевают продрейфовать в область ЮАА [1]. Заметим, что распределение по



**Рис. 3.** Пример наложения сигналов сбоя блока электроники на реальный сигнал от детектора, фиксирующий возрастание интенсивности потока электронов с энергией  $E_e > 30$  кэВ в зоне квазизахвата.

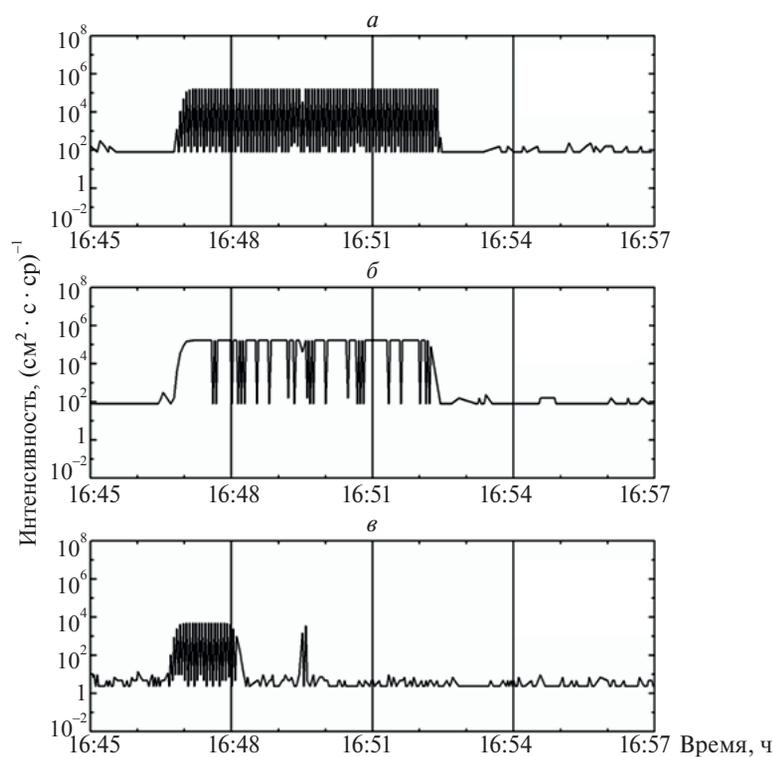
широте этих короткоживущих потоков должно быть симметричным относительно магнитного экватора, поскольку движение заряженных частиц упорядочивается дипольным магнитным полем. Однако в зоне квазизахвата отчетливо наблюдаются два типа структур: симметричная и несимметричная (см. рис. 1). Если симметричная структура безусловно связана с инъекциями электронов, то несимметричная не имеет отношения к потокам заряженных частиц. Во-первых, у несимметричных структур области повышенной интенсивности сигнала расположены либо к северу, либо к югу от экватора. Во-вторых, они состояли из двух или трех кластеров на разных долготах в 2014 и 2022 г. (см. рис. 1). В-третьих, максимальная интенсивность во всех пространственных ячейках этих кластеров имеет фиксированное значение (постоянный цвет без других оттенков), что нехарактерно для реально наблюдаемых потоков частиц [1]. Детальный анализ временных профилей сигналов показал, что несимметричные по широте структуры сформированы длительными сбоями в данных. Рассмотрим далее несколько примеров.

На рис. 2а показана карта распределения максимальной интенсивности потока электронов с энергией  $E_e > 30$  кэВ, построенная по данным с пяти спутников за интервал времени, равный 3 сут. На низких широтах, в зоне квазизахвата, хорошо видны два возрастания интенсивности (отдельные треки, пересекающие экватор) на долготах  $90^\circ$  и  $-170^\circ$ , которые были зарегистрированы разными спутниками. Временные профили этих возрастаний показаны на рис. 2б и 2в. Очевидно принципиальное отличие временного профиля измерений

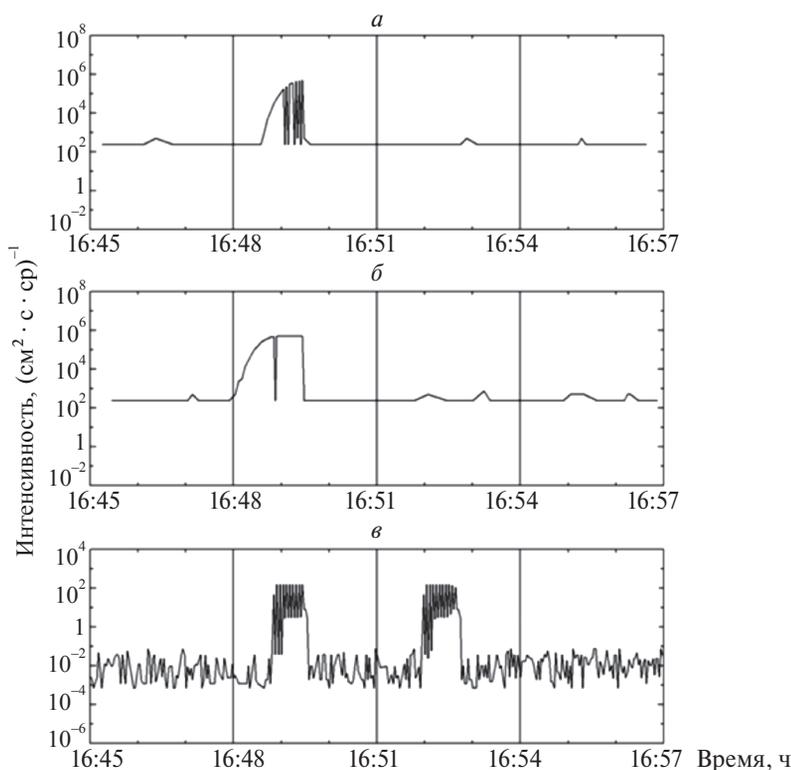
реальной интенсивности электронов (см. рис. 2б) от длительного сбоя в данных (см. рис. 2в). Во время пролета спутника через зону квазизахвата (около 15 мин) сигналы от детектора, регистрирующего возрастающий поток частиц, формируют плавный куполообразный профиль с максимумом на магнитном экваторе (рис. 2б). В то же время сигнал на рис. 2в выглядит как цуг импульсов постоянной амплитуды, который, по-видимому, вырабатывается блоком электроники прибора.

На рис. 3 представлен другой пример временного профиля, сформированного одновременно от реальных сигналов, поступающих от детектора, и импульсов блока электроники данного прибора. Наложение сигналов сбоя на измеренные сигналы осуществляется за счет разной частоты опроса детектора и импульса от блока электроники.

Комплекс научной аппаратуры, установленный на каждом спутнике, включал несколько приборов с разными типами детекторов, которые были предназначены для измерения потоков заряженных частиц в различных диапазонах энергии (от плазмы до высокоэнергичных частиц) и с разных направлений. Сравнение данных измерений полупроводниковых и сцинтилляционных детекторов во время низкоширотного пролета спутника MetOp-A представлено на рис. 4 и 5. Так, на рис. 4 приведены примеры сбоя для приборов с полупроводниковыми детекторами, ориентированными в двух направлениях (в зенит при  $\theta = 0^\circ$  и перпендикулярно при  $\theta = 90^\circ$ ) и предназначенными для регистрации потоков электронов и протонов с энергией  $E_e > 30$  кэВ. На рис. 5 изображены временные профили сигналов, полученных



**Рис. 4.** Пример временных разверток для сбойных интервалов, зарегистрированных полупроводниковыми детекторами спутника MetOp-A, измеряющими интенсивности потоков заряженных частиц с энергией  $E_e > 30$  кэВ:  $a$  – поток электронов, ориентация детектора в зенит ( $\theta = 0^\circ$ );  $b$  – поток электронов, ориентация детектора  $\theta = 90^\circ$ ;  $v$  – поток протонов, ориентация детектора  $\theta = 0^\circ$ .



**Рис. 5.** Пример временных разверток для интервалов сбоя, зарегистрированных полупроводниковыми и сцинтилляционными детекторами спутника MetOp-A, измеряющими интенсивности потоков протонов:  $a$  –  $E_p > 6$  МэВ, ориентация детектора  $\theta = 0^\circ$ ;  $b$  –  $E_p > 6$  МэВ, ориентация детектора  $\theta = 90^\circ$ ;  $v$  –  $E_p > 25$  МэВ, всенаправленный поток.

с полупроводниковых и сцинтилляционного детекторов, измеряющих потоки протонов с энергиями  $E_p > 6$  МэВ (в двух направлениях:  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$ ) и  $E_p > 25$  МэВ (всенаправленный поток). Из приведенных данных видно, что все приборы на спутнике практически одновременно фиксируют начало сбоя на низких широтах. То есть, независимо от конструкции прибора и типа детектора, сбой данных на низких широтах фиксируется во всем комплексе аппаратуры, что свидетельствует, с одной стороны, об отсутствии связи с каким-либо природным процессом, а с другой — о его неслучайном происхождении.

Как видно из приведенных примеров, в каждом из детекторов максимальная амплитуда в интервалах сбоев всегда оказывалась постоянной. Чтобы исключить сбойные интервалы для потоков электронов в канале с энергией  $E_e > 30$  кэВ достаточно было установить контрольный порог интенсивности в пределах  $10^{5.231 \pm 0.001}$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср}$ )<sup>-1</sup>. При этом небольшая часть полезной информации терялась (менее минуты по времени пролета спутника или до двух пространственных ячеек), но на выборку событий с инъекциями электронов длительностью в несколько минут это не влияло.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

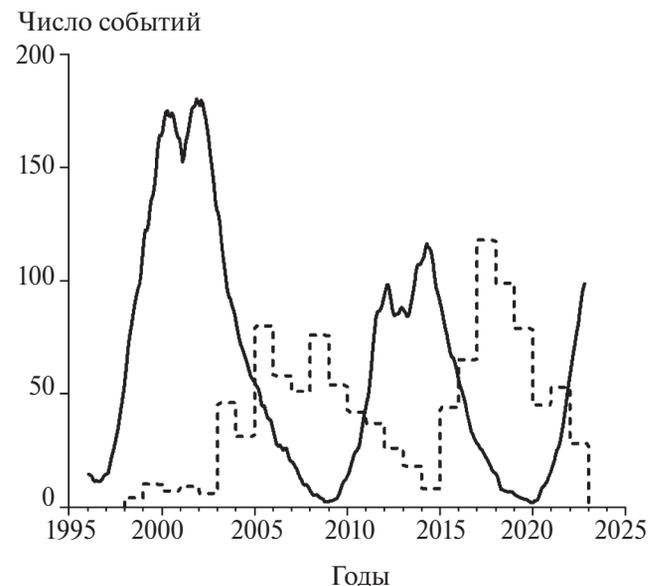
Как уже упоминалось выше (см. п. 3.1), для анализа солнечно-циклической вариации для каждого года определялось количество суток с возрастаниями потоков. В настоящей работе мы обновили результаты предыдущего статистического анализа [15], добавив измерения во время фазы роста 25-го солнечного цикла (период с 2020 по 2022 г.).

На рис. 6 представлены результаты статистического анализа солнечно-циклической вариации потоков энергичных электронов по данным низкоорбитальных спутников NOAA/POES и MetOp и чисел солнечных пятен (чисел Вольфа) за период с 1998 по 2022 г. Мощность солнечного цикла определяется по максимальному числу Вольфа за 11-летний период. Заметим, что два последних солнечных цикла: 24-й и 25-й, уступают по мощности 23-му циклу. Исследуемый период начинается с середины фазы роста 23-го цикла (1998–2000 гг.), во время которой было обнаружено немного событий (менее 10 в год). С учетом того, что в это время измерения проводились только одним спутником (см. табл. 1), количество событий, по-видимому, занижено. Для остального интервала

(2000–2022 гг.) достоверность наблюдаемой солнечно-циклической закономерности хорошо обеспечена статистически.

Из сравнения динамики потоков на фазах роста 24-го и 25-го слабых солнечных циклов видно, что количество событий уменьшается ежегодно примерно с 50 до 30–40. В максимальной фазе циклов (периоды 2000–2001 гг. и 2013–2014 гг.) частота событий продолжает падать, достигая минимального числа событий — около 10. Такая же тенденция отчетливо прослеживается и вблизи максимума 25-го цикла (в 2022 г.). С началом фазы спада 23-го и 24-го циклов (2002 и 2014 гг. соответственно) частота событий снова быстро растет в течение 3-х лет, достигая наибольших значений приблизительно после середины фазы спада (2005–2006 гг. и 2017 г.), а затем начинает заметно уменьшаться на 8-летнем интервале, включая фазы минимума, роста и максимума циклов. При этом в слабом 24-м цикле (2017 г.) наблюдается абсолютный максимум количества событий за весь 25-летний период.

Ранее в работе [1] было показано, что на фазе спада мощного 23-го и слабого 24-го солнечных циклов интенсивности потоков электронов достигали величин  $10^7$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср}$ )<sup>-1</sup>. При этом в более мощном 23-м цикле таких случаев с экстре-



**Рис. 6.** Статистический анализ солнечно-циклической вариации потоков энергичных электронов по данным низкоорбитальных спутников NOAA/POES и MetOp за период с 1998 по 2022 г.: штриховая кривая — среднегодовые частоты возрастания интенсивности потока электронов с  $E_e > 30$  кэВ в экваториальной ионосфере; сплошная кривая — среднегодовое число солнечных пятен (число Вольфа), усредненное с шагом в 1 месяц.

мально высокими потоками было значительно больше. То есть события на фазе спада мощного 23-го цикла происходили реже, но интенсивность потоков заряженных частиц в среднем была выше, чем у событий в слабом 24-м цикле. Согласно новым данным по квазизахваченным электронам на фазах роста и максимума 24-го и 25-го слабых циклов характеристики возрастных потоков близки по величине: интенсивность потоков заряженных частиц в среднем составила  $5 \cdot 10^4$  (см<sup>2</sup> · с · ср)<sup>-1</sup> и, как правило, не превышала  $5 \cdot 10^5$  (см<sup>2</sup> · с · ср)<sup>-1</sup>.

Влияние солнечной активности на проникновение в низкоширотную ионосферу электронов с энергией  $E_e > 30$  кэВ рассматривалось ранее в работах [1, 10, 15–17]. Накопление статистики позволяет сделать более определенные выводы для фазы роста солнечных циклов. В целом 25-летние спутниковые измерения позволили выявить следующие закономерности в солнечно-циклической вариации электронных потоков:

- 1) количество событий увеличивается в течение первых 3 лет фазы спада солнечной активности и уменьшается на протяжении последующих 8 лет;
- 2) усредненная за цикл интенсивность потоков коррелирует с мощностью солнечного цикла;
- 3) мощность солнечного цикла не оказывает существенного влияния на количество событий.

Уменьшение интенсивности потоков в последних двух циклах происходило вследствие того, что источники электронов РПЗ были заметно ослаблены [18]. В то же время количество событий в слабом 24-м цикле увеличилось. В основном это произошло за счет преобладания одиночных возрастных потока с невысокой интенсивностью. Т.е. инжекции электронов в ионосферу, хоть и не столь интенсивные, продолжались, даже когда солнечные драйверы и, соответственно, геомагнитная активность ослабли. Последнее обстоятельство указывает на изменение внутренних условий, связанных с геомагнитным полем Земли на низких широтах, которые подробно обсуждались в работе [18].

Исследования, проведенные в работе [11], показали, что увеличение интенсивности и частоты наблюдения потоков энергичных электронов над Тихим океаном можно объяснить инжекцией частиц в верхнюю ионосферу из внутреннего РПЗ. Анализ распределения квазизахваченных элект-

ронов на низких широтах на высоте 850 км дал надежное подтверждение механизма радиального переноса энергичных электронов из РПЗ по направлению к Земле с последующим азимутальным дрейфом на восток. Мы полагаем, что основным агентом в этом механизме является индуцированное электрическое поле в послеполуночном секторе, поскольку именно в интервале 2.00–6.00 LT обнаружена наибольшая вероятность инжекций электронов [10, 14, 15]. По грубой оценке, приведенной в работе [7], для этого требуется поле напряженностью не менее 2 мВ/м.

В работе [19] авторы провели моделирование наблюдаемой инжекции во время сильной магнитной бури, используя упрощенную модель воздействия усиленного конвекционного электрического поля на внутренний РПЗ, и получили величину напряженности поля в 5 мВ/м. Однако вопрос о том, какой электродинамический процесс приводит к появлению достаточно сильных электрических полей с напряженностью несколько мВ/м на высотах менее 2000 км от поверхности Земли, до сих пор остается открытым. Особенно удивительным является факт проникновения электронов на высоты ионосферы в отсутствие магнитных и ионосферных бурь, что часто наблюдается во время фазы минимума солнечного цикла [20]. В этом исследовании было показано, что триггером являются локальные импульсы давления плазмы солнечного ветра, связанные с динамикой форшока перед земной головной ударной волной.

Не менее интересными являются данные, указывающие на явный дефицит количества инжекций электронов во время максимальной фазы солнечных циклов. Проведенный статистический анализ физических параметров солнечного ветра во время трех солнечных циклов (с 20-го по 23-й) [21] показал, что альфвеновское число Мах  $M_A$  и отношение теплового давления плазмы к давлению магнитного поля,  $\beta$ , имеют точно такую же солнечно-циклическую вариацию, которая практически не зависит от мощности солнечного цикла. Оба параметра антикоррелируют с солнечным циклом: в максимуме цикла  $M_A$  и  $\beta$  уменьшаются, а в минимуме — увеличиваются. Известно, что  $M_A$  является одним из ключевых параметров, контролирующих воздействие солнечного ветра на магнитосферу, поскольку геомагнитная активность на высоких широтах растет

с уменьшением  $M_A$  [22]. Последнее означает, что при уменьшении геомагнитной активности проводимость высокоширотной ионосферы на ночной стороне падает, создавая условие для проникновения электрического поля на более низкие широты. Корреляционный анализ, выполненный в работе [17], показал, что между частотой инъекций электронов и этими двумя параметрами солнечного ветра действительно имеется достаточно сильная связь. Этот факт является важным аргументом в пользу механизма проникновения электрического поля с высоких широт на экватор.

Как уже было показано выше, систематические сбои в данных спутников POES и MetOp легко могут быть приняты за реальные возрастания потоков электронов. Идентифицировать их следует по специфическому временному профилю и фиксированной амплитуде сигнала. Аномальные возрастания скорости счета детекторов частиц длительностью 6–8 мин были обнаружены также в работе [23] в наблюдениях спутника Метеор-М с 2014 по 2022 г. в том же географическом районе на низких широтах над Тихим океаном. Авторы указанной работы отмечают, что возрастания происходят в энергетических каналах в диапазоне от 100 кэВ до 8 МэВ всех установленных на борту типов детекторов: черенковский и гейгеровские счетчики, полупроводниковые и сцинтилляционные детекторы. Такая интерпретация, подкрепленная соответствующими теоретическими расчетами, сводится к тому, что наблюдаемые возрастания являются высыпаниями электронов из внутреннего РПЗ. При баунс-колебаниях электроны попадают в циклотронный резонанс с радиоизлучением от наземных и/или судовых передатчиков. В свою очередь мы показали, что в случае с космическими аппаратами POES и MetOp систематические сбои в данных имеют инструментальную природу. Ее анализ выходит за рамки данной работы.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спутниковые наблюдения за системой атмосфера–ионосфера–магнитосфера последних лет показывают, что энергичные электроны РПЗ играют важную роль в процессах, связанных с ионизацией верхней атмосферы и ионосферы на всех широтах. Одним из важнейших результатов в этой области стало получение прямого экспериментального доказательства возникновения

ионизации под воздействием проникающих потоков электронов, инжектированных в верхнюю ионосферу вблизи экватора вне ЮАА. Исследования закономерностей в динамике инжектированных потоков электронов помогают найти ответы на вопросы, касающиеся ионосферных бурь, больших флуктуаций ионосферной электронной плотности, а также тестировать современные модели глобальных электродинамических процессов.

В данной работе проведен масштабный статистический анализ данных непрерывных низкоорбитальных спутниковых наблюдений солнечно-циклической вариации возрастания интенсивности потоков электронов РПЗ с энергией  $E_e > 30$  кэВ на высоте 850 км, полученных со спутников NOAA/POES и MetOp в период с 1998 по 2022 г. В ходе исследования установлен и подробно описан характер возможных технических сбоев в массивах данных спутниковых измерений с высоким временным разрешением, полученных с 2014 по 2022 г. Проведена соответствующая коррекция данных. Показано, что среднегодовое количество суток с возрастаниями потоков энергичных электронов быстро растет в течение 3 лет после прохождения максимума солнечного цикла и достигает наибольших значений вблизи середины фазы спада солнечной активности. Затем частота событий начинает заметно уменьшаться на 8-летнем интервале, который включает фазы минимума, роста и максимума солнечного цикла. Минимальный уровень достигается в максимуме солнечной активности. Хорошая корреляция между солнечно-циклическими вариациями частоты возрастания потоков электронов и величиной альфвеновского числа Маха  $M_A$  однозначно указывает на действие механизма проникновения электрического поля с высоких широт на экватор.

Авторы благодарят подразделение Полярных орбитальных космических спутников NOAA/POES и MetOp за предоставление экспериментальных данных о потоках высокоэнергетичных заряженных частиц.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500060–4).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Дмитриев А.В., Суворова А.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 72; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19100042>

2. Фролов В.Л., Куликов Ю.Ю., Троицкий А.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 38; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22100053>
3. Голубков Г.В., Берлин А.А., Дьяков Ю.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 64; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23100072>
4. Klimenko M.V., Klimenko V.V., Sukhodolov T.V. et al. // Adv. Space Res. 2023. V. 71. № 11. P. 4576; <https://doi.org/10.1016/j.asr.2023.01.012>
5. Бахметьева Н.В., Жемаков И.Н. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 65; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2210003X>
6. Suvorova A.V., Tsai L.C., Dmitriev A.V. // Planet. Space Sci. 2012. V. 60. № 1. P. 363; <https://doi.org/10.1016/j.pss.2011.11.001>
7. Suvorova A.V., Dmitriev A.V., Tsai L.C. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2013. V. 118. № 7. P. 4672; <https://doi.org/10.1002/jgra.50439>
8. Suvorova A.V., Huang C.M., Dmitriev A.V. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2016. V. 121. № 6. P. 5880; <https://doi.org/10.1002/2016JA022622>
9. Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Klimenko M.V. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. № 2. P. 2398; <https://doi.org/10.1002/2016JA023260>
10. Голубков М.Г., Суворова А.В., Дмитриев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 69; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20100064>
11. Suvorova A.V., Huang C.M., Matsumoto H. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2014. V. 119. № 11. P. 9283; <https://doi.org/10.1002/2014JA020349>
12. Evans D.S., Greer M.S. // NOAA Technical Memorandum. Ver. 1.4. Boulder: Space Environment Center, 2004.
13. NOAA / POES Space Environment Monitor [Электронный ресурс]; <https://www.ngdc.noaa.gov/stp/satellite/poes/>
14. Suvorova A.V., Dmitriev A.V. Cyclonic and Geomagnetic Storms: Predicting Factors, Formation and Environmental Impacts / Ed. Banks V.P. N.Y.: NOVA Sci. Publ., 2015. P. 19.
15. Suvorova A.V. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. № 12. P. 12274; <https://doi.org/10.1002/2017JA024556>
16. Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Ghosh S. et al. // Atmosphere. 2022. V. 13. № 2. 322; <https://doi.org/10.3390/atmos13020322>
17. Suvorova A.V. // Universe. 2023. V. 9. № 8. 374; <https://doi.org/10.3390/universe9080374>
18. Голубков М.Г., Дмитриев А.В., Суворова А.В., Голубков Г.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 84; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22050065>
19. Selesnick R.S., Su Y.J., Sauvaud J.A. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2019. V. 124. № 7. P. 5421; <https://doi.org/10.1029/2019JA026718>
20. Suvorova A.V., Dmitriev A.V., Parkhomov V.A. // Ann. Geophys. 2019. V. 37. № 6. P. 1223; <https://doi.org/10.5194/angeo-37-1223-2019>
21. Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Veselovsky I.S. // Handbook on Solar Wind: Effects, Dynamics and Interactions / Ed. Johannson H.E. N.Y.: NOVA Sci. Publ., 2009. P. 81; <https://doi.org/10.48550/arXiv.1301.2929>
22. Borovsky J.E., Yakymenko K. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. № 3. P. 2973–2998; <https://doi.org/10.1002/2016JA023625>
23. Гинзбург Е.А., Зинкина М.Д., Писанко Ю.В. // Геомагнетизм и аэрномия. 2023. Т. 63. № 6. С. 751; <https://doi.org/10.31857/S0016794023600072>

# STATISTICAL ANALYSIS OF FLUX ENHANCEMENTS OF ENERGETIC ELECTRONS IN THE LOW-LATITUDINAL IONOSPHERE ACCORDING TO THE DATA FROM THE NOAA/POES AND METOP SATELLITES FROM 1998 TO 2022 YEARS

M. G. Golubkov<sup>1, \*</sup>, A. V. Suvorova<sup>2</sup>, A. V. Dmitriev<sup>2</sup>, G. V. Golubkov<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

\*E-mail: golubkov@chph.ras.ru

The intense precipitation of energetic electrons from the Earth's radiation belt (ERB) is one of the most important sources of ionization in the ionosphere and atmosphere. We have carried out a large-scale statistical analysis of data from continuous low-orbit satellite observations of solar-cycle variations in the flux enhancements of the ERB electrons with energy >30 keV at an altitude of 850 km, acquired from the NOAA/POES and MetOp fleet in the interval from 1998 to 2022. We have found and described basic features of artificial failures in the spaceborn database with high-time resolution measurements in the interval from 2014 to 2022. Data correction was done. It was shown that the annual number of days with the electron flux enhancements increases rapidly within three years after the solar-cycle maximum and reaches its greatest value near the middle of the declining phase of solar activity. Then the event occurrence begins to decrease within an 8-year interval, including the minimum, rising and maximum phases of the solar cycle. The minimum occurrence of the events is achieved at minimum solar activity.

*Keywords:* ionosphere, Earth' radiation belt, solar cycle, satellite data failures.

## REFERENCES

- Golubkov G.V., Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Golubkov M.G. // Russ. J. Phys. Chem. B 2019. V. 13. P. 874. <https://doi.org/10.1134/S1990793119050166>
- Frolov V.L., Kulikov Y.Y., Troitsky A.V. // Russ. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 965. <https://doi.org/10.1134/S1990793122050190>
- Golubkov G.V., Berlin A.A., Dyakov Y.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. B 2023. V. 17. P. 1216. <https://doi.org/10.1134/S1990793123050214>
- Klimenko M.V., Klimenko V.V., Sukhodolov T.V. et al. // Adv. Space Res. 2023. V. 71. P. 4576. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2023.01.012>
- Bakhmetieva N.V., Zhemyakov I.N. // Russ. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 990. <https://doi.org/10.1134/S1990793122050177>
- Suvorova A.V., Tsai L.C., Dmitriev A.V. // Planet. Space Sci. 2012. V. 60. P. 363. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2011.11.001>
- Suvorova A.V., Dmitriev A.V., Tsai L.C. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2013. V. 118. P. 4672. <https://doi.org/10.1002/jgra.50439>
- Suvorova A.V., Huang C.M., Dmitriev A.V. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2016. V. 121. P. 5880. <https://doi.org/10.1002/2016JA022622>
- Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Klimenko M.V. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. P. 2398. <https://doi.org/10.1002/2016JA023260>
- Golubkov M.G., Suvorova A.V., Dmitriev A.V., Golubkov G.V. // Russ. J. Phys. Chem. B 2020. V. 14. P. 873. <https://doi.org/10.1134/S1990793120050206>
- Suvorova A.V., Huang C.M., Matsumoto H. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2014. V. 119. P. 9283. <https://doi.org/10.1002/2014JA020349>
- Evans D.S., Greer M.S. NOAA Technical Memorandum, Ver. 1.4. Space Environ. Center, Boulder, 2004.
- NOAA/POES Space Environment Monitor [Electronic resource]; <https://www.ngdc.noaa.gov/stp/satellite/poes/>
- Suvorova A.V., Dmitriev A.V. In: Cyclonic and Geomagnetic Storms: Predicting Factors, Formation and Environmental Impacts, Ed. by V.P. Banks. Nova Sci., New York, 2015. P. 19.
- Suvorova A.V., Geophys J. // Res.: Space Phys. 2017. V. 122. P. 12274. <https://doi.org/10.1002/2017JA024556>
- Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Ghosh S., Golubkov G.V., Golubkov M.G. // Atmosphere. 2022. V. 13. P. 322. <https://doi.org/10.3390/atmos13020322>
- Suvorova A.V. // Universe. 2023. V. 9. P. 374. <https://doi.org/10.3390/universe9080374>
- Golubkov M.G., Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Golubkov G.V. // Russ. J. Phys. Chem. B 2022. V. 16. P. 537. <https://doi.org/10.1134/S199079312203006X>
- Selesnick R.S., Su Y.J., Sauvaud J.A., Geophys J. // Res.: Space Phys. 2019. V. 124. P. 5421. <https://doi.org/10.1029/2019JA026718>
- Suvorova A.V., Dmitriev A.V., Parkhomov V.A. // Ann. Geophys. 2019. V. 37. P. 1223. <https://doi.org/10.5194/angeo-37-1223-2019>
- Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Veselovsky I.S. In: Handbook on Solar Wind: Effects, Dynamics and Interactions, Ed. by H.E. Johannson. Nova Sci., New York, 2009. P. 81. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1301.2929>
- Borovsky J.E., Yakytenko K. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. P. 2973. <https://doi.org/10.1002/2016JA023625>
- Ginzburg E.A., Zinkina M.D., Pisanko Y.V. // Geomagn. Aeron. 2023. V. 63. P. 735. <https://doi.org/10.1134/S0016793223600546>