

02;03;07

О кинетике процессов в средней атмосфере при возбуждении молекул O_2 лазерным излучением

© А.М. Старик, О.В. Таранов

(Поступило в Редакцию 8 июля 1996 г. В окончательной редакции 2 октября 1997 г.)

Подробно проанализированы кинетические процессы в атомно-молекулярной системе $O-O_2-O_3$, протекающие в средней атмосфере с участием электронно-возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. На основе численного моделирования показана возможность увеличения скорости образования озона под действием солнечного излучения при возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ лазерным излучением. Определены граничные значения концентраций молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, при которых происходит увеличение концентрации озона в зоне воздействия.

Введение

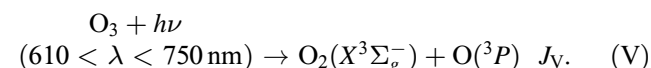
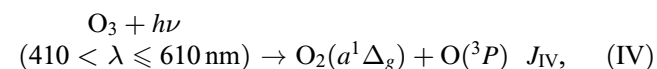
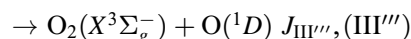
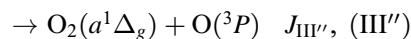
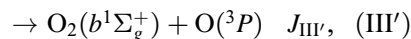
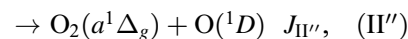
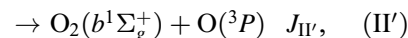
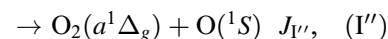
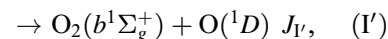
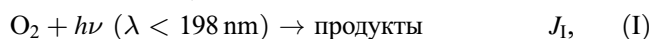
В последнее время достаточно широко обсуждается возможность увеличения скорости образования озона в стратосфере при фотодиссоциации возбужденных молекул O_2 [1–4]. Это увеличение обусловлено ускорением образования атомарного кислорода при фотодиссоциации молекул O_2 либо из электронно-возбужденных состояний $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ [1], либо с высоко-возбужденных колебательных уровней основного электронного состояния [2,3]. Однако детального анализа кинетики образования озона ни в том, ни в другом случае не проводилось. Дело в том, что наличие возбужденных молекул O_2 приводит также и к интенсификации столкновительных процессов разрушения O_3 . Поэтому увеличения скорости образования озона при возбуждении, например, состояния $O_2(a^1\Delta_g)$ можно добиться только при соблюдении определенных условий. Следует отметить, что возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ играют важную роль в верхней и средней стратосфере. Именно они определяют интенсивность излучения атмосферы с длиной волны $1.27 \mu m$ и $762 nm$ и могут давать существенный вклад в образование O_3 на высотах более $45 km$ [5,6]. Интерес к исследованию кинетических процессов в атмосфере с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ обусловлен также необходимостью анализа распространения лазерного излучения, резонансно поглощаемого на электронно-колебательных переходах молекулы O_2 [3,4].

Целью данной работы как раз и является анализ кинетики образования и разрушения озона в атмосфере при возбуждении молекул O_2 в состояние $a^1\Delta_g$ лазерным излучением.

Кинетические процессы с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$

Основным источником молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в стратосфере является фотодиссоциация O_3 [6]. Обычно выделяют коротковолновую область спектра с $\lambda < 198 nm$, полосу Хартли с $\lambda = 198-310 nm$, полосы Хеггинса с $\lambda = 310-360 nm$ и полосу Шапью

с $\lambda = 410-730 nm$ [6,7]. Анализ, проведенный в [8,9], показывает, что в упомянутых спектральных диапазонах протекают следующие процессы:



Здесь и далее J_i — скорость i -го процесса фотодиссоциации, $h\nu$ — величина кванта поглощаемого излучения. Укажем, что в верхней атмосфере вплоть до высот $H = 30 km$ доминирующим является процесс (II), а ниже — (IV) и (V). Это иллюстрирует рис. 1, на котором представлены высотные профили J_i ($i = 1-5$ соответствует процессам (I)–(V)), рассчитанные для зенитного угла Солнца $\chi = 0$ по формуле

$$J(z, \chi) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_0 + \Delta\lambda} I_0(\lambda) \sigma(\lambda) \varphi(\lambda) \tau(\lambda, z, \chi) d\lambda, \quad (1)$$

где $I_0(\lambda)$ — внеатмосферный поток солнечной радиации, $\sigma(\lambda)$ — сечение поглощения излучения, $\varphi(\lambda)$ — квантовый выход реакции, $\tau(\lambda, z, \chi)$ — функция пропускания атмосферы на высоте $H = z$ при зенитном угле

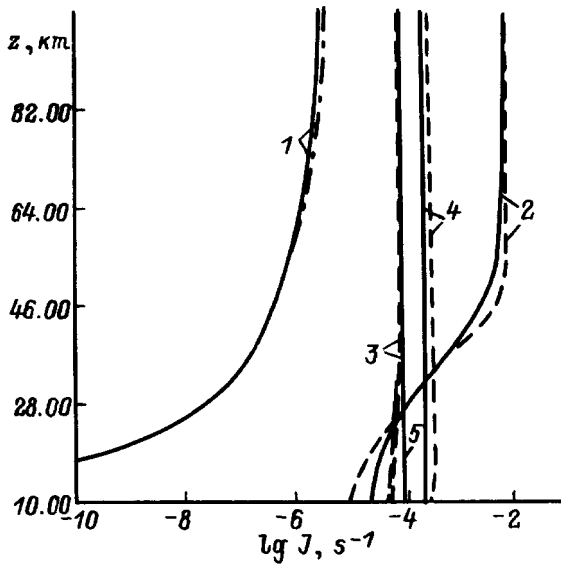
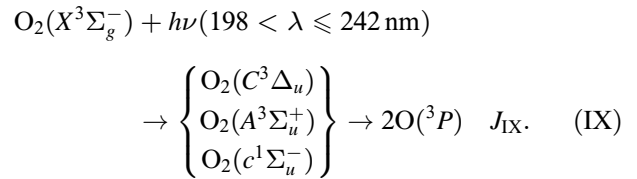
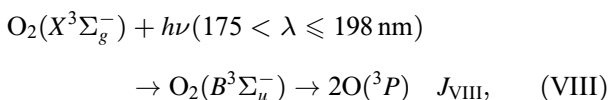
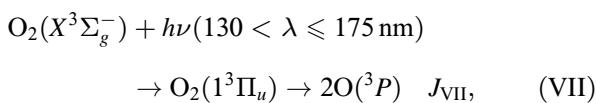
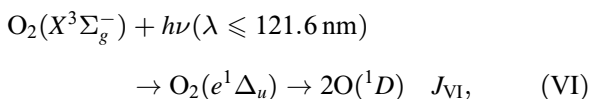


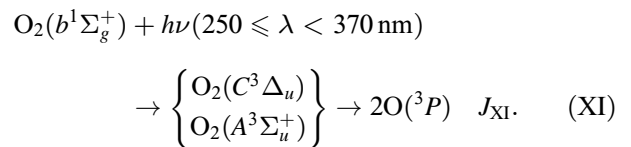
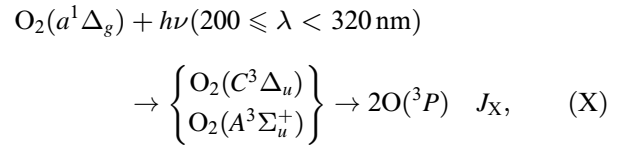
Рис. 1. Высотные профили скоростей фотодиссоциации O_3 для различных спектральных диапазонов. 1 — J_I , 2 — J_{II} , 3 — J_{III} , 4 — J_{IV} , 5 — J_V .

Солнца χ . Ее величина рассчитывалась с учетом Рэлеевского рассеивания и изменения концентрации основных поглощающих компонентов (O_2 и O_3) по высоте так же, как и в [9]. Значения $I_0(\lambda)$, $\sigma(\lambda)$ и $\varphi(\lambda)$ были взяты из [6,10,11]. Здесь же для сравнения штрихпунктиром и штриховыми линиями показаны результаты расчетов [7,12].

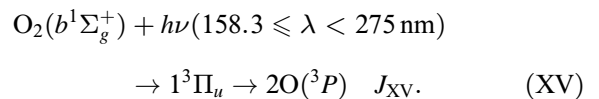
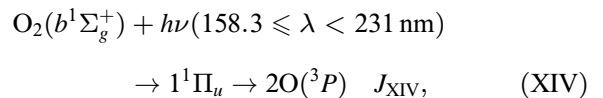
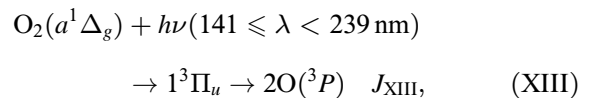
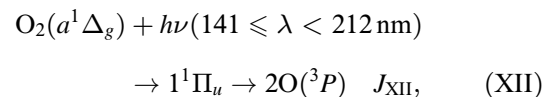
Важнейшим источником атомарного кислорода, необходимым для образования озона в атмосфере, является процесс диссоциации молекул O_2 под действием УФ излучения Солнца [6]. В настоящее время считается, что фотодиссоциация молекулярного кислорода, находящегося в основном электронном состоянии $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, происходит при поглощении излучения с $\lambda = 115\text{--}242$ nm. При этом обычно [6,7] выделяют четыре спектральных диапазона: 1) полосы Лаймана (L_α) с $\lambda = 115\text{--}121.6$ nm, 2) континуум Шумана–Рунге с $\lambda = 130\text{--}175$ nm, 3) полосы Шумана–Рунге с $\lambda = 175\text{--}198$ nm, 4) континуум Герцберга с $\lambda = 198\text{--}242$ nm. Реакции фотодиссоциации при этом записываются в виде



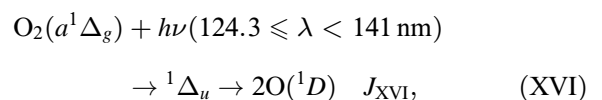
В последнее время в качестве дополнительного источника свободного кислорода в стратосфере рассматривается фотодиссоциация O_2 из возбужденных состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ [1–3]. Согласно [1], наиболее вероятными в континууме Герцберга являются следующие переходы:

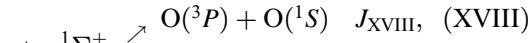
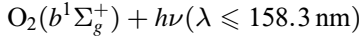
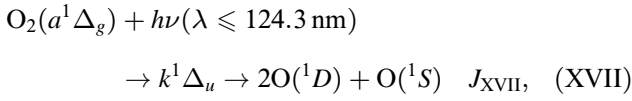


Отметим, что изменение мультиплетности спина при переходе из синглетного состояния $a^1\Delta_g(b^1\Sigma_g^+)$ в триплетное $C^3\Delta_u$ налагает относительно слабый запрет на указанные переходы. К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные по измерению сечений процессов (X) и (XI). Рассчитанные в [13] значения σ для этих процессов оказались всего вдвое меньше соответствующих значений σ для $O_2(X^3\Sigma_g^-)$. В более коротковолновой части спектра, соответствующей континууму и полосам Шумана–Рунге, возможными каналами фотодиссоциации $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ являются переходы на разлетные термы $1^3\Pi_u$ и $1^1\Pi_u$ [2,9]



Эти переходы являются оптически разрешенными, и поэтому значения σ для них должны быть на несколько порядков выше, чем сечения для переходов (X), (XI). При поглощении в полосах Лаймана продуктами фотоллиза $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ являются $O(^1D)$ и $O(^1S)$ [14]





В общем случае для $i = a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$ должна существовать зависимость $\sigma_i(\lambda)$, аналогичная функциональной зависимости $\sigma(\lambda)$ для переходов из состояния $X^3\Sigma_g^-$. На рис. 2 показаны $\sigma(\lambda)$ для состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ (кривые 1, 2) в диапазоне $\lambda = 160-360 \text{ nm}$, полученные расчетным путем при допущении об одинаковом характере зависимости $\sigma(\lambda)$ для переходов из этих состояний и состояния $X^3\Sigma_g^-$ как в континууме Герцберга, так и в полосах и континууме Шумана-Рунге [9]. Здесь же показана зависимость $\sigma(\lambda)$ для перехода из состояния $X^3\Sigma_g^-$ (кривая 3) [6], а штриховыми линиями — зависимости $\sigma_i(\lambda)$ для континуума Герцберга, полученные в [13]. Укажем на то, что смещение частотного диапазона в сторону больших λ при фотодиссоциации O₂ из состояний $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$ приводит не только к увеличению внеатмосферного потока солнечной радиации, но и к увеличению $\tau(\lambda, z, \chi)$. Действительно, например, в области континуума Герцберга для O₂($X^3\Sigma_g^-$) находится максимум поглощения O₃ в полосе Хартли ($\lambda = 255 \text{ nm}$), поэтому интенсивность солнечной радиации в этом интервале спектра быстро уменьшается с уменьшением z . Для диапазонов $\lambda = 240-300 \text{ nm}$ и $\lambda = 275-356 \text{ nm}$, отвечающим континууму Герцберга для O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$), поглощение O₃ существенно (до 50 раз) слабее и величина $\tau(\lambda, z, \chi)$ здесь значительно больше. Поэтому величины J_X, J_{XI} должны быть больше, чем J_{IX} , несмотря на то что значения σ для O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) в соответствующих спектральных диапазонах меньше, чем для O₂($X^3\Sigma_g^-$). Это хорошо видно из табл. 1, в которой даны величины $I_0(\lambda)$ для $\lambda = 200-360 \text{ nm}$, значения $\sigma_i(\lambda), i = X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ для переходов (IX), (X), (XI) и значения J_{IX}, J_X, J_{XI} на различных высотах, рассчитанные по формуле (1). При $z \leq 20 \text{ km}$ определяющий вклад в фотодиссоциацию O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) дает поглощение в континууме

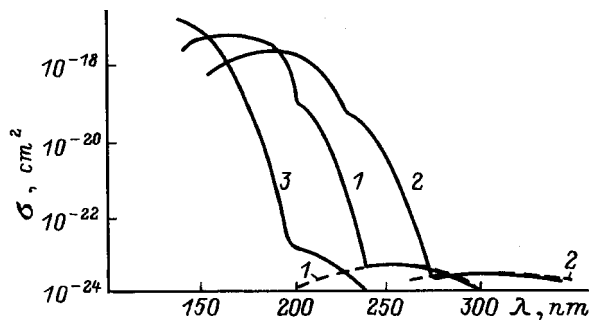
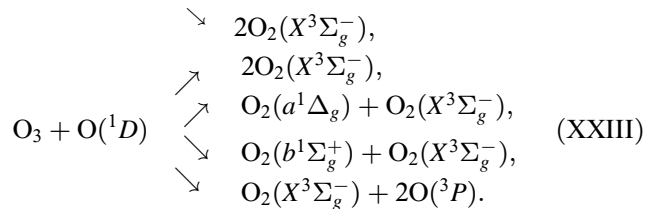
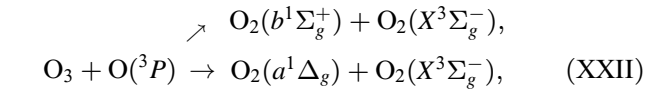
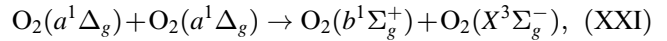
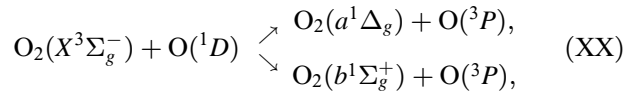
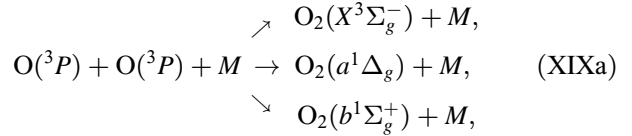


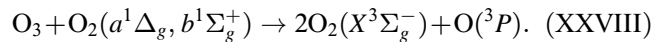
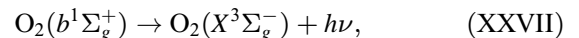
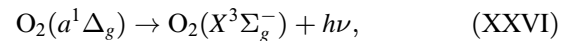
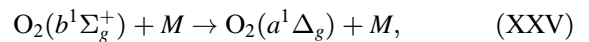
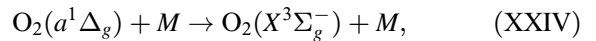
Рис. 2. Зависимость сечений поглощения от длины волны.

Герцберга, а при $z > 20 \text{ km}$ — поглощение в полосах и континууме Шумана-Рунге [9]. В стратосфере концентрация O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) незначительна, поэтому, несмотря на большие значения $J(z, \chi)$, фотодиссоциацией O₂($a^1\Delta_g$) и O₂($b^1\Sigma_g^+$) как источником атомарного кислорода вплоть до $z = 45 \text{ km}$ можно пренебрегать.

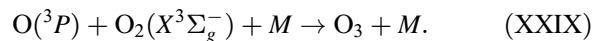
Возбужденные молекулы O₂ образуются также при столкновительной рекомбинации, в процессах E-E-обмена и в химических реакциях при взаимодействии O₃ с атомами O(3P) и O(1D) [7,8,15]



Наряду с образованием происходит и достаточно быстрое разрушение синглетного кислорода [6-8]



Рекомбинация O и O₂ приводит к образованию озона



Реакции (I)-(XXIX) практически полностью определяют кинетику процессов в кислородной атмосфере.

Кинетика образования озона в стратосфере при воздействии излучения с $\lambda_l \approx 1.27 \mu\text{m}$

Рассмотрим простейшую модельную смесь O-O₂-O₃, на которую действует излучение с частотой ν_l , резонансной частоте электронно-колебательного перехода молекулы O₂ $m(X^3\Sigma_g^-, V', J', K') \rightarrow n(a^1\Delta_g, V'', J'', K'')$,

Таблица 1. Сечения поглощения и скорости фотодиссоциации $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в континууме Герцберга

Длина волны λ , nm	Внеатмосферный поток солнечного излучения $I_0 \cdot 10^{-4}$, $I\lambda \cdot \text{cm}^{-2}$, $\text{s}^{-1} \text{nm}$	Сечение поглощения молекулы O_2 в континууме Герцберга σ , cm^2			Высота z , km	Скорости фотодиссоциации молекулярного кислорода, s^{-1}		
		$X^3\Sigma_g^-$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$		J_{IX}	J_X	J_{XI}
200	7.2(11)	1.29(-23)	1.1(-24)	0	10	2.22(-19)	1.61(-9)	1.86(-8)
220	5.53(12)	6.0(-24)	2.9(-24)	1.5(-25)	15	1.69(-15)	2.09(-9)	2.14(-8)
240	5.16(12)	1.0(-24)	4.3(-24)	8.0(-25)	20	2.62(-13)	2.81(-9)	2.32(-8)
260	1.25(13)	0	4.2(-24)	1.65(-24)	25	5.55(-12)	3.75(-9)	2.48(-8)
280	1.41(13)	0	2.9(-24)	2.6(-24)	30	4.16(-11)	5.05(-9)	2.64(-8)
290	9.21(13)	0	2.0(-24)	2.85(-24)	35	1.66(-10)	6.50(-9)	2.82(-8)
300	6.10(13)	0	1.1(-24)	2.95(-24)	40	3.66(-10)	7.78(-9)	2.98(-8)
310	9.51(13)	0	4.5(-25)	2.85(-24)	45	5.53(-10)	9.11(-9)	3.10(-8)
320	1.59(14)	0	1.0(-25)	2.6(-24)	50	6.80(-10)	1.04(-8)	3.18(-8)
330	2.11(14)	0	0	2.3(-24)	55	7.57(-10)	1.15(-8)	3.21(-8)
340	2.41(14)	0	0	2.05(-24)	60	8.04(-10)	1.20(-8)	3.22(-8)
350	2.73(14)	0	0	1.65(-24)				
360	3.10(14)	0	0	1.3(-24)				

где V' и V'' — колебательные, J' , K' и J'' , K'' — вращательные квантовые числа в электронных состояниях $X^3\Sigma_g^-$ и $a^1\Delta_g$. Напомним, что оптические переходы между состояниями $X^3\Sigma_g^-$ и $a^1\Delta_g$ запрещены правилами отбора. Однако спин-орбитальное взаимодействие ведет к появлению линий поглощения, разрешенных в магнитно-дипольном приближении. При этом в состоянии $a^1\Delta_g$ вращательные уровни проявляются только при $J'' = K'' \geq 2$, а в состоянии $X^3\Sigma_g^-$ каждый вращательный уровень с квантовым числом K' состоит из трех спиновых компонентов с $J' = K' + 1$, $J' = K'$ и $J' = K' - 1$ [16,17].

Из изложенного видно, что кинетика процессов даже в такой простой атомно-молекулярной системе достаточно сложна. Однако, как показал проведенный анализ, для описания процессов при $H < 25$ km в случае возбуждения $O_2(a^1\Delta_g)$ лазерным излучением можно использовать упрощенную схему, учитывающую только реакции с участием $O(^3P)$, $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, O_3 . В табл. 2 даны реакции, включенные в эту схему. Здесь же приведены константы скоростей столкновительных процессов K_i , скорости процессов фотодиссоциации J_i , определенные при $\chi = 0$ на основе рекомендаций [6–9,13,18], скорость индуцированных переходов W_I , а также значения характерных времен этих процессов при $z = 20$ km. Величина τ_I определялась по соотношению

$$(\tau_I)^{-1} = W_I = \sigma_{mn} I / h\nu_I, \quad \sigma_{mn} = \frac{\lambda_{mn}^2}{4\pi b_D} A_{mn} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} H(x, a),$$

где I — интенсивность лазерного излучения; λ_{mn} — длина волны в центре линии поглощающего перехода; A_{mn} — коэффициент Эйнштейна для этого перехода; b_D — доплеровская ширина линии на полувьсоте; $H(x, a)$ — функция Фойхгта, ее величина вычислялась по стандартным соотношениям с учетом действия как доплеровского, так и столкновительного механизмов

уширения спектральной линии; сечения уширения при столкновении молекулы O_2 с различными партнерами $M = O_2, O_3, O$ полагались при этом равными газокинетическим.

Будем полагать, что на рассматриваемых интервалах между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы существует термодинамическое равновесие. При этом систему уравнений, описывающих процессы (I)–(II) (табл. 2), можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = & -J_3 N_1 + J_2 N_3 - W_I \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right) \\ & + N_3 N_4 (K'_6 + 2K''_6) + N (K'_9 N_4^2 - K_{10} N_1 N_4) \\ & + N_2 \left(\sum_M K_8^M N_M + W_S + 2K_7 N_3 \right), \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} = & J_1 N_3 + W_I \left(\frac{g_n}{g_m} N_m - N_n \right) \\ & - N_2 \left(\sum_M K_8^M N_M + W_S + K_7 N_3 + J_4 \right) \\ & + N_3 N_4 K'_6 + K''_9 N_4^2 N, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(J_1 + J_2) N_3 - K_6 N_3 N_4 - K_7 N_3 N_2 + K_{10} N_1 N_4 N, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_4}{dt} = & 2(J_3 N_1 + J_4 N_2) + N_3 (J_1 + J_2 - K_6 N_4 + K_7 N_2) \\ & - 2K_9 N_4^2 N - K_{10} N_1 N_4 N. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь N_i — плотность частиц i -го сорта ($i = 1$ — $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $i = 2$ — $O_2(a^1\Delta_g)$, $i = 3$ — O_3 , $i = 4$ — $O(^3P)$); N_m, N_n — плотность молекул O_2 в состояниях m и n ; g_m и g_n — кратности их вырождения; $N = \sum_{i=1}^4 N_i$

Таблица 2. Кинетическая модель и константы скоростей процессов в смеси O–O₂–O₃

№ процесса	Реакция	$K_i(J_k), (\text{cm}^3)^{n-1}/\text{s}(\text{s}^{-1})$	τ_p, s $H = 20 \text{ km}$	Литературная ссылка
1	$\text{O}_3 + h\nu(198 < \lambda < 610 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}(^3P)$	$J_1 = J_{\text{II}} + J_{\text{III}} + J_{\text{IV}}$	$2.92 \cdot 10^3$	[8,9]
2	$\text{O}_3 + h\nu(610 \leq \lambda \leq 730 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + \text{O}(^3P)$	$J_2 = J_{\text{V}}$	$1.13 \cdot 10^4$	[9]
3	$\text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu(198 < \lambda < 242 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{O}(^3P)$	$J_3 = J_{\text{IX}}$	$1.76 \cdot 10^{12}$	[6,9]
4	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + h\nu(220 \leq \lambda \leq 320 \text{ nm}) \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{O}(^3P)$	$J_4 = J_{\text{X}}$	$3.28 \cdot 10^8$	[9,13]
5	$\text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu_1(\lambda = 1.27 \mu\text{m}) \rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g)$	$W_I \left(I = 100 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right)$	6.78	
6'	$\text{O}_3 + \text{O}(^3P) \rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$	$K_{6'} = 0.9 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{2300}{T}\right)$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	[15,18]
6''	$\text{O}_3 + \text{O}(^3P) \rightarrow 2\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$	$K_{6''} = 0.9 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{2300}{T}\right)$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	[15,18]
7	$\text{O}_3 + \text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow 2\text{O}_2(^1\Sigma_g^-) + \text{O}(^3P)$	$K_7 = 5.22 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{2840}{T}\right)$	$5.22 \cdot 10^{-3}$	[18]
8	$\text{O}_2(^1\Delta_g) + M \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + M$	$K_8^M = \begin{cases} M = \text{O}_2 & 1.6 \cdot 10^{-18} \\ M = \text{O}_3 & 4 \cdot 10^{-15} \\ M = \text{O} & 1.6 \cdot 10^{-16} \end{cases}$	0.31 $1.35 \cdot 10^{-4}$ $3.4 \cdot 10^{-3}$	[18] [18] [8]
9'	$\text{O}(^3P) + \text{O}(^3P) + M \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + M$	$K_{9'} = 2.4 \cdot 10^{-33} \cdot (T/300)^{-2}$	$7.32 \cdot 10^{-5}$	[15,18]
9''	$\text{O}(^3P) + \text{O}(^3P) + M \rightarrow \text{O}_2(^1\Delta_g) + M$	$K_{9''} = 2.4 \cdot 10^{-33} \cdot (T/300)^{-2}$	$7.32 \cdot 10^{-5}$	[15,18]
10	$\text{O}(^3P) + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{O}_3 + M$	$K_{10} = 6.9 \cdot 10^{-34} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.25}$	$3.14 \cdot 10^{-4}$	[18]
11	$\text{O}_2(^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu(\lambda = 1.27 \mu\text{m})$	$A_{mn} = 2.58 \cdot 10^{-4}$	$3.88 \cdot 10^3$	[6]

$K_6 = (K'_6 + K''_6)$, $K_9 = (K'_9 + K''_9)$; $W_5 = A_{mn}$. При сделанных допущениях

$$N_m = N_1 \varphi_m,$$

$$\varphi_m = \frac{g_m B_{v'}}{kT} \frac{\exp[-\theta_1 V'/T]}{1 - \exp(-\theta_1/T)} \exp\left(-\frac{E_{j'}}{kT}\right),$$

$$N_n = N_2 \varphi_n,$$

$$\varphi_n = \frac{g_n B_{v''}}{kT} \frac{\exp[-\theta_2 V''/T]}{1 - \exp(-\theta_2/T)} \exp\left(-\frac{E_{j''}}{kT}\right),$$

где θ_1 и θ_2 — характеристические колебательные температуры, а $E_{j'}$ и $E_{j''}$ — вращательные энергии молекулы O₂ в состояниях $X^3\Sigma_g^-$ и $a^1\Delta_g$, $B_{v'}$ и $B_{v''}$ — вращательные постоянные в колебательных состояниях V' и V'' , k — постоянная Больцмана.

Величины $E_{j'}$ и $E_{j''}$ вычислялись с учетом расщепления уровня j' в состоянии $X^3\Sigma_g^-$ на три компоненты с $j' = K' + 1$, $J' = K'$ и $J' = K' - 1$ [16].

Анализ динамики $N_i(t)$ проведем, полагая, что плотность смеси постоянна. Рассмотрим условия, когда $\tau_u \gg \tau_D, \tau_T, \tau_K$, где τ_u — длительность воздействия; τ_D, τ_T, τ_K — характерные времена диффузии, теплопроводности и конвекции, пренебрегая при этом изменением температуры в зоне воздействия излучения. Начальные условия соответствуют атмосферным на данной высоте в момент времени t_0 , а изменение потока солнечного излучения моделируется изменением оптической толщины атмосферы ($I = 0$ при $t < t_0$ и $I = I_0$ при $t_0 \leq t < t_0 + \tau_u$).

Рассмотрим основные процессы, приводящие к образованию и уничтожению озона в атмосфере. При отсутствии искусственного источника ($W_I = 0$) концентрация O₂($a^1\Delta_g$) при $H < 45 \text{ km}$ мала вследствие быстрого тушения при столкновениях. Фотодиссоциацией O₂($a^1\Delta_g$), как источником O(3P), можно при этом пренебрегать. Основным источником O(3P) в этом случае является фотодиссоциация O₃ и O₂($X^3\Sigma_g^-$), хотя заметную роль играет также и реакция 7 с участием O₂($a^1\Delta_g$). Образование озона происходит при рекомбинации O(3P) и O₂($X^3\Sigma_g^-$) (реакция 10).

Воздействие излучения, частота которого совпадает с резонансной частотой электронно-колебательного перехода $m(X^3\Sigma_g^-, V') \rightarrow n(a^1\Delta_g, V'')$, в значительной степени меняет кинетику образования O₃. Действительно, скорость фотодиссоциации O₂($a^1\Delta_g$) — J_4 на высоте 20 km в 10⁴ раз больше, чем O₂($X^3\Sigma_g^-$) — J_3 (табл. 1). Поэтому появление значительного количества O₂($a^1\Delta_g$) приводит, с одной стороны, к образованию дополнительного атомарного кислорода и ускорению реакции 10, а с другой — к увеличению скорости разрушения O₃ в реакции 7. Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлены скорости образования и разрушения O₂($a^1\Delta_g$) (a), O(3P) (b), O₃ (c) — $S_i(S_1 = (J_1 + J_2)N_3, S_3 = J_3N_1, S_4 = J_4N_2, S_5 = W_I(g_n/g_m N_m - N_n), S_6 = K_6N_3N_4, S_7 = K_7N_3N_2, S_8 = N_2 \sum_M K_8^M N_M, S_9 = K_9N_4^2N, S_{10} = K_{10}N_1N_4N, S_{11} = W_5N_2)$, получен-

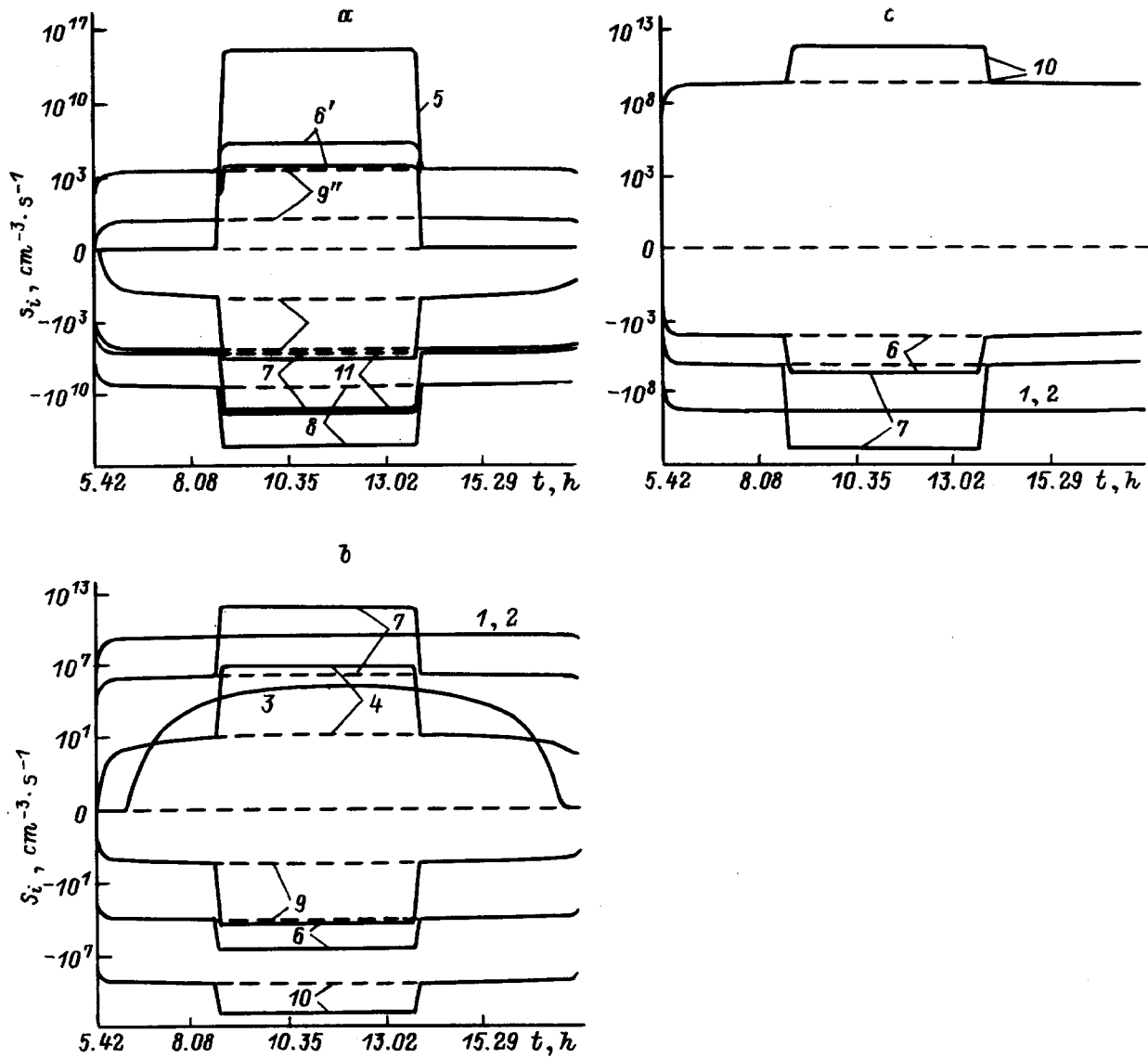


Рис. 3. Изменение во времени скоростей образования и уничтожения $O_2(a^1\Delta_g)$ (а), $O(^3P)$ (б) и O_3 (с) при воздействии на атмосферу излучением с $\lambda \approx 1.25 \mu\text{m}$. Сплошные линии — $W_l > 0$, штриховые — $W_l = 0$.

ные при численном решении системы (2)–(5) в случае воздействия излучения с частотой, резонансной частоте центра линии $^0P(3)$ перехода $m \rightarrow n$ с $V' = V'' = 0$, $J' = 4$, $J'' = 3$, $K' = K'' = 3$ при $I = 50 \text{ W/cm}^2$, $\tau_u = 5 \text{ h}$ и $I = 0$ (штриховые линии), спустя 3 h после восхода Солнца на экваторе ($t_0 = 8 \text{ h } 41 \text{ min}$) при $H = 20 \text{ km}$ (цифры 1–11 у кривых на рис. 3 соответствуют скоростям процессов 1–11 в табл. 2, $S_9 = S_{9'} = S_{9''}$).

Скорости образования и разрушения O_3 при воздействии лазерного излучения зависят от W_l , τ_u и t_0 . Скорость индуцированных переходов W_l (она зависит от I_0) определяет интенсивность наработки возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$, длительность импульса τ_u — количество этих молекул по истечении воздействия, время начала воздействия t_0 — зенитный угол, а следовательно,

и интенсивность солнечного излучения, т. е. величину J_4 . На рис. 4 представлены результаты численного расчета изменения плотности молекул O_3-N_3 на высоте 20 km при воздействии излучения с различными $I_0(W_l)$, τ_u и t_0 . Видно, что при t_0 , мало отличающемся от времени восхода Солнца (t_*), воздействие излучения приводит к уменьшению концентрации O_3 , что объясняется доминирующим влиянием процесса 7, поскольку скорость фотодиссоциации $O_2(a^1\Delta_g)$ в это время пренебрежимо мала (см. рис. 3). Однако в дальнейшем, когда величина J_4 возрастает, наблюдается увеличение концентрации озона. При достаточно больших τ_u конечное значение N_3 может существенно превышать плотность молекул O_3 в невозмущенной атмосфере (штриховая линия). При $I = 50 \text{ W/cm}^2$, $\tau_u = 5 \text{ h}$ и $t_0 = 8 \text{ h } 41 \text{ min}$ это увеличение достигает 1.5%, а при $t_0 = 10 \text{ h } 40 \text{ min}$ — даже 3.3%.

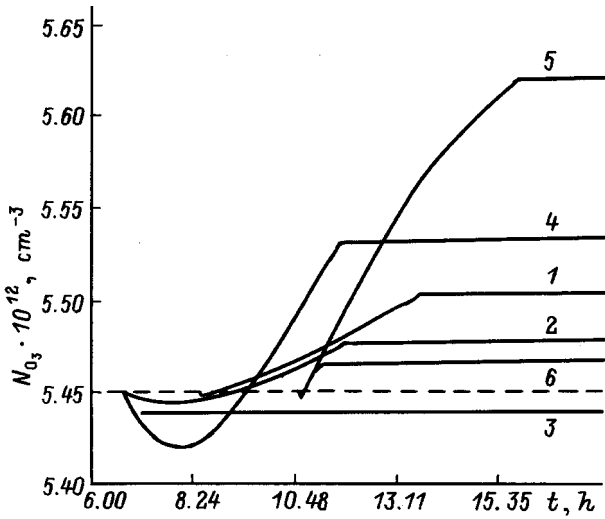


Рис. 4. Изменение во времени плотности молекул O₃ в зоне воздействия. I₀ = 50 (1, 2, 5); 200 W/cm² (3, 4, 6); τ₀ = 5 h (1, 2, 4, 5); 20 min (3, 6).

Из приведенных результатов следует существование некоторой области параметров (t₀, τ_u, W_l), в которой возможно увеличение скорости образования O₃ в атмосфере при воздействии излучения с λ ≈ 1.27 μm. Указанные параметры определяют плотность наработанных молекул O₂(a¹Δ_g). Поэтому целесообразно рассмотреть следующую задачу: какой должна быть величина N₂(t), чтобы dN₃/dt при W_l > 0 и t₀ < t ≤ t₀ + τ_u была больше dN₃⁰/dt при W_l = 0. Будем искать решение для N₃(t) в виде N₃(t) = ε(t)N₃⁰(t), ε(t) > 1 — некоторая ограниченная непрерывная функция, здесь и далее N_i^c(t) = N_i (W_l = 0), N_i^e = N_i^c(t₀). Учтем, что при рассматриваемых условиях вкладом реакций 6 и 9 в динамику изменения N_i при воздействии излучения можно пренебречь, а ∑ K₁₀ⁱN_i = K₁₀N = const. При этом нетрудно показать, что

$$\frac{dN}{dt} [2(N_1 + N_2) + 3N_3 + N_4] = 0, \quad (6)$$

$$\frac{dN_4}{dt} + \frac{dN_3}{dt} = 2(J_3N_1 + J_4N_2). \quad (7)$$

С учетом (7) неравенство dN₃/dt > dN₃⁰/dt можно представить в виде

$$\begin{aligned} & - (J_1 + J_2)N_3^0(\varepsilon - 1) - K_7N_3^0(\varepsilon N_2 - N_2^0) + K_{10}NN_1 \\ & \times \left[N_3^e + N_4^e - \varepsilon N_3^0 + 2 \int_{t_0}^t (J_3N_1 + J_4N_2) dt \right] - K_{10}NN_1^0 \\ & \times \left[N_3^e + N_4^e - N_3^0 + 2 \int_{t_0}^t (J_3N_1^0 + J_4N_3^0) dt \right] > 0. \quad (8) \end{aligned}$$

Пусть на интервале [t₀ ≤ t ≤ t₀ + τ_u] J₄(t) и J₃(t) — монотонные неубывающие функции (в атмосфере эти

условия выполняются с восхода до полудня). Используя эти условия и соотношения (6), (7), нетрудно получить следующие оценки:

$$\sum_{i=1}^3 N_i^e - (N_2 + N_1 + \varepsilon N_3^0) \leq N_1\delta_1 + N_2\delta_2, \quad (9)$$

$$\sum_{i=1}^3 N_i^e - (N_1 + N_2 + \varepsilon N_3^0) \geq N_1^e\delta_1^0 + N_2^e\delta_2^0. \quad (10)$$

Здесь δ₁ = τ_u/τ_{F3}, δ₂ = τ_u/τ_{F4}, τ_{Fi} (i = 3, 4) = [J_i(t)]⁻¹, δ_i⁰ = δ_i(t₀). Используя (9), (10) и учитывая, что при z = 20 km τ_{F4}/τ_{F3} ≈ 1.2 · 10⁻⁴, N₁^e ≈ N₁⁰(t), а N₁⁰(t) ≫ ∑_{i=2}⁴ N_i^c(t), неравенство (8) представим в виде

$$N_2^2 + bN_2 + c < 0,$$

$$b = -N_1^0 \left[1 - \varepsilon \frac{\tau_F}{2\tau_u} \gamma_3^0 \right],$$

$$c = N_1^0 \left[\frac{N_3^0(\varepsilon - 1)\tau_{F4}}{2\tau_u} + N_2^0 \left(1 - \frac{\tau_F}{2\tau_u} \gamma_3^0 \right) \right],$$

$$\tau_{10} = [N^2K_{10}]^{-1}, \quad \tau_7 = [NK_7]^{-1},$$

$$\tau_F = \tau_{F4}\tau_{10}/\tau_7, \quad \gamma_i^c = \frac{N_i^0}{N_1^0}. \quad (11)$$

Неравенство (11) имеет два действительных положительных корня, если b² - 4c > 0 и b < 0. При этом существует множество N₂, таких, что N₂^{inf} ≤ N₂ ≤ N₂^{sup}. При b > 0 имеется один положительный корень и 0 < N₂ ≤ N₂^{sup}. Оценим величину N₂^{sup} и N₂^{inf} для указанных случаев. Неравенство b < 0 выполняется при τ_u > εγ₃⁰τ_F/2, что при z = 20 km в полдень и ε ≈ 1 соответствует τ_u > 120.8 s (при этом условии b² - 4c > 0 выполняется для любого τ_u > 0). Заметим, что при любом τ_F можно выбрать такое τ_u, что b < 0. Это говорит о том, что даже в том случае, когда τ_{F4} ≫ τ₇ (фотодиссоциация O₂(a¹Δ_g) происходит медленнее, чем процесс химического разрушения O₃), можно выбрать такое τ_u, что dN₃/dt > dN₃⁰/dt. Учитывая, что τ₁₀γ₃⁰/τ₇ ≪ 1, для N₂^{sup} и N₂^{inf} получаем

$$N_2^{\text{sup}} \approx N_1^0 \left[1 - \gamma_3^0 \frac{(\varepsilon - 1)\tau_{F4}}{2\tau_u} - \gamma_2^0 \right],$$

$$N_2^{\text{inf}} \approx N_3^0 \left[\frac{\gamma_2^0}{\gamma_3^0} + \frac{(\varepsilon - 1)\tau_{F4}}{2\tau_u} \right]. \quad (12)$$

Из (12) следует, что значение N₂^{sup} увеличивается, а N₂^{inf}, наоборот, уменьшается с уменьшением τ_{F4} и увеличением τ_u. Таким образом, мы показали, что если количество O₂(a¹Δ_g), наработанного в результате воздействия излучения с λ = 1.27 μm, удовлетворяет указанному множеству решений, то скорость образования O₃ в атмосфере при W_l > 0 больше, чем при W_l = 0, и N₃(t) > N₃⁰(t).

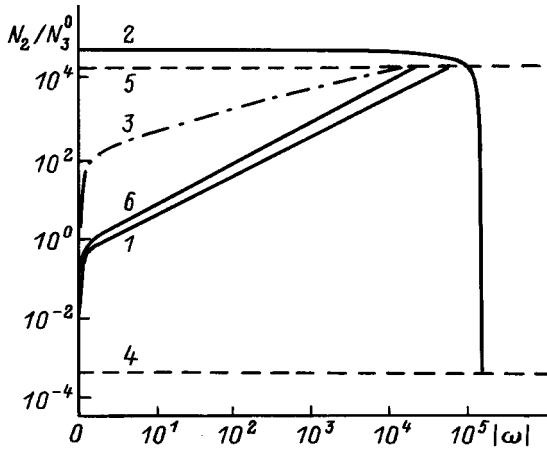


Рис. 5. Зависимость граничных значений концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ от параметра ω .

В случае $b > 0$ для существования $N_2^{\text{sup}} > 0$ необходимо выполнение условия $c < 0$, что справедливо при $\varepsilon < 1$ и $\tau_u < \varepsilon\gamma_3^0\tau_F/2$, т.е. в этом случае концентрация молекул O_3 на интервале τ_u будет уменьшаться ($N_3(t) < N_3^0(t)$). Если при этом $\varepsilon \ll (1 + \gamma_2^0\tau_{10}/\tau_7)/(1 + \tau_{10}/4\tau_7)$, то N_2^{sup} определяется выражением

$$N_2^{\text{sup}} \approx \frac{N_3^0}{2} \sqrt{\frac{2}{\gamma_3^0\tau_u} (\tau_{F4}(1 - \varepsilon) + \gamma_2^0\tau_F)}. \quad (13)$$

В отличие от предыдущего случая величина N_2^{sup} здесь с увеличением τ_u уменьшается для всех $\tau_u < \varepsilon\gamma_3^0\tau_F/2$.

Поскольку N_2 зависит от W_i , то ясно, что существуют условия и для величины I . Однако даже в простейшем случае, когда τ_1 существенно меньше характерных времен столкновительных процессов, в явном виде выражений для граничных значений W_i и I получить не удастся. Значение t_0 также неявно входит в N_2^{sup} и N_2^{inf} , поскольку τ_{F4} и τ_{F3} зависят от t . Причем с увеличением t_0 вплоть до полудня значение τ_{F4} уменьшается более интенсивно, чем τ_{F3} [9]. Естественной нижней границей для N_2 является N_2^0 . Существует также и верхняя граница для N_2 , определяемая способом воздействия. При насыщении поглощающего перехода $N_2^{\text{max}} = G_{mn}N_1^0/(1 + G_{mn})$, где $G_{mn} = g_n N_2^e N_m^e / g_m N_1^e N_n^e$. На рис. 5 представлены зависимости граничных значений N_2 от безразмерного параметра $\omega = (\varepsilon - 1)\tau_{F4}/\tau_u$, определяющего относительное изменение концентрации O_3 при воздействии излучения за время τ_u с началом в момент $t = t_0$. Здесь кривые 1 и 2 соответствуют $N_2^{\text{inf}}/N_3^0 = f(\omega)$ и $N_2^{\text{sup}}/N_3^0 = \varphi(\omega)$ для случая $b < 0$, когда $\varepsilon > 1$, кривая 3 — $N_2^{\text{sup}}/N_3^0 = \psi(\omega)$, когда $b > 0$ и $\varepsilon < 1$ при $\tau_u < \varepsilon\gamma_3^0\tau_F/2$ ($\omega < 0$), кривые 4 и 5 — естественным границам N_2^0/N_3^0 и N_2^{max}/N_3^0 .

Рассмотрим теперь, при каких N_2 и заданном ω достигаются максимальные значения ε , или, что то же самое, максимальные значения N_3 при $t = \tau_u$. Пусть $\tau_8 \ll \min\{\tau_7, \tau_{F4}, W_S^{-1}\}$, $\tau_8 = (\sum_M K_8^M N_M)^{-1}$ (это условие

выполняется при $H \leq 30$ km). Изменение N_1 и N_2 на интервале $[t_0, t_0 + \tau_u]$ можно при этом описать в приближении двухуровневой системы

$$N_1 = B/A + (N_1^e - B/A) \exp(-A(t - t_0)/\tau_\Delta),$$

$$N_2 = N_2^e + (N_1^e - B/A)[1 - \exp(-A(t - t_0)/\tau_\Delta)],$$

$$A = \left(\frac{g_n}{g_m} \varphi_m + \varphi_n \right) \frac{\tau_\Delta}{\tau_1} + 1,$$

$$B = \left(\varphi_n \frac{\tau_\Delta}{\tau_1} + 1 \right) (N_1^e + N_2^e), \quad \tau_\Delta = \tau_8. \quad (14)$$

Учитывая (7), для $N_3(t)$ будем иметь

$$N_3 = \exp(-a_1(t)) \left[N_3^e + \int_{t_0}^t b_1(t) \exp(a_1(t)) dt \right],$$

$$a_1(t) = \int_{t_0}^t [J_1 + J_2 + K_7 N_2 + K_{10} N N_1] dt,$$

$$b_1(t) = \left[N_3^e + N_4^e + 2 \int_{t_0}^t [J_3 N_1 + J_4 N_2] dt \right] K_{10} N_1 N. \quad (15)$$

Введем упрощающие предположения. Пусть $\tau_u > A^{-1}\tau_\Delta$ и $t_0 \gg t_*$. При этом решения (14) можно представить в виде

$$N_1 = (N_1^e + N_2^e)y, \quad N_2 = (N_1^e + N_2^e)(1 - y),$$

$$y = \left(1 + \varphi_n \frac{\tau_\Delta}{\tau_1} \right) \left[1 + \varphi_n \left(1 + \frac{g_n}{g_m} \frac{\varphi_m}{\varphi_n} \right) \frac{\tau_\Delta}{\tau_1} \right]^{-1}. \quad (16)$$

Учтем, что для рассматриваемых условий $\tau_{10} \ll \tau_{F1}, \tau_{F2}$. Если при этом $J_4 N_2 \gg J_3 N_1$ (это условие реализуется при $N_2 > N_2^{\text{inf}}$), то при $t_0 > t_*$

$$\int_{t_0}^t (J_4 N_2 + J_3 N_1) dt = J_4 \int_{t_0}^t N_2 dt$$

и для $a_1(t)$ и $b_1(t)$ нетрудно получить

$$a_1(t) = a_2(t - t_0)\tau_{10},$$

$$b_1(t) = ya_1^e (N_3^e + N_4^e) [1 + b_1^e (1 - y)(t - t_0)],$$

$$a_1^e = (\gamma_1^e + \gamma_2^e)/\tau_{10}, \quad b_1^e = 2/\tau_{F4}(\gamma_1^e + \gamma_2^e)(\gamma_3^e + \gamma_4^e)^{-1},$$

$$a_2 = a_1^e [y + (1 - y)\tau_{10}/\tau_7]. \quad (17)$$

Подставляя (17) в (15) и учитывая, что $N_3^e \gg N_4^e$, получаем

$$N_3 = N_3^e \{ c_1 (1 - c_2) [1 - \exp(-(t - t_0)a_2)] + c_1 c_2 a_2 (t - t_0) + \exp(-(t - t_0)a_2) \},$$

$$c_1 = y[y(1 - \tau_{10}/\tau_7) + \tau_{10}/\tau_7]^{-1}, \quad c_2 = (1 - y) \frac{b_1^e}{a_2}. \quad (18)$$

Функция $N_3(t)$, определенная согласно (18), имеет минимум при

$$t_m = t_0 + \frac{\ln c_3}{a_2}, \quad c_3 = 1 + \frac{1 - c_1}{c_1 c_2},$$

$$N_3^{\min} = N_3^e \left\{ c_1 + \frac{(1 - (1 - c_2)c_1) + c_1 c_2 (\ln c_3 - 1)}{c_3} \right\}.$$

Таким образом, при $\tau_u < t_m$ воздействие излучения приводит к уменьшению N_3 , а при $\tau_u > t_m$ возможно увеличение концентрации озона в зоне воздействия. При $t_m \ll t \leq t_0 + (b_1^e)^{-1}$ величина N_3 практически линейно растет со временем (для $z = 20 \text{ km}$, $I_0 = 10 \text{ W/cm}^2$, $t_0 = 8 \text{ h } 41 \text{ min}$, $t_m = t_0 + 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, $(b_1^e)^{-1} = 3.15 \cdot 10^3 \text{ s}$) $N_3 = N_3^e c_1 \{1 - c_2 + c_2 a_2 (t - t_0)\}$. На этом временном интервале функция $N_3(y)$ имеет максимум при $y = y_0$

$$y_0 = \left(\frac{\tau_7}{\tau_{10}} - 1 \right)^{-1} \times \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\tau_7}{\tau_{10}} - 1 \right) \left(1 + \frac{\tau_u \gamma_3^e (t - t_0)}{2\tau_{F4}} \right)} - 1 \right),$$

если

$$\frac{\gamma_3^e \tau_{10}}{2\tau_7} \leq (t - t_0) / \tau_{F4} \leq \frac{\gamma_3^e}{2} \frac{\tau_{10}}{\tau_7} \times \left[(1 + G_{mn})^{-1} - \frac{\tau_{10}}{\tau_7} (g - 1)^2 \right].$$

Максимальное значение ε при этом дается выражением $\varepsilon_{\max} = N_3^{\max} / N_3^e = c_1 + (1 - y_0) b_1^e (t - t_0)$. Поскольку величина y зависит от отношения τ_{Δ} / τ_I , то ясно, что при $y < y_0$ уменьшение τ_I приводит к уменьшению ε , а при $y > y_0$, наоборот, к увеличению. На рис. 5 показана зависимость N_2 / N_3^e от параметра ω , соответствующего ε_{\max} (кривая б). Отметим, что с ростом ω область возможных значений N_2 , при которых для заданного τ_u достигается ε_{\max} , увеличивается.

Из изложенного следует, что существует широкий набор параметров, определяющих воздействие (t_0, τ_u, W_I) , при котором возбуждение молекулярного кислорода в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ приводит к увеличению скорости образования O_3 в стратосфере и достигается существенное увеличение концентрации O_3 в зоне воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-01-01617).

Список литературы

[1] Frederic J.E., Cicerone R.J. // J. Geophys. Res. 1985. Vol. 90. N D6. P. 10.733–10.738.
 [2] Slanger T.G., Jusinski L.E., Black G., Gadd G.E. // Science. 1988. Vol. 241. P. 945–950.
 [3] Gadd G.E., Slanger T.G. // Science. 1990. Vol. 250. P. 1433–1434.

[4] Старик А.М., Фаворский О.Н., Хабаров О.С., Амелин Б.Н. // Вестник РАН. 1993. Т. 63. № 12. С. 1082–1089.
 [5] Wayne R.P. // J. Photochem. 1984. Vol. 25. N 2. P. 345–351.
 [6] Мак-Ивен М., Филлипс А. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978.
 [7] Rodrigo R., Lopez-Moreno J.J., Lopez-Puertaz et al. // Planet Space Sci. 1986. Vol. 34. N 8. P. 723–743.
 [8] Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.И. // Тр. Физического ин-та им. П.И. Лебедева. 1994. Т. 212. С. 166–227.
 [9] Старик А.М., Таранов О.В., Паикова О.Е. Фотодиссоциация молекулярного кислорода и озона в атмосфере. Препринт ЦИАМ. № 24. 1995.
 [10] Molina I.T., Molina M.J. // J. Geophys. Res. 1986. Vol. 91. N D13. P. 14.501–14.508.
 [11] Mount G.H., Rottman J. // J. Geophys. Res. 1983. Vol. 88. N C9. P. 5403–5410.
 [12] Shimazaki T. // J. Atmosph. and Terr. Phys. 1984. Vol. 46. N 2. P. 173–191.
 [13] Saxon R.P., Slanger T.G. // J. Geophys. Res. 1986. Vol. 91. N D9. P. 9877–9879.
 [14] Krupenie P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. Vol. 1. N 2. P. 423–534.
 [15] Захаров А.И., Клоповский К.С., Осипов А.П. и др. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. № 3. С. 327–333.
 [16] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т. 3. М.: Наука, 1974.
 [17] Amiot C., Verges J. // J. Can. Phys. 1981. Vol. 59. N 9. P. 1391–1398.
 [18] Baulch D.C., Cox R.A., Hampson R.F. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. Vol. 13. N 4. P. 1259–1380.