

УДК 551.510.43

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ЛЕДЯНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПОЛЯРНОЙ СТРАТОСФЕРЕ НА РАЗРУШЕНИЕ ОЗОНА

Ю.Е. Беликов, С.Ш. Николайшвили

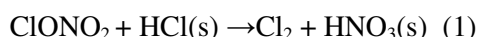
Разработан новый механизм фотохимических реакций, основанный на дипольном взаимодействии молекул с «острыми» неоднородностями наэлектризованных ледяных кристаллов полярных стратосферных облаков. Этот механизм позволяет объяснить и по новому взглянуть на целый ряд особенностей протекания фотохимических реакций и образования озоновой депрессии в полярной стратосфере.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ОЗОН, ПОЛЯРНЫЕ СТРАТОСФЕРНЫЕ ОБЛАКА, ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ, ДИПОЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ, ЛЕДЯНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

ВВЕДЕНИЕ

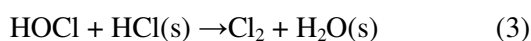
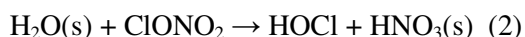
Концепция гетерогенных реакций разработана достаточно давно и в первом приближении удовлетворительно описывает процессы образования озоновой депрессии. Однако, несмотря на все усилия детально описать межгодовое изменение озона, все модели терпят неудачу [1]. Возможно, это связано с недостаточным пониманием тех процессов, которые происходят в полярной стратосфере.

Ключевой гетерогенной реакцией, позволяющей объяснить извлечение активного хлора из хлорных резервуаров и соответственно образование озоновой депрессии, является взаимодействие молекул нитрата хлора и соляной кислоты с образованием азотной кислоты HNO_3 и молекулярного хлора:



Важным условием протекания реакции (1) является то, что соляная и азотная кислоты находятся на поверхности частиц (s) в твердой фазе [2].

Исследования показали, что ClONO_2 может также реагировать с HCl на жидкой поверхности, такой как раствор H_2SO_4 , однако при этом HCl должен быть растворен в этом веществе, т.е. находиться в жидкой фазе, т.к. в газовой фазе ClONO_2 и HCl слабо реагируют друг с другом. В [3] рассматривается возможность протекания реакции (1) в два этапа:



При этом HCl также должен находиться на поверхности частиц в жидкой или твердой фазе

(s) и, кроме того, в реакциях (2-3) образуется HOCl в газовой форме.

Анализ спутниковых данных Santee и др. [4], в которых приведены результаты измерений ClONO_2 , HCl и других составляющих в зимне-весенний период в нижней стратосфере над Арктикой и Антарктикой, показал, что активный хлор извлекается независимо из газовых форм ClONO_2 и HCl на поверхности частиц полярных стратосферных облаков (ПСО).

Нами предлагается механизм извлечения активного хлора из газовых форм указанных резервуаров на поверхности ледяных частиц ПСО, основанный на дипольном взаимодействии различных молекул с «острыми» неоднородностями наэлектризованных ледяных кристаллов ПСО. Протекание реакций на поверхности является следствием прилипания молекул, обладающих отличным от нуля дипольным моментом, и отлипания продуктов реакций в случае, если молекулы обладают нулевым дипольным моментом или если их образовалось больше, чем может прилипнуть (канал прилипания насыщен) [5].

Анализ данных [4] также показал, что вертикальный транспорт хлорных соединений отсутствует или крайне мал. Мы предположили, что это является следствием удерживания электрическим полем Земли электризованных ледяных кристаллов, к которым прилипают хлорные соединения и на которых происходят химические реакции. В [6] показано, что вариации этого поля приводят к изменению размеров удерживаемых ледяных частиц и проявляются в вариациях содержания озона в стратосфере.

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В

ПОЛЯРНОЙ СТРАТОСФЕРЕ ПО ДАННЫМ СПУТНИКОВОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

Для анализа мы использовали данные работы [4]. В этой работе приводятся изменения хлорсодержащих компонент HCl , ClONO_2 , ClO , $\text{ClO}_x(\text{ClO}+2\text{Cl}_2\text{O}_2)$, Cl_y , а также O_3 , HNO_3 и N_2O для разных широтных интервалов и высотных диапазонов в нижней стратосфере Антарктики и Арктики для зимне-весеннего периода. Некоторые данные из этой работы показаны на рис.1.

На основании данных [4] были проведены расчеты относительного изменения содержания ClO_x и хлорных резервуаров HCl , ClONO_2 (рис.2-5). Эти изменения рассчитывались относительно определенной даты, которая, как правило, предшествовала началу химических реакций в полярной стратосфере:

$$\text{DR} = [\text{HCl}+\text{ClONO}_2]_{\text{date0}} - [\text{HCl}+\text{ClONO}_2]_{\text{date1}} \quad (4)$$

$$\text{DCIO} = [\text{ClO}_x]_{\text{data1}} - [\text{ClO}_x]_{\text{data0}} \quad (5)$$

$$\text{DCIOS} = [\text{ClO}_x\text{S}]_{\text{data1}} - [\text{ClO}_x\text{S}]_{\text{data00}} \quad (6)$$

Здесь в DR входят $[\text{HCl}+\text{ClONO}_2]_{\text{date0}}$ и $[\text{HCl}+\text{ClONO}_2]_{\text{date1}}$ – сумма концентраций HCl и ClONO_2 , приходящихся соответственно на дату, предшествующую химическим превращениям в полярной стратосфере, и текущую дату. Аналогично определяются, входящие в DCIO и DCIOS концентрации Cl , O_x и ClO_xS , соответствующие измерениям и расчетам по модели SLIMCAT [4]. Data00 – дата, предшествующая началу роста ClO_xS согласно расчетам по модели SLIMCAT.

Измерения хлорсодержащих соединений согласно [4] производилось двумя разными инструментами. Один из них – микроволновый зонд (MLS, буква М присутствует в обозначении измерений), измеряющий тепловые эмиссии на лимбе атмосферы Земли в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Второй инструмент – Фурье-спектрометр, производящий измерения в ИК области спектра методом затменного зондирования (ACE-FTS, буква А присутствует в обозначении измерений). При анализе баланса мы используем измерения ClO и HCl , полученные прибором MLS. При этом точность

измерений этих соединений составляет 0,1-0,2 ppb. ClONO_2 измеряется только Фурье спектрометром, при этом погрешность измерений составляет 10-12%.

Отсутствующие концентрации ClONO_2 для ночного периода (или условий слабого освещения) были оценены посредством линейной интерполяции с использованием измерений, полученных в освещенной атмосфере. В общем случае data0 не совпадает с data00 и химическая активация по модели SLIMCAT в ряде случаев случается намного раньше, чем это случается согласно измерениям. Поэтому для того, чтобы показать изменения DCIOS, предшествующие периоду data0, мы пересчитывали в некоторых случаях изменения DR и DCIO по формулам (5) и (6) и для времен data1, меньших data0. Отметим также, что для оценки $[\text{HCl}+\text{ClONO}_2]_{\text{date0}}$ в середине мая в Антарктике в 2005 г. (рис.5а) на эквивалентных широтах 75-80 мы использовали данные HCl и ClONO_2 , полученные в широтном диапазоне 70-75 градусов, т.к. для широты 75-80 эти данные отсутствуют.

Сумма изменений содержания хлорных резервуаров DR сопоставлялась с изменениями DCIO, полученными как из измерений, так и посредством модели SLIMCAT.

Как видно из рисунков, изменение DR содержания хлорных резервуаров HCl и ClONO_2 весьма точно (в пределах погрешности измерений) воспроизводит DCIO изменение содержания экспериментальных значений ClO_x для всех представленных широт и высот как в Арктике для двух зим 2004-2006 годов, так и в Антарктике для зимы 2005 года.

Расхождение баланса после начала-середины февраля в ряде случаев может быть связано, по нашему мнению, с образованием не учитываемого в нашем балансе HOCl , концентрация которого растет с увеличением освещенности стратосферы. Также мы не исключаем возможность такого расхождения в результате транспорта хлорных соединений. В то же время, рассчитанные по модели SLIMCAT изменения ClO_x достаточно хорошо совпадают с изменениями экспериментальных значений ClO_x только для холодной зимы в Антарктике 2005 года.

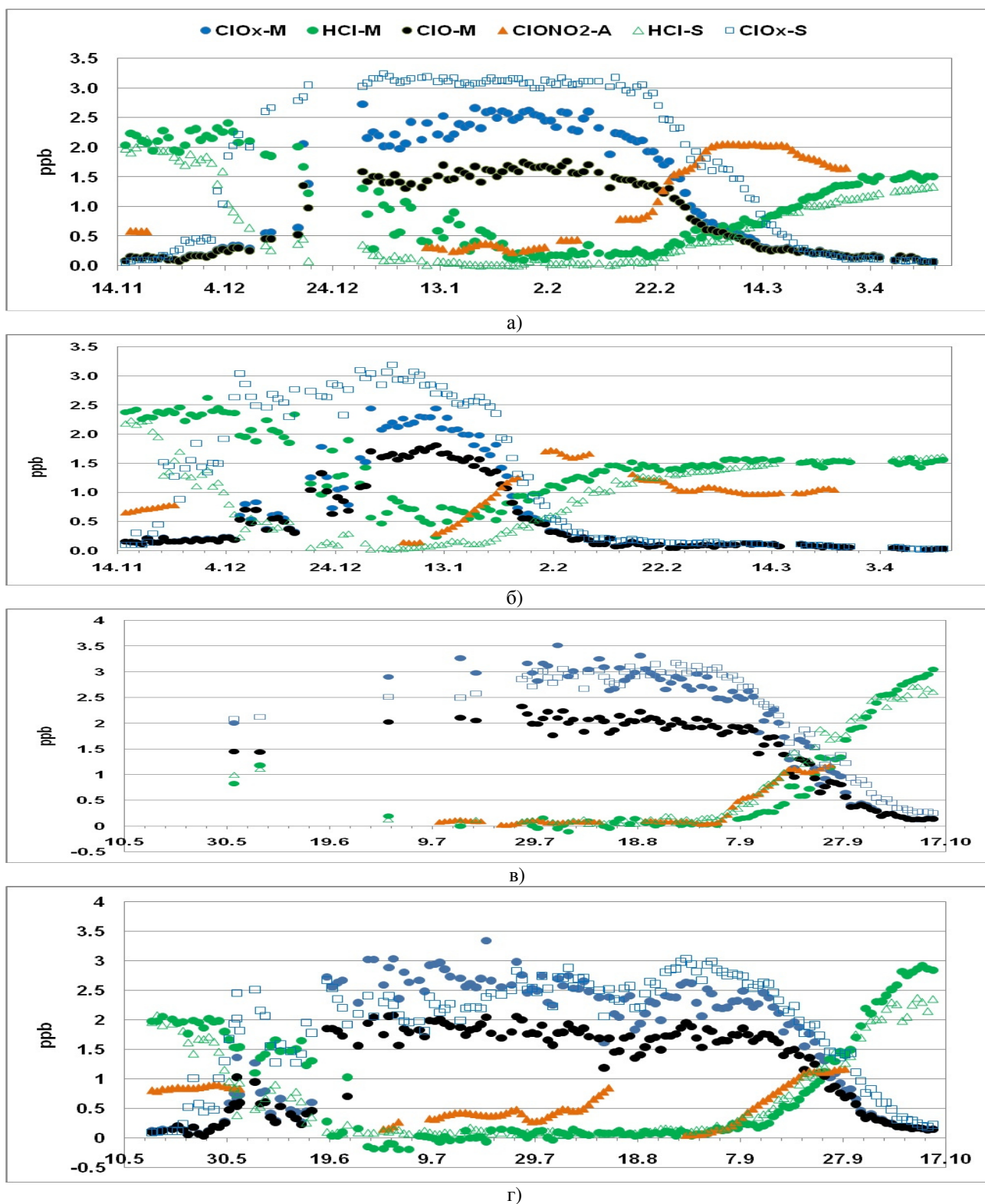


Рис.1. Изменение хлорсодержащих соединений в Арктике в 2004/2005 гг. при потенциальной температуре 490 К (~20 км) на эквивалентных широтах 75-80 (а) и 70-75 (б) с.ш., а также Антарктике в 2005 г. на эквивалентных широтах 75-80 (в) и 65-70 (г) градусов ю.ш. по данным [4].

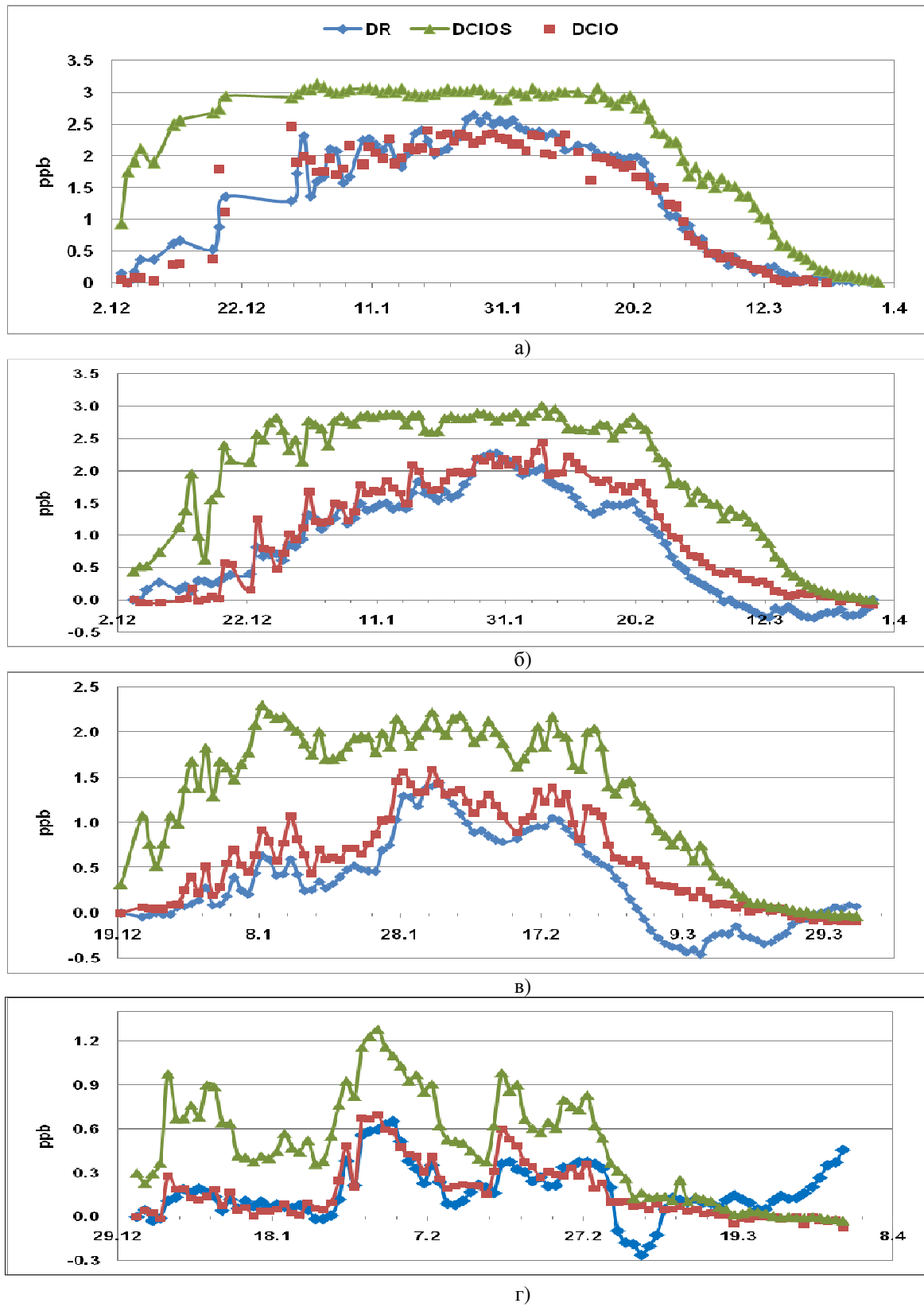


Рис. 2. Баланс хлорных соединений в Арктике в 2004/2005 гг. при потенциальной температуре 490 К на эквивалентных широтах 75-80 (а), 70-75 (б), 65-70 (в) и 60-65 (г) градусов. Соответствующие этим широтам даты, принятые за начало химической активности: 03.12, 04.12, 19.12, 31.12.

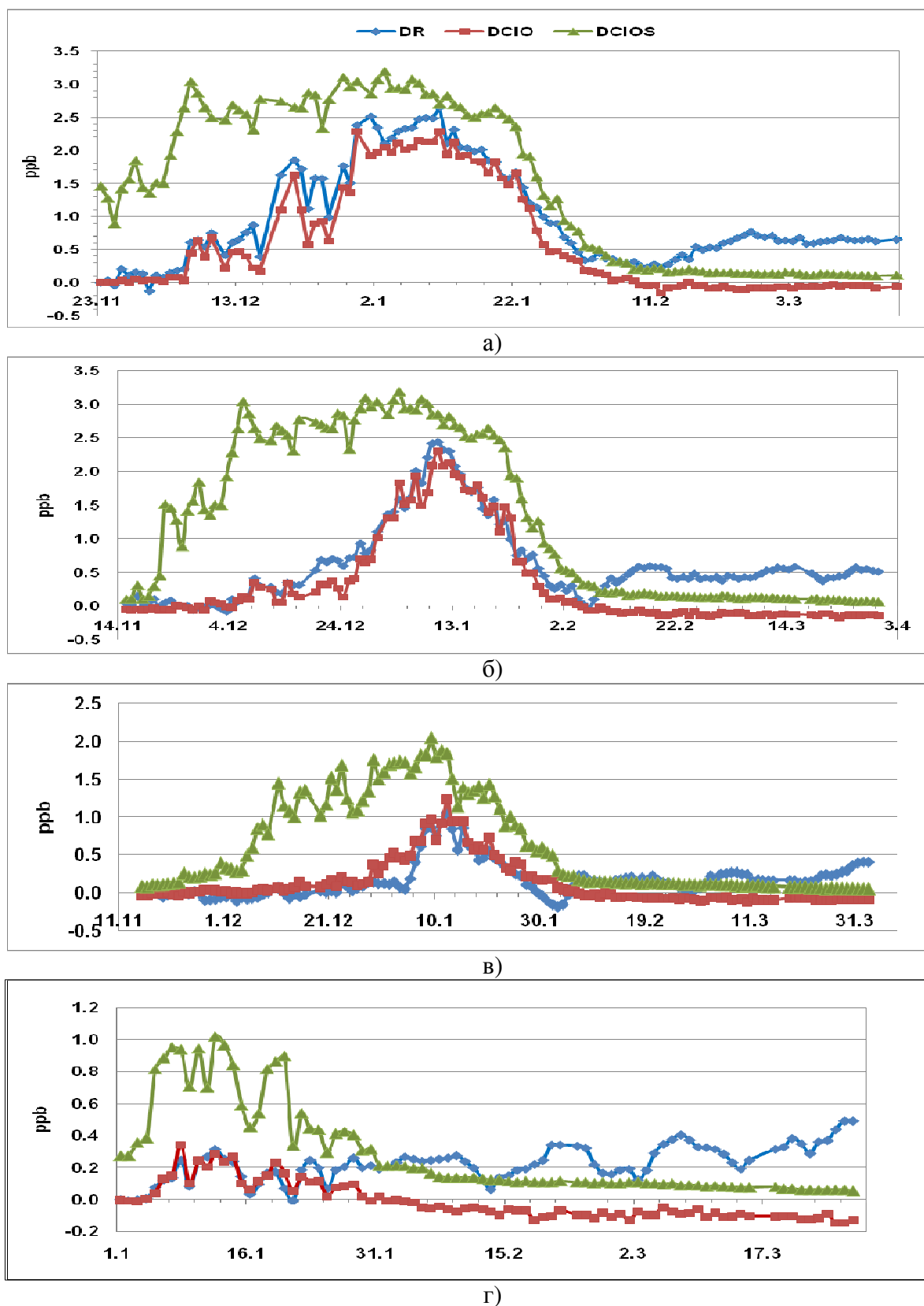
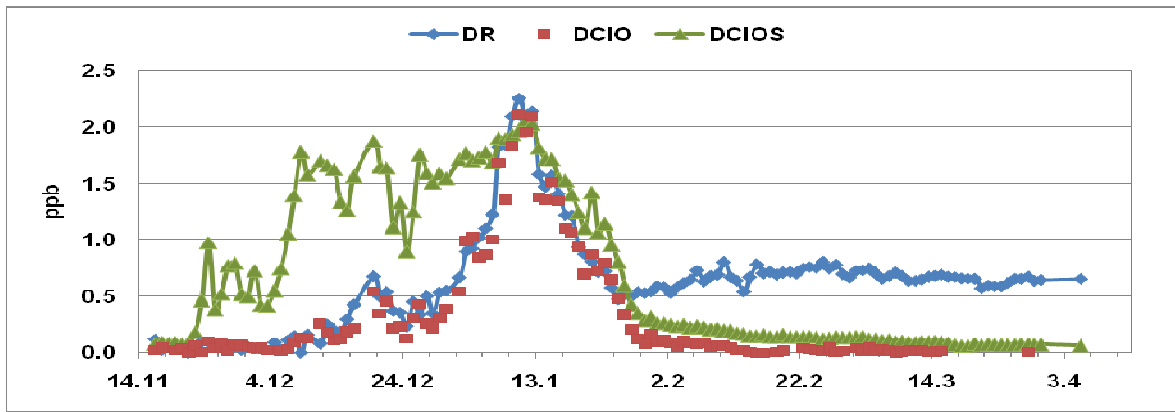
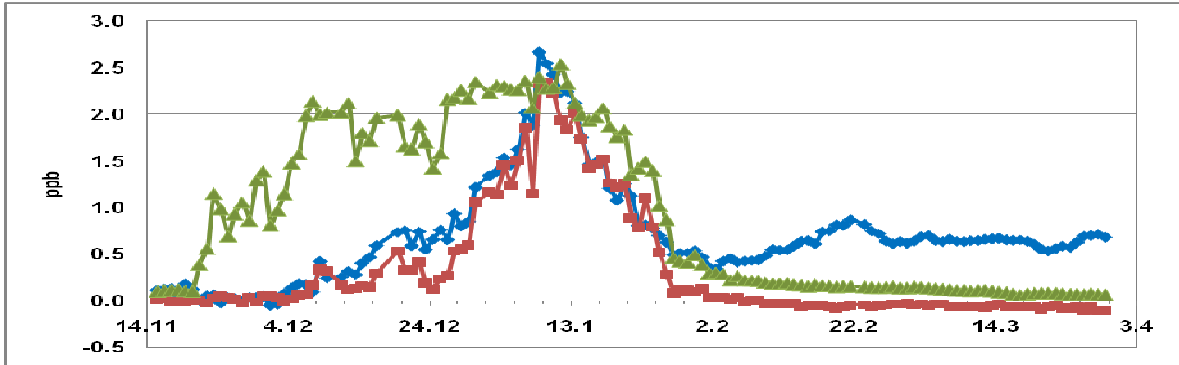


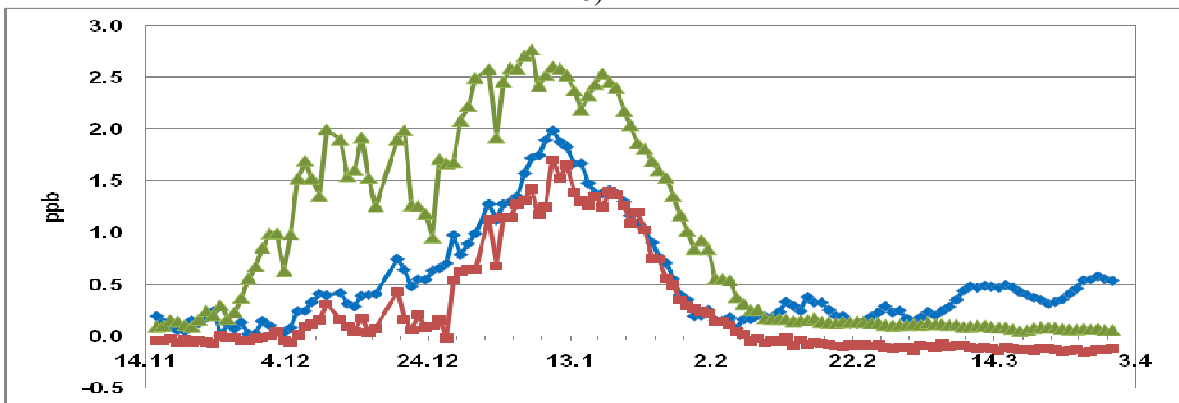
Рис.3. Баланс хлорных соединений в Арктике в 2005/2006 гг. при потенциальной температуре 520 К на эквивалентных широтах 75-80 (а), 70-75 (б), 65-70 (в) и 60-65 (г) градусов. Соответствующие этим широтам даты, принятые за начало химической активности: 23.11, 25.11, 24.11, 01.01.



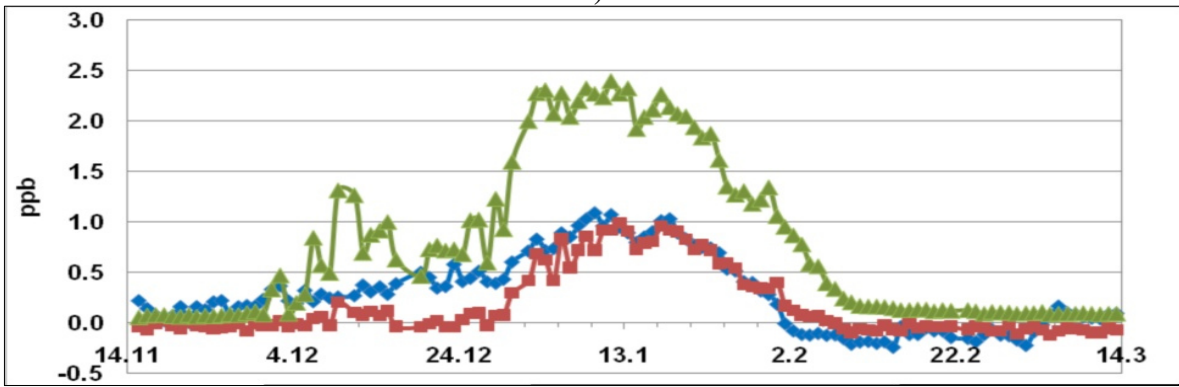
а)



б)



в)



г)

Рис.4. То же, что на рис.3, но для эквивалентной широты 70-75 градусов и для потенциальных температур 580 (а), 550 (б), 490 (в) и 460К (г). Соответствующие этим потенциальным температурам даты, принятые за начало химической активности: 20.11, 21.11, 24.11, 21.11.

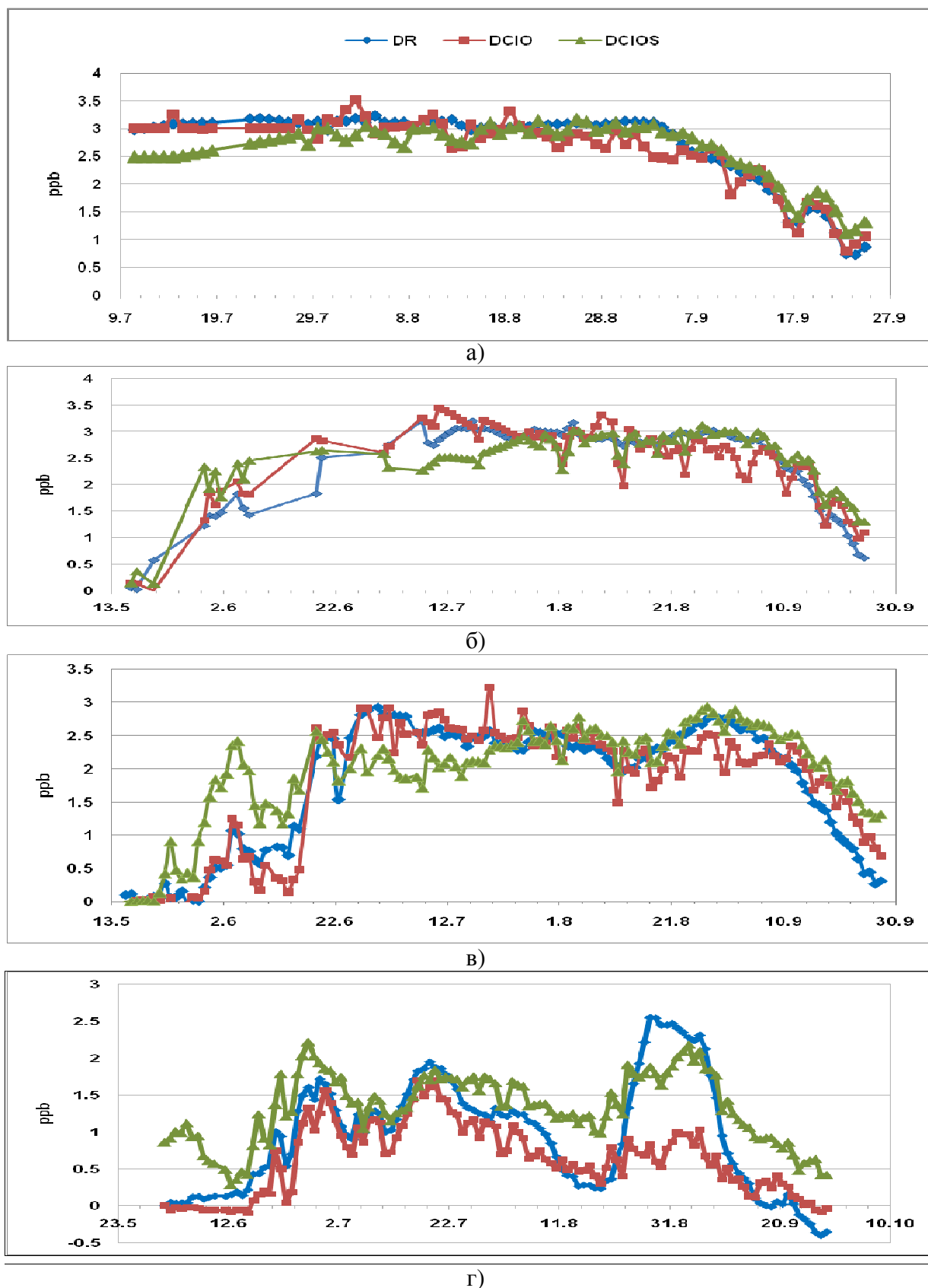


Рис.5. Баланс хлорных соединений в Антарктике в 2005 г. на эквивалентных широтах 75-80 (а), 70-75 (б), 65-70 (в) и 60-65 (г) градусов. Соответствующие этим широтам даты, принятые за начало химической активности: 16.05, 16.05, 15.05, 31.05.

Анализ этих данных показывает, что активный хлор извлекается из резервуаров

ClONO_2 и HCl , а роль других хлорных резервуаров незначительна за исключением,

возможно, HOCl , как отмечалось выше. Кроме того, видно, что роль транспорта невелика. Если бы это было не так, то накопление или отток хлорных соединений за счет вертикального переноса в течение зимне-весеннего периода нарушили бы рассчитанный баланс хлорных соединений, за исключением случая, когда отток точно компенсирует приток хлорных соединений, что маловероятно.

Однако основной вывод, который мы сделали на основе приведенного анализа это то, что активный хлор извлекается из резервуаров ClONO_2 и HCl не в результате их взаимодействия, а независимо из каждого газового резервуара в отдельности на поверхности частиц ПСО. Этот вывод следует из анализа гетерогенных реакций (1-3). Если эти реакции действительно идут в полярной стратосфере, то баланс хлорных составляющих никак не может быть соблюден. В реакции (1) для образования активного хлора необходимо перевести вначале газовую составляющую HCl в твердую или жидкую фазы и только потом может происходить взаимодействие этого вещества с газовой составляющей ClONO_2 . При этом для такого взаимодействия необходимо иметь достаточное количество HCl в твердой или жидкой фазе, и это равновесное количество вещества, очевидно, не будет входить в баланс газовых хлорных составляющих.

Даже если представить себе, что поверхностный слой состоит только из твердого HCl и только он успевает намораживаться, для образования этого слоя нужно заметное количество молекул HCl . Так, по нашим оценкам, на поверхности частицы ПСО диаметром 1 мкм уместится $\sim 10^7$ молекул HCl , а на частице диаметром 5 мкм (характерный размер частиц для ПСО 2 типа) уместится уже $\sim 10^9$ молекул. При этом таких слоев может быть несколько.

Если накопление активного хлора идет по реакциям (2-3), то, кроме сделанных выше замечаний, необходимо добавить, что образование промежуточного HOCl , по крайней мере, в заметных количествах, невозможно при соблюдении баланса газовых хлорных составляющих.

Анализ этих и других данных показывает, что при извлечении активного хлора из резервуаров ClONO_2 и HCl соотношение между концентрациями молекул в этих резервуарах может быть самым различным, включая случаи, когда один из резервуаров практически исчерпан, тем не менее, активный хлор извлекается из другого резервуара. Например, на

рисунках 1а и 1б в Арктике видны колебания и уменьшение концентрации HCl в период с конца декабря до середины января. При этом минимумам концентрации HCl соответствуют максимумы концентрации ClOx . В то же время, концентрация ClONO_2 остается близкой к нулю в первую декаду января и немного увеличивается в последующие пять дней. Это также подтверждает независимое извлечение хлора из газовых соединений ClONO_2 и HCl на поверхности частиц ПСО.

НАКОПЛЕНИЕ ЗАРЯДА ЧАСТИЦАМИ ПСО И РОЛЬ «ОСТРЫХ» НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ЛЕДЯНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПРИЛИПАНИИ И РАЗРУШЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрим механизм извлечения активного хлора из газовых хлорных резервуаров HCl и ClONO_2 . Энергия диссоциации молекулы ClONO_2 составляет $\sim 0,8$ эв, что намного больше средней кинетической энергии молекулы при температуре 190°K ($\sim 0,025$ эв). Молекула HCl более устойчива (энергия связи $\sim 4,3$ эв). Разложение молекулы HCl возможно при ее взаимодействии с гидроксидом OH , который образуется на поверхности частиц ПСО в результате разрушения соединений, содержащих OH . Дополнительную энергию, необходимую для диссоциации, молекулы приобретают на поверхности частиц ПСО. Это обусловлено электризацией частиц ПСО в результате накопления на них ионов, образующихся под действием космических лучей в нижней стратосфере. Кроме того, налипание молекул на электризованную частицу приводит к увеличению их концентрации и возрастанию скорости термодиссоциации молекул.

Потенциальная энергия W молекулы на поверхности заряженной частицы радиусом r_0 определяется следующим образом:

$$W = -pE_0 = -pq / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0^2), \quad (7)$$

здесь p – электрический дипольный момент молекулы, E_0 – напряженность электрического поля на поверхности частицы, q – заряд частицы; ϵ и ϵ_0 – относительная и абсолютная диэлектрические проницаемости окружающей среды.

При уменьшении размера частицы с постоянным зарядом потенциальная энергия молекулы на ее поверхности возрастает. Но одновременно уменьшается площадь поверхности частицы и возрастает сила

отталкивания зарядов, поэтому максимальный заряд частиц зависит от их размера. В то же время, если частица является неоднородностью на поверхности более крупной частицы, то она может быть предельно электризована (рис.6).

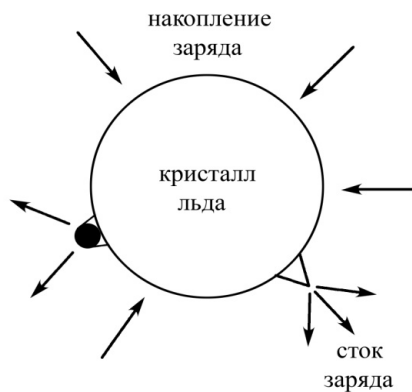


Рис.6. Накопление заряда кристаллом льда в стратосфере и его сброс через мелкие острые неоднородности. В окрестности неоднородностей электрический заряд и напряженность электрического поля могут достигать предельно возможных значений для поверхности с данной кривизной. Черным кружком показана аппроксимация неоднородности сферой с некоторым эффективным радиусом.

Пусть неоднородность представляет собой сферу, расположенную на поверхности более крупной сферической частицы (рис.6). Такое упрощение позволит получить основные закономерности электризации частицы с находящимися на ней неоднородностями. Пусть Q_0 и R_0 – заряд и радиус частицы, а q_0 и r_0 – соответственно заряд и эффективный радиус неоднородности. Тогда, учитывая равенство потенциалов в точке соприкосновения сфер, получим:

$$q_0 = Q_0 r_0 / R_0 \quad (8)$$

Предположим, что неоднородность обладает максимально возможным зарядом q_{max} , который для твердой сферы радиуса r_0 определяется как [7]:

$$q_{max} = K_0 * r_0^2 \text{ [Кл]}, \quad (9)$$

здесь $K_0 = 2 * 10^{10} * 4\pi\epsilon\epsilon_0$ [Кл/м²].

Тогда из (8) и (9) легко получить соотношение между зарядом частицы Q при предельной электризации неоднородности и максимальным зарядом частицы Q_{max} :

$$Q / Q_{max} = r_0 / R_0 \quad (10)$$

Для $R_0 \sim 10$ мкм, $r_0 \sim 0.01$ мкм частице достаточно набрать заряд на три порядка меньше максимального, чтобы неоднородность была максимально наэлектризована. Отметим, что неоднородностей на поверхности может быть много, особенно на частицах фрактального типа.

Подстановка выражения (9) в (7) приводит нас к важному результату:

$$W_{max} = -2.10^{10} \text{ p [Дж]}, \quad (11)$$

т.е. потенциальная энергия молекулы W_{max} на поверхности ледяной частицы с максимально возможным зарядом не зависит от размера частицы.

Отметим, что ледяные кристаллы обнаружены даже в тропической стратосфере [8], причем размер этих кристаллов может достигать ~ 200 мкм и более (рис. 7 вверху).

Полученные двумерные изображения ледяных кристаллов (рис.7) показывают, что такие частицы имеют сложную форму с включением острых неоднородностей.

Возможность протекания химических реакций на поверхности неоднородностей может быть связана не только с потенциальной энергией на поверхности заряженной частицы (табл.1). Кроме этого, в результате прилипания молекул к неоднородностям может значительно увеличиться их плотность на поверхности неоднородностей. Такое увеличение плотности будет эквивалентно уменьшению энергии активации на некоторую эффективную величину ΔE_{eff} .

Обозначим $[A]$, $[B]$ и $[A']$, $[B']$ концентрации двух веществ, участвующих в бимолекулярной реакции соответственно в объеме и вблизи поверхности.

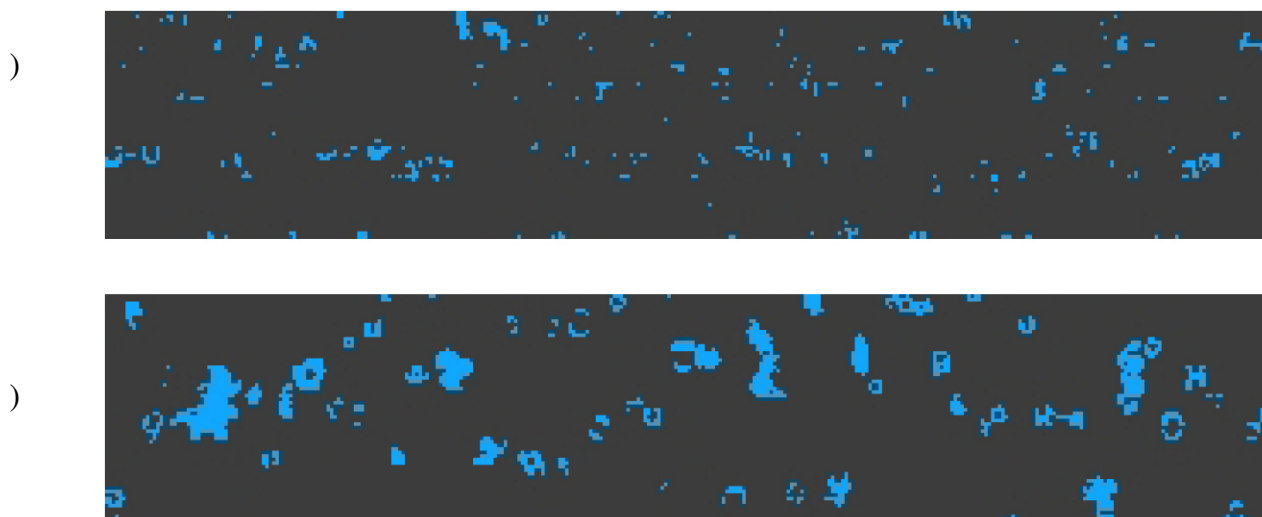


Рис.7. Результаты самолетных наблюдений крупных (~30-1000 мкм) ледяных кристаллов в стратосфере [8]. 30 ноября 2005 года на 0,7 км выше локальной тропопаузы (а). 28 ноября 2005 года на высоте 10 км (б).

Таблица 1.

Энергия активации молекул в реакциях термодиссоциации, эффективные поправки ΔE_{eff} и $\Delta E'_{eff}$, к энергии активации, их сумма, минимальное, максимальное и критическое время жизни молекул на поверхности максимально электризованных неоднородностей ледяных кристаллов микронного размера.

Реакция термодиссоциации	$E_{актив.}$ ЭВ	ΔE_{eff} ЭВ	$\Delta E'_{eff}$ ЭВ	$\Delta E_{eff} + \Delta E'_{eff}$ ЭВ	$\tau_{min}, сек.$	$\tau_{max}, сек.$	$\tau_{крит}, сек.$
$ClOOC1 + M \rightarrow ClO + ClO + M$	0.69	0.36	0.30	0.66	2.3E-12	3.4E-4	4.7E-2
$ClONO_2 + M \rightarrow ClO + NO_2 + M$	0.90	0.40	0.32	0.72	1.5E-6	100	0.15
$O_3 + M \rightarrow O(^3P) + O_2 + M$	1.0	0.30	0.22	0.52	4.5E+3	3.1E+9	5.8E-04
$HOONO + M \rightarrow OH + NO_2 + M$	0.87	0.52	0.45	0.97	1.2E-17	1.0E-5	23
$HO_2NO_2 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$	0.94	0.60	0.83	1.43	1.3E-28	1.1E-5	1.8E+11
$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	0.95	0.57	0.58	1.15	4.9E-22	1.2E-6	5.8E+04

Скорость реакции на поверхности частицы можно выразить через скорость реакции в объеме:

$$[A]'[B]'C' \exp(-E/RT) = [A][B]C \exp(-(E - \Delta E_{eff})/RT), \quad (12)$$

здесь R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации реакции, T – абсолютная температура, ΔE_{eff} – поправка к энергии активации, C – константа скорости реакции.

Обозначим относительное увеличение концентраций при переходе от объема к поверхности:

$$\alpha = ([A]'[B]') / ([A][B]) \quad (13)$$

Тогда очевидно, что

$$\Delta E_{eff} = RT * \ln(\alpha) \quad (14)$$

Потенциальная энергия молекул также уменьшает энергию активации на некоторую эффективную величину, максимум которой при полной реализации потенциальной энергии составит $\Delta E'_{eff} = W_{max}$. Однако эта потенциальная энергия может быть реализована частично. Поэтому мы рассматривали минимальную и максимальную поправки к энергии активации за счет потенциальной энергии молекул, равные соответственно $\Delta E'_{eff} = 0$ и $\Delta E'_{eff} = W_{max}$.

В таблице 1 приводятся энергии активации молекул с низким порогом термодиссоциации согласно [9, 10, 11], эффективные поправки к энергии активации ΔE_{eff} и $\Delta E'_{eff}$, их сумма, а также приведены минимальное, максимальное и критическое время жизни молекул на поверхности максимально электризованной неоднородности, способ расчета и определение

которых приведены ниже. При расчете ΔE_{eff} учитывался предел высокого давления.

Таким образом, на поверхности ледяных частиц идет эффективная диссоциация молекул, представленных в табл. 1.

В работе [12] было сделано предположение о разрушении молекул ClONO_2 и озона на поверхности частиц ПСО. Однако энергетического обоснования этого предположения в данной работе нет. Отметим, что снижение содержания озона в результате термодиссоциации (табл.1) не происходит из-за его быстрого восстановления в объеме. Реальная убыль озона возможна в полярной стратосфере в результате химических реакций, которые будут рассмотрены далее.

МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ОСТРЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ЛЕДЯНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Молекулы, обладающие дипольным моментом, притягиваются к заряженной поверхности под действием электрического поля. Распределение концентрации молекул в потенциальном поле заряженной частицы описываются распределением Больцмана:

$$n(r) = n_{\infty} * \exp(-W / kT), \quad (15)$$

$$\text{где } W = -pq / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2), \quad (16)$$

здесь $n(r)$ – концентрация молекул на расстоянии r от центра частицы, $R_0 \leq r < \infty$ (R_0 – радиус частицы), n_{∞} – концентрация молекул в окружающем пространстве, k – постоянная Больцмана.

На рис.8 приводится рассчитанное по формулам (15-16) распределение концентраций прилипших молекул O_3 и HCl для предельно электризованных капелек воды [7] и ледяных частиц. Как видно из этого рисунка,

концентрация молекул на поверхности ледяной частицы на много порядков выше.

На основании распределения (15-16) рассчитывались эффективные поправки к энергии активации и времена жизни для различных молекул (табл.1), коэффициент прилипания S_A , концентрация и максимально возможное количество молекул на поверхности N_{max} , а также эффективный радиус прилипания, который определяется из равенства средней кинетической и потенциальной энергии молекул (табл.2). Расчеты сделаны для $T=190^\circ \text{K}$.

Важно, что молекулы основных составляющих атмосферы N_2 и O_2 , а также молекулы таких крупных резервуаров как CO_2 и CH_4 обладают нулевым дипольным моментом. Поэтому они не прилипают и, таким образом, не насыщают поверхность неоднородностей.

Минимальное и максимальное, а также критическое (определяющее переход реакции в режим «столкновения») время жизни молекулы соединения A относительно реакции термодиссоциации оценивались по следующим формулам:

$$\tau_{\text{min}A} = 1/(M * K_A * \exp((E_A - \Delta E_{\text{eff}} - \Delta E'_{\text{eff}})/RT)), \quad (17)$$

$$\tau_{\text{max}A} = 1/(M * K_A * \exp((E_A - \Delta E_{\text{eff}})/RT)), \quad (18)$$

$$\tau_{\text{крит}A} = (1/j_0) * N_{\text{max}}/N_A, \quad (19)$$

где K_A – константа скорости реакции, E_A – энергия активации, M – концентрация молекул воздуха в полярной стратосфере, N_A – объемная концентрация молекул; $j_0 = Sv_n/6$, где S – площадь неоднородности, n – их количество в единице объема, v – средняя скорость молекул.

Время жизни молекулы ClONO_2 рассчитывалось на основе данных работы [11], в которой приводятся температуры, при которых начинается диссоциация молекул Cl_2O_2 и ClONO_2 . Оценка времени жизни озона производилась согласно [10], и является весьма приближенной.

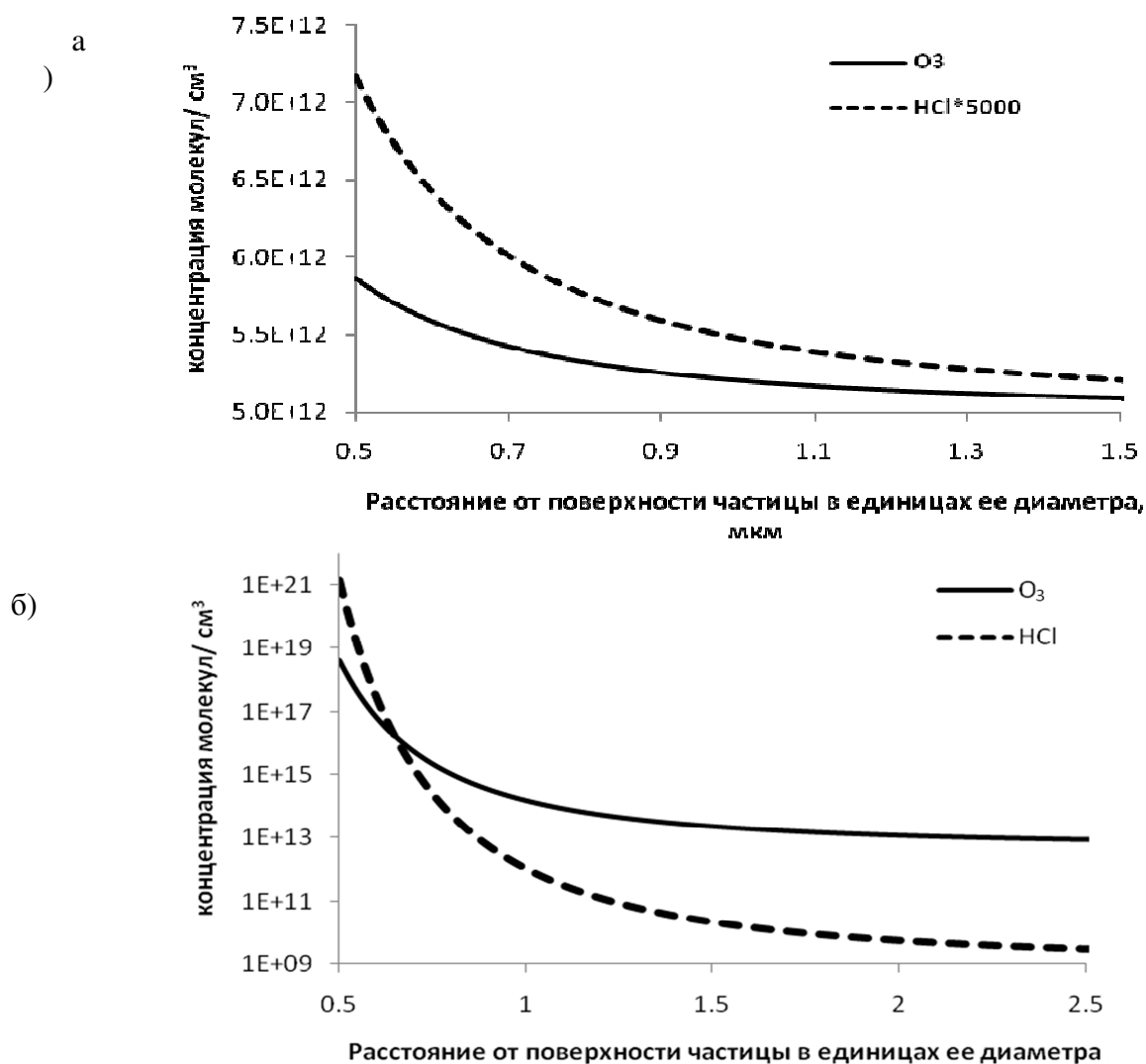


Рис.8. Рассчитанные концентрации молекул HCl и O₃ вблизи поверхности предельно электризованных капель (а) и частиц кристаллов льда (б) для T=190°K. Объемные концентрации HCl и O₃ составляют соответственно 10⁹ и 5×10¹² молекул/см³. По оси абсцисс отложены расстояния от поверхности частицы в единицах диаметра частицы.

Таблица 2.

Типичная концентрация некоторых веществ в полярной стратосфере на высоте 20 км, дипольные моменты и максимальная концентрация на поверхности неоднородности молекул этих веществ, эффективные радиусы прилипания, коэффициенты прилипания и оценки максимально возможного количества прилипших молекул N_{\max} к поверхности неоднородности микронного размера. В скобках приведена оценка предельно допустимых концентраций на поверхности частицы, что соответствует расстоянию между молекулами $\sim 6 \text{ \AA}$. В комментариях указаны основные процессы, происходящие с данным веществом на поверхности неоднородности.

Вещество	Концентрация N в объеме	Дипольный момент, Дб	Максимальная концентрация на поверхности частицы	Эфф. радиус прилипания в ед. диаметра частицы, T=190K	S_A коэффиц. прилипания	N_{\max} молекул на поверхности	Комментарий
H ₂ O	5.0E+12	1.85	1.1E+33 (5E+21)*	2.1	1.4E-03	7.1E+9	Преобразование в лед
HNO ₃	2.0E+10	2.17	1.8E+34 (5E+21)	3.1	2.9E-01	5.9E+9	Преобразование в лед
O ₃	5.0E+12	0.53	3.6E+18	1.5	5.8E-08	2.9E+5	Реакция с OH,HO2
HCl	3.0E+9	1.1	4.2E+21	2.2	4.7E-02	1.4E+8	Реакция с OH
ClONO ₂	1.0E+9	0.77	3.2E+17	1.8	1.5E-05	1.5E+4	Распад, реакция с OH
ClO	1.0E+9	1.30	2.27E+23 (5E+21)	2.4	7.00E-01	7.0E+8	ClO+ClO=Cl2+O2 и др.
ClOOCl	1.0E+9	0.72	8.9E+16	1.8	4.7E-6	4.7E+3	Распад
NO ₂	1.0E+9	0.32	3.4E+12	1.2	5.0E-10	5.0E-1	Отлипание при N> N _{max}
NO	1.0E+9	0.16	5.8E+10	0.8	3.1E-11	3.1E-2	Отлипание при N> N _{max}
N ₂ O	2.0E+11	0.16	1.2E+13	0.8	2.2E-11	4.5E+0	Отлипание при N> N _{max}
N ₂ O ₅	5.0E+8 (ночь)	1.39	1.1E+24 (5E+21)	2.5	1.9E+00	9.3E+8	Распад
HO ₂ NO ₂	8.0E+7	1.99	7.6E+29 (5E+21)	2.9	3.6E+01	2.9E+9	Распад
HOONO	8.0E+7	1.07	5.2E+19	2.2	2.2E-2	1.8E+6	Распад
HOCl	3.0E+7	1.3	6.81E+21 (5E+21)	2.4	6.3	1.9E+8	Реакция с OH
OH	5.0E+5	1.65	8.3E+23 (5E+21)	2.7	1.4E+03	7.0E+8	Реакция с HCl и др.
HO ₂	2.0E+6	2.09	2.40E+29 (5E+21)	3.0	1.2E+03	2.4E+9	Реакция с O3 и др.

*В скобках приведена оценка предельно допустимых концентраций на поверхности частицы, что соответствует расстоянию между молекулами $\sim 6 \text{ \AA}$. Эти оценки учитывались при нахождении N_{\max} .

Анализ фотохимических реакций в пространстве и на поверхности неоднородности производился с помощью боксовой фотохимической модели [13]. Константы скорости реакций в пространстве K_{AB} определялись согласно JPL2006 [9], а для расчета констант скоростей реакций на поверхности K'_{AB} вводились корректирующие множители $\gamma = K'_{AB}/K_{AB}$, учитывающие нелинейное распределение молекул вблизи поверхности неоднородностей:

$$\gamma = \frac{k_{AB} \int_r^{r_{ABeff}} A_{\infty} e^{\frac{\delta_A}{r^2}} B_{\infty} e^{\frac{\delta_B}{r^2}} dV}{k_{AB} \int_r^{r_{Aeff}} A_{\infty} e^{\frac{\delta_A}{r^2}} dV \int_r^{r_{Beff}} B_{\infty} e^{\frac{\delta_B}{r^2}} dV} = \frac{\int_r^{r_{ABeff}} e^{\frac{\delta_A + \delta_B}{r^2}} dV}{\int_r^{r_{Aeff}} e^{\frac{\delta_A}{r^2}} dV \int_r^{r_{Beff}} e^{\frac{\delta_B}{r^2}} dV} \quad (20)$$

здесь K_{AB} константа скорости реакции веществ А и В, концентрация которых в пространстве составляет соответственно A_{∞} и B_{∞} ; $\delta = pq/4\pi\epsilon\epsilon_0$, где p – дипольный электрический момент, соответствующий данному соединению; r_{Aeff} , r_{Beff} – эффективные радиусы прилипания веществ А и В, r_{ABeff} – минимальный из r_{Aeff} и r_{Beff} радиус прилипания; S_A и S_B – соответствующие коэффициенты прилипания.

В (20) предполагается, что в единице объема находится одна неоднородность, однако результат не изменится, если таких неоднородностей будет несколько. Выражение (20) представляет собой отношение скорости взаимодействия веществ А и В при их

нелинейном распределении к скорости их взаимодействия при равномерном распределении в единице объема. В табл.3 приводятся рассчитанные по формуле (20) коэффициенты основных реакций с участием HCl и водородных радикалов.

В табл.4 приводятся некоторые результаты анализа реакций и процессов (21-29), происходящих как в пространстве (v), так и на поверхности (s) неоднородностей:

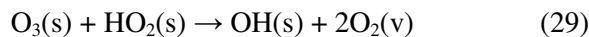
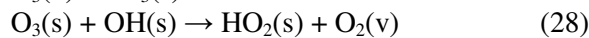
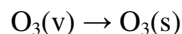
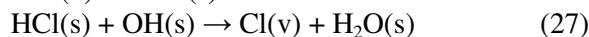
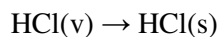
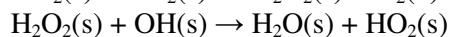
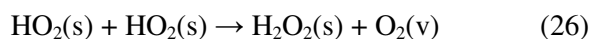
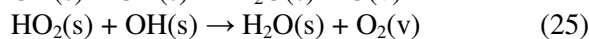
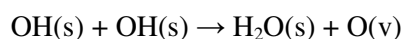
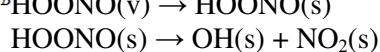
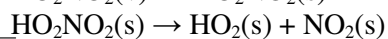
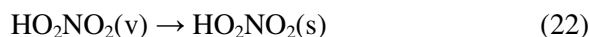
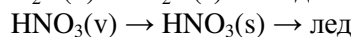


Таблица 3.

Корректирующий множитель γ для химических реакций на поверхности неоднородности различного размера d.

	d = 1 мкм	d = 0,1 мкм	d = 0,01 мкм
HCl+OH → Cl + H ₂ O	1.90E+13	1.90E+16	1.90E+19
HO ₂ +OH → H ₂ O+O ₂	2.75E+13	2.75E+16	2.75E+19
HO ₂ +O ₃ → OH+2O ₂	9.91E+12	9.91E+15	9.91E+18
O ₃ +OH → HO ₂ +O ₂	9.35E+12	9.35E+15	9.35E+18
OH+OH → H ₂ O+O	2.44E+13	2.44E+16	2.44E+19
H ₂ O ₂ +OH → H ₂ O+HO ₂	2.37E+13	2.37E+16	2.37E+19
HO ₂ +HO ₂ → H ₂ O ₂ +O ₂	3.14E+13	3.14E+16	3.14E+19

Таблица 4.

Убыль ΔHCl и ΔO₃ в результате реакций HCl+OH → Cl+H₂O и O₃+HO₂ → OH+2O₂ на поверхности неоднородностей различного размера d при их различной концентрации n. Источником радикалов OH и HO₂

являются соответственно HOONO и HO₂NO₂, которые разрушаются в режиме «столкновения» с неоднородностями. Поток OH и HO₂ составляет 8000, 80 и 0.8 молекул/сек для размера неоднородности соответственно 1, 0.1 и 0.01 мкм. Объемные концентрации веществ и коэффициенты их прилипания приведены в табл.2.

d, мкм	1	0.1	0.01
ΔHCl n=1 см ⁻³	16000/8.3E+10*	160/8.3E+8	1.6/8.3E+6
ΔHCl n=10 см ⁻³	-	1600/8.3E+9	160/8.3E+7
ΔHCl n=100 см ⁻³	-	-	1600/8.3E+8
ΔHCl n=1000 см ⁻³	-	-	1600/8.3E+9
ΔO_3 n=1 см ⁻³	8000/4.1E+10	80/4.1E+8	0.8/4.1E+6

*убыль: число молекул за время 1сек/60суток

Налипание молекул воды и азотной кислоты приводит к десублимации этих веществ в лед. Последний процесс наряду с выводом HNO₃ в NAT (3H₂O*HNO₃) приводит к денитрификации стратосферы. Соединения и атомы с нулевым дипольным моментом, образованные на поверхности в результате химических реакций выбрасываются в пространство. Также выбрасываются в пространство те соединения, которые в избытке образуются на поверхности, но канал прилипания насыщен. К таким соединениям относятся NO₂ и NO, обладающие небольшим коэффициентом прилипания (см. табл.2).

Объемные концентрации соединений, участвующих в реакциях (21 - 29) указаны в табл.2. Основным источником водородных радикалов на поверхности неоднородности служит диссоциация HO₂NO₂ и HOONO [14, 15]. Концентрация HO₂NO₂ и HOONO принималась неизменной и равной 50 ppt. Указанный источник гидроксила существенно превышает источник, связанный с прилипанием свободных радикалов OH и HO₂. В работе [14] показано сильное уменьшение концентрации молекул HO₂NO₂ внутри полярного вихря в зимне-весенний период в полярной стратосфере, которое авторы связывают с фотолизом HO₂NO₂ ИК-излучением. Однако наши расчеты показывают, что уменьшение HO₂NO₂, также как и HOONO связано с разрушением молекул этих соединений на неоднородностях ПСО (см. табл.1).

Сильное уменьшение концентраций OH и HO₂ наблюдалось в эксперименте SOLVO в дни химической активации, проявляющейся в повышенной концентрации ClO [16]. Это уменьшение концентраций OH и HO₂ мы также

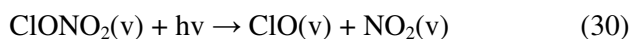
связываем с прилипанием этих молекул, обладающих большим дипольным моментом, к неоднородностям ледяных частиц ПСО.

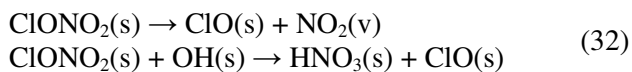
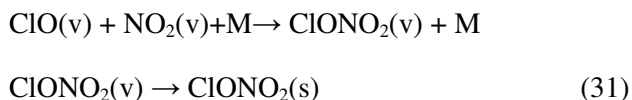
При моделировании принималось, что налипание молекул происходит в соответствии с коэффициентами их прилипания, а приток ΔN определялся в соответствии с геометрическим фактором $\Delta N \sim N^*j_0$, где N – концентрация молекул в объеме.

В табл.4 приведены скорости убыли HCl и O₃ в зависимости от размера d неоднородности и от их концентрации n.

Анализ показывает, что гидроксил на поверхности взаимодействует, прежде всего, с молекулами соляной кислоты, т.к. количество прилипших молекул HCl существенно превышает количество прилипших молекул O₃ (табл.2). В то же время убыль озона определяется его взаимодействием с радикалом HO₂. При этом убыль HCl на неоднородностях близка к суммарной скорости «подкачки» HOONO и HNO₄, а убыль озона определяется исключительно скоростью «подкачки» HO₂NO₂. Для неоднородности микронного размера эта скорость составляет 8x10³ молекул/сек для каждого соединения.

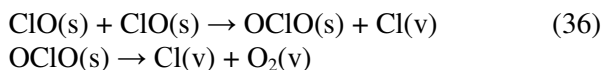
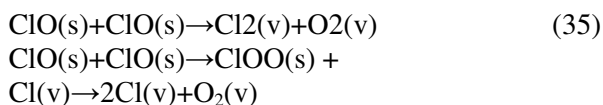
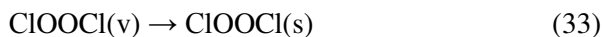
Даже при частичной реализации потенциальной энергии термодиссоциация ClONO₂ идет в режиме «столкновения» (табл.1) и является основным каналом разрушения ClONO₂ на поверхности неоднородностей. Другими каналами разрушения являются фотодиссоциация нитрата хлора солнечным светом с последующим прилипанием ClO к неоднородностям, а также взаимодействие ClONO₂ с OH на поверхности неоднородностей:





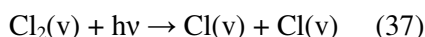
Последний процесс идет крайне медленно в присутствии HCl, т.к. количество прилипающих к неоднородностям молекул HCl на несколько порядков превышает количество прилипающих молекул ClONO₂ (табл.2). Однако скорость этого процесса значительно возрастает при исчерпывании резервуара HCl. Анализ экспериментальных данных [4] показывает, что в Антарктике очень быстро происходит полное исчерпывание HCl и в течение длительного периода, достигающего нескольких месяцев, HCl практически отсутствует в стратосфере. В этой ситуации, по нашим предположениям, активируется процесс (32), который приводит к значительной деноксификации (удаление NO_x) и денитрификации (удаление NO_y) стратосферы. В то же время, в условиях Арктики полное исчерпывание HCl либо не происходит совсем, либо происходит на очень короткий промежуток времени [4]. Это является причиной, прежде всего, слабой деноксификации стратосферы. Таким образом, разрушение хлорных резервуаров HCl и ClONO₂ приводит к накоплению окиси хлора ClO. Анализ показывает, что для образования озоновой депрессии необходима концентрация молекул ClO ~ 1x10⁹ молекул/см³. Из таблицы 4 видно, что при наличии в стратосфере примерно 1-2 предельно наэлектризованных неоднородностей размером ~0,1 мкм, либо 100-200 таких неоднородностей размером ~0.01 мкм такое накопление может произойти за 1-2 месяца.

В нашем анализе мы предполагаем, что концентрация ClO на поверхности частицы невелика, по крайней мере, она существенно меньше, чем концентрация HCl и O₃. Это является результатом следующей серии реакций:



Фактически в режиме «столкновения» идут реакции разрушения ClOOC на поверхности неоднородностей, что приводит к образованию окиси хлора, которая, не покидая поверхность, снова образует ClOOC (33-34). Многократное повторение этого процесса приводит к освобождению молекулы или атома хлора через реакции (35-36), которые выбрасываются в объем, т.к. обладают нулевым дипольным электрическим моментом. Отметим, что реакции (35-36) в объеме при низких температурах идут очень медленно, однако на поверхности частиц идут весьма эффективно.

Днем происходит фотодиссоциация молекулы хлора:



В результате окисления атомов хлора озоном и прилипания ClO к неоднородностям процессы (35-37) повторяются.

Основные реакции, приводящие к высвобождению активного хлора на поверхности неоднородностей, иллюстрируются на рис.9.

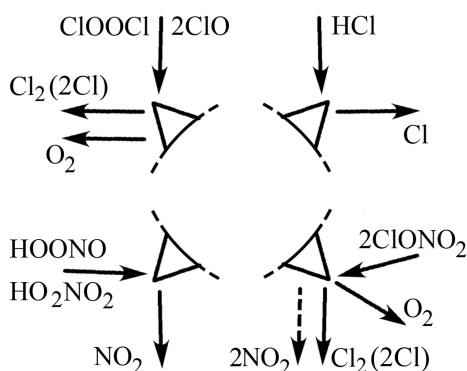


Рис.9. Механизм высвобождения активного хлора и «подкачка» NO_x на поверхность кристалла льда.

Ночью идет сток соединений хлора в Cl₂, в то же время, идет «подкачка» ClO и ClOOC из освещенных областей стратосферы, где присутствует химическая активность.

Дополнительные каналы разрушения Cl₂O₂ и ClO на поверхности неоднородностей (33-37), эффективность которых определяется площадью этих неоднородностей, могут ускорять работу димерного каталитического цикла. Расчеты показывают, что значительное ускорение димерного цикла и других реакций может происходить на поверхности наэлектризованных ледяных кристаллов фрактального типа. Это также позволяет объяснить результаты F.D.Pore и др. [17], которые показали, что сечение фотодиссоциации Cl₂O₂ возможно слишком мало

для полноценной работы димерного цикла и образования озоновой дыры. С учетом реакций (33-37) эффективное сечение ClOOCl может быть намного выше.

Наряду с хлорным димерным циклом уничтожения озона в объеме, на поверхности неоднородностей идет гидроксильный цикл уничтожения озона (28-29), который существенно слабее первого. Скорость убыли озона приведена в табл.4. При отсутствии хлорных резервуаров скорость убыли озона вследствие гидроксильного цикла примерно совпадает со скоростью убыли HCl при его наличии. Возможно усиление этого цикла при увеличении концентрации HOONO и HNO_4 , а также при существовании дополнительных источников гидроксила или соединений, например метана или водорода, из которых гидроксил образуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый механизм фотохимических реакций в полярной стратосфере, учитывающий дипольное взаимодействие молекул с «острыми» неоднородностями наэлектризованных ледяных кристаллов ПСО. Этот механизм позволяет объяснить и по-новому взглянуть на целый ряд особенностей протекания фотохимических реакций и образования озоновой депрессии в полярной стратосфере, что крайне необходимо для предсказания межгодовых вариаций озона. К основным особенностям процессов в полярной стратосфере, выявленных с помощью нового механизма относятся:

- прямое разрушение молекул ClOOCl , ClONO_2 , O_3 , N_2O_5 , HOONO и HO_2NO_2 на «острых» наэлектризованных неоднородностях ледяных кристаллов полярных стратосферных облаков;

- появление NO_x на поверхности ледяных кристаллов в результате прилипания и распада молекул HOONO и HO_2NO_2 на этой поверхности с последующим выбросом молекул NO_2 в объем;

- высвобождение активного хлора из молекул HCl в результате взаимодействия этих молекул с гидроксидом OH на поверхности ледяного кристалла;

- усиление димерного цикла за счет разрушения димера и окиси хлора на поверхности наэлектризованных ледяных кристаллов, которое позволяет объяснить недостаточную по сравнению с наблюдениями и лабораторными измерениями скорость димерного цикла, ответственного за образование «озоновой дыры»;

- слабая деноксификация (удаление NO_x) арктической полярной стратосферы по сравнению с антарктической полярной стратосферой, которая является следствием особенности протекания фотохимических реакций;

- удержание заряженных ледяных частиц электрическим полем Земли, что позволяет объяснить крайне низкий вертикальный транспорт хлорных соединений, а также предположить связь озоновой депрессии с вариациями электрического поля и солнечного ветра [6].

Представляются важными экспериментальные (как натурные, так и лабораторные) исследования заряда и его распределения по поверхности ледяных кристаллов; процессов, связанных с образованием острых неоднородностей на этих кристаллах, а также экспериментальное подтверждение разработанного механизма протекания фотохимических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. World Meteorological Organization. - Scientific assessment of ozone depletion: 2010, Global Ozone Res. And Monit. Proj Rep. No. 52, Geneva, Switzerland, 2011, 516 pp.
2. Molina M.J. Polar ozone depletion. - Nobel Lecture, December 8, 1995. <http://www.nobelprize.org/nobel-prizes/chemistry/laureates/1995/molina-lecture.html>
3. Abbatt J.P.D., K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R.McMahon, P.J.Wooldridge, R.Znang, and M.J. Molina. Interaction of HCl vapor with water-ice: implications for the Stratosphere. - J. Geophys.Res., 1992, v.97, No. D14, pp.15819-15826.
4. Santee M.L. et al., 2008. A study of stratospheric chlorine partitioning based on new satellite measurements and modeling. – J. Geophys.Res., 2008, Vo.113, D12307.

5. Беликов Ю.Е. и Николайшвили С.Ш. Возможный механизм разрушения озона на ледяных кристаллах в полярной стратосфере. //Метеорология и гидрология, 2012, №10, с.33-43.
6. Беликов Ю.Е., Николайшвили С.Ш. Удерживание заряженных ледяных частиц полярных стратосферных облаков электрическим полем Земли – ключевой процесс в образовании озоновой депрессии? //настоящий выпуск.
7. Райст П. - Аэрозоли. М., Мир, 1987, 278 с.
8. de Reus M., et al., 2009. Evidence for ice particles in the tropical stratosphere from in-situ measurements. - Atmos. Chem. Phys., 2009, vol. 9, pp. 6775–6792.
9. Sander S. P., et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. - Jet Propulsion Laboratory, Tech. Rep. JPL Publ.06-2, 2006, Evaluation number 15.
10. Интезарова Е.И., Кондратьев В.Н. Термическое разложение озона. Известия АН СССР, сер. химическая, 1967, №11, с. 2440-2446.
11. von Hobe M. et al. A re-evaluation of the ClO/Cl₂O₂ equilibrium constant based on stratospheric in-situ observations. – Atmos. Chem. Phys., 2005, vol.5, pp. 693-702.
12. Звягинцев А.М., Зуев В.В., Крученицкий Г.М., Скоробогатый Т.В. О вкладе гетерофазных процессов в формирование весенней озоновой аномалии в Антарктиде. //Исследование Земли из космоса, 2002, №3, с.29-34.
13. Belikov Yu.E. and Moeseyenko K.B. The New Mechanism for Active Chlorine Accumulation in the Polar Stratosphere, Proceedings of the 15 ESA Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research, European Space Agency, 2001, pp.251-256.
14. Evans J.T. and M.P. Chipperfield. Effect of near-IR photolysis of HO₂NO₂ on stratospheric chemistry. - Geophys. Res. Lett., 2003, vol.30, No. 5, p.1223.
15. Fry J.L., S. A. Nizkorodov, M. Okumura, C. M. Roehl, J. S. Francisco, P. O. Wennberg. Cis-cis and trans-perp HOONO: action spectroscopy and isomerization kinetics. – J. Chem. Phys., 2004, V.121, No.3, pp. 1432-1448.
16. Hanisco T.F., J. B. Smith, R. M. Stimpfle, D. M. Wilmouth and J. G. Anderson, 2002. In situ observations of HO₂ and OH obtained on the NASA ER-2 in the high-ClO conditions of the 1999/2000 Arctic polar vortex. - J. Geophys.Res., 2002, 107, D20, p.8283. Pope, F. D., J. C. Hansen, K. D. Bayes, R. R. Friedl, and S. P. Sander. Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOCl, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 4322–4332.
17. Pope, F. D., J. C. Hansen, K. D. Bayes, R. R. Friedl, and S. P. Sander. Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOCl, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 4322–4332.