

СОДЕРЖАНИЕ

Том 41, номер 5, 2022

Элементарные физико-химические процессы

Лозбень Е.М., Лебедев А.В., Деминский М.А.,
Грановский А.А., Потапкин Б.В.

Реакция молекулярной серы в электронно-возбужденном
состоянии $S_2(a^1\Delta_g)$ с сероводородом

3

Кинетика и механизм химических реакций, катализ

Васильев Е.С., Карпов Г.В., Шартава Д.К., Морозов И.И.,
Савилов С.В., Морозова О.С., Хомякова П.С.

Масс-спектрометрическое исследование реакции атома фтора
и монохлоруксусной кислоты

10

Динамика транспортных процессов

Валов А.Ф., Аветисов В.А.

Флуктуационные особенности диффузного прохождения
частицами узких каналов с препятствиями

17

Химическая физика наноматериалов

Гатин А.К., Гришин М.В., Простнев А.С., Сарвадий С.Ю.,
Степанов И.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.

Взаимодействие монооксида углерода с структурированным на наноуровне
медно-никелевым покрытием на графите в присутствии электрического поля

22

Химическая физика атмосферных явлений

Фуфурин И.Л., Винтайкин И.Б., Назолин А.Л., Анфимов Д.Р.,
Голяк Ил.С., Светличный С.И., Дроздов М.С., Голяк Иг.С.,
Щербакова А.В., Морозов А.Н.

Оптические методы обнаружения и слежения за движущимися
объектами в атмосфере

28

Ларин И.К.

Химический состав высокоширотной средней атмосферы
Северного полушария и его изменение в 21-м веке

37

Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Калинина Е.Е.

Акустико-гравитационные волны в условиях неоднородного профиля
температуры нейтральной компоненты в атмосфере Земли

44

Голубков Г.В., Адамсон С.О., Борчевкина О.П., Ванг П.К., Дьяков Ю.А.,
Ефишов И.И., Карпов И.В., Курдяева Ю.А., Луховицкая Е.Е., Ольхов О.А.,
Тепеницына Н.Ю., Уманский С.Я., Шагимурагов И.И.,
Шаповалов В.Л., Якимова Г.А., Голубков М.Г.

Связь ионосферных возмущений с динамическими процессами в тропосфере

53

Клименко М.В., Клименко В.В., Ясюкевич А.С., Ратовский К.Г.

Модельная оценка высоты нижнего предела интегрирования при получении отношения концентраций атомарного кислорода и молекулярного азота, $n(O)/n(N_2)$, по методике наблюдений TIMED GUVI

77

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

Пространственное распределение высыпаний интенсивных потоков быстрых электронов в ионосферу в 23-м и 24-м солнечных циклах

84

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

УДК 535.71

**РЕАКЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕРЫ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ
СОСТОЯНИИ $S_2(a^1\Delta_g)$ С СЕРОВОДОРОДОМ**

© 2022 г. Е. М. Лозбень^{1, 2*}, А. В. Лебедев², М. А. Деминский^{1, 2},
А. А. Грановский², Б. В. Потапкин^{1, 2}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²“Кинтех Лаб”, Москва, Россия

*E-mail: lozben88@gmail.com

Поступила в редакцию 22.10.2021;

после доработки 17.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

В формализме расширенной квазивыврожденной теории возмущений (ХМСВДПТ2) проведены расчеты поверхности потенциальной энергии для реакции $S_2(a^1\Delta_g) + H_2S \rightarrow SH + HS_2$. Найденные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний стабильных интермедиатов и переходных состояний использованы для оценки эффективной константы скорости реакции в рамках теории переходного состояния для температурного диапазона 500–2000 К. Для константы скорости найден вид аррениусовской зависимости.

Ключевые слова: сероводород, молекулярная сера, синглетное состояние, константа скорости.

DOI: 10.31857/S0207401X22050090

ВВЕДЕНИЕ

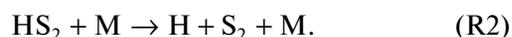
Сероводород (H_2S) занимает важное место в промышленной химии, энергетике и атмосферной физике, поскольку является побочным продуктом добычи природного газа и газификации промышленных отходов [1–3]. Помимо того, что сероводород пагубно влияет на состояние окружающей среды и здоровье [4], он также вызывает коррозию металла [5]. Для удаления сероводорода из природных и промышленных газов ранее широко использовался процесс Клауса: $H_2S + \frac{1}{2}O_2 = S + H_2O$ [6, 7]. Однако этот способ очистки не позволяет использовать H_2S , как источник водорода для энергетической промышленности. В последние годы для получения водорода из H_2S исследуются и применяются методы прямого и каталитического термоллиза [8–16], фотокатализа [17], плазменной диссоциации [18–21] и диссоциации в микроволновом излучении [22, 23]. Для описания всех этих процессов необходим термический кинетический механизм разложения сероводорода. Детальный химический механизм распада H_2S экспериментально и теоретически исследовали в работах [8, 9, 14, 24]. Реакция



является частью термического механизма разложения сероводорода. В работе [8] константа скоро-

сти реакции (R1) получена из квантовохимических *ab initio* расчетов и теории переходного состояния. Было показано, что реакция – эндотермическая ($\Delta H_{298} = 32.5$ ккал/моль) и проходит без заметного барьера. Ввиду этого константа скорости реакции (R1) невелика: $10^{-18} - 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, при невысоких температурах, равных 500–2000 К.

В механизме распада сероводорода, разработанном в работе [9], реакция (R1) участвует в автокатализе:



Результирующий процесс можно переписать в виде $H_2S + M \xrightarrow{S_2} H + SH + M$. В работе [9] показано, что несмотря на малое значение констант скоростей реакций (R1) и (R2), наличие небольшого количества серы в газовой смеси приводит к ускорению разложения сероводорода.

На сегодняшний день кинетические механизмы, описывающие разложение сероводорода в широком диапазоне температур, отсутствуют. В разработанных механизмах термоллиза H_2S до сих пор не учитывалось влияние присутствия в газе электронно-возбужденных частиц, однако в работах [12, 25] обсуждается возможность образования в газе молекул серы $S_2(a^1\Delta_g)$ в первом мета-

стабильном возбужденном состоянии при рекомбинации атомов серы при температурах выше 1000 К. Принимая во внимание потенциальную значимость автокатализа [9], следует рассмотреть участие электронно-возбужденных частиц в химии распада сероводорода.

Образование молекулярной серы в электронно-возбужденном состоянии может происходить по разным причинам, например при термическом разложении H_2S , которое сопровождается образованием атомарной серы $\text{S}(^3P)$. Также это состояние возникает в среде неравновесных рядов. Дальнейшая рекомбинация атомарной серы при относительно низких температурах приводит к образованию молекулярной серы (S_2) в возбужденных электронных состояниях. Несмотря на то, что этот процесс является трехчастичным, при высоких давлениях он также может быть заметным источником молекул S_2 в возбужденных электронных состояниях. К примеру, в серных лампах высокого давления излучение формируется за счет атомов серы в возбужденных электронных состояниях, а основным процессом образования возбужденных молекул является рекомбинация атомов в области низких температур при давлениях от 1 атм и выше [26, 27]. При этом первое возбужденное $\text{S}_2(a^1\Delta_g)$ состояние медленно распадается до основного $\text{S}_2(X^3\Sigma)$, поскольку этот переход формально запрещен по спине. Аналогичная ситуация имеет место в случае неравновесной плазмы, в которой кроме атомов $\text{S}(^1D)$ также присутствуют атомы $\text{S}(^3P)$.

Нередко реакции с участием молекул в возбужденном состоянии протекают быстрее, чем соответствующие реакции с основными состояниями из-за “улучшения” термодинамики реакции (разница энтальпий образования $\text{S}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{S}_2(X^3\Sigma)$ составляет около $\Delta H_0 = 12.7$ ккал/моль). Однако реальное ускорение реакции определяется не только энергией, но и наличием или отсутствием барьеров на пути реакции:



Поэтому настоящая работа посвящена теоретическому исследованию механизма реакции H_2S с молекулой $\text{S}_2(a^1\Delta_g)$. Влияние этого процесса на общую кинетику разложения сероводорода не исследовалось, так как для этого необходимо провести детальный кинетический анализ с участием других конкурирующих каналов. Среди них, например, конкуренция химической реакции (R3) и тушения серы в возбужденном состоянии на частицах, присутствующих в газе, а также образование серы в электронных состояниях, с энергиями, пре-

вышающими энергию 1D -состояния и дальнейшее участие электронно-возбужденных частиц в химической кинетике. Также следует учитывать трехчастичную рекомбинацию атомарной серы, приводящую к образованию метастабильной молекулы $\text{S}_2(a^1\Delta_g)$. Таким образом, данная работа является первым шагом в теоретическом исследовании влияния электронно-возбужденных молекул серы на кинетику разложения сероводорода.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчет константы скорости реакции (R3) включал две стадии. На первой из них был проведен поиск стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции и найдены положения интермедиатов и переходных состояний (transition state (TS)). Важно отметить, что рекомбинация атомарной серы происходит при относительно низких температурах (1000–2500 К), что требует от применяемого квантовохимического метода высокой точности расчета. На следующей стадии проводили оценку константы скорости реакции с применением стохастического подхода и теории переходных состояний.

Для реакции (R3) ППЭ рассчитывали с помощью пакета Firefly QC [28], который частично основан на исходном коде GAMESS [29]. Волновые функции нулевого порядка получены из расчетов многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с 16 электронами, распределенными по 12 активным орбиталам, и усреднением по четырем низшим синглетным состояниям (SA4). Затем энергии синглетных состояний корректировались в рамках расширенной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (ХМЦQDPT2) [30]. Во всех расчетах был использован корреляционно-согласованный базисный набор *cc-pVTZ*.

Кроме ППЭ реакции (R3) была рассчитана и ППЭ реакции (R1) в приближении функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом Беке–Ли–Янга–Парра (B3LYP) [31]. Здесь использовали базис 6-311, дополненный диффузными функциями *p*-, *d*- и *f*-типов. Этот выбор обеспечивает точность термодинамических данных на уровне 1–2 ккал/моль. Действительно, рассчитанная энтальпия реакции (R1) $\Delta H_{298} = 32.3$ ккал/моль оказалась близка к данным из других источников [8, 32]: $\Delta H_{298} = 32.3$ –33.2 ккал/моль. Отметим, что выбор приближения функционала плотности для расчета ППЭ реакции (R1) обусловлен тем фактом, что константа скорости реакции (R1) хорошо известна, и точность подтверждается совпадением вычисленной константы скорости с результатами ранее проведенных исследований [8], как показано в разд. “Результаты и их обсуждение”. Приближение функционала плотности уступает в точности

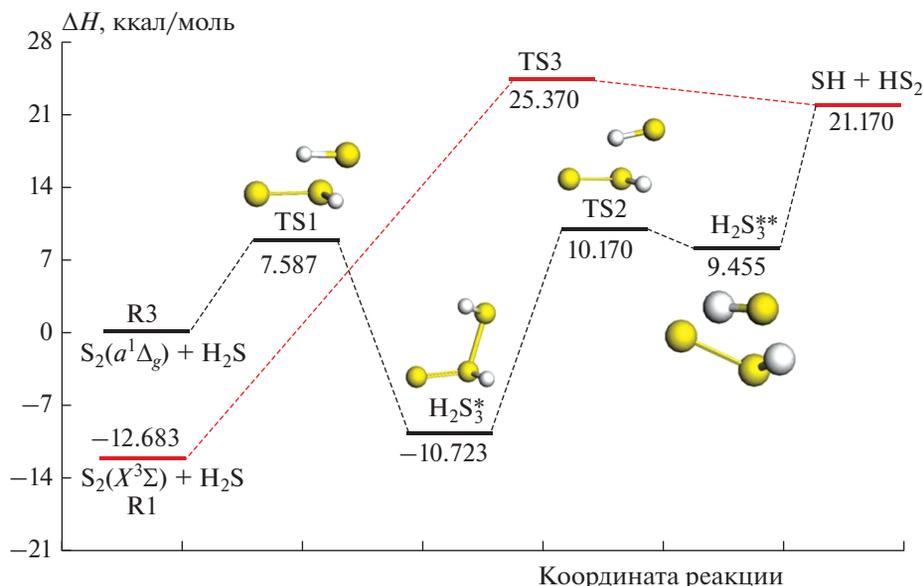


Рис. 1. Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии для реакций (R1) и (R3) и структуры соответствующих переходных состояний (TS1, TS2, TS3) и минимумов; крупные шарики – атомы серы, мелкие – атомы водорода.

расчета энергий молекул и переходных состояний многоконфигурационным *ab initio* методом, но его применение значительно сокращает время расчета и требования к вычислительной мощности. Более точный подход применен для реакции (R3), поскольку приближение функционала плотности не может обеспечить высокой точности при расчете ППЭ возбужденных электронных состояний.

Константу скорости реакции (R3) оценивали с помощью зависящего от времени управляющего уравнения с использованием программного пакета “MultiWell” [33]. Оценка проведена для давления, равного 1 атм, так как большинство экспериментальных исследований термического разложения сероводорода проводятся при атмосферном давлении. Для проверки полученных результатов и из-за отсутствия достоверных данных по константе скорости реакции (R3) дополнительно проведены расчеты с использованием канонической теории переходного состояния. В качестве параметров при расчетах константы скорости были использованы геометрия и частоты нормальных колебаний реагентов, переходных состояний и промежуточных комплексов, полученные в квантовохимических расчетах. Для безбарьерной реакции положение виртуального TS определяли с использованием модели переходного состояния Горина [34]. Константу скорости реакции (R1) рассчитывали с помощью программного комплекса Химера [35] в рамках канонической теории переходного состояния с использованием результатов квантовохимических расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поверхность потенциальной энергии реакций (R1), (R3)

На рис. 1 изображены энергетические профили путей реакций (R1) и (R2). Для удобства анализа энергия отсчитывается от энергии реагентов реакции (R3), т.е. энергия реагентов реакции (R3) принята за 0 ккал/моль. Значения энергии Гиббса стационарных точек относительно энергии реакции (R3) представлены на рис. 2.

Хотя между величинами энергий реагентов и комплекса в переходном состоянии TS3 существует разница, реакцию (R1) можно рассматривать как

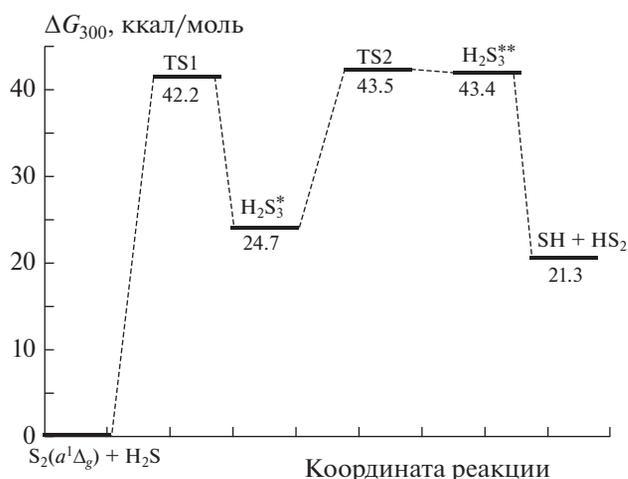


Рис. 2. Энергетический профиль реакции (R3) при температуре 300 К.

Таблица 1. Координаты и заряд атомов в переходном состоянии TS1

Атом	Заряд, e	X, Å	Y, Å	Z, Å
S	16.0	0.0141	-0.1977	1.0091
S	16.0	0.7971	-0.5056	-0.7548
H	1.0	1.0910	0.4501	1.9389
S	16.0	1.8334	-0.6434	2.9260
H	1.0	2.6943	-0.8239	1.8888

Таблица 2. Термодинамические характеристики переходного состояния TS1

T, K	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
300	6.9	42.2

Таблица 3. Координаты и заряд атомов в точке $H_2S_3^*$ минимума

Атом	Заряд, e	X, Å	Y, Å	Z, Å
S	16.0	0.1632	-0.2013	1.1662
S	16.0	0.8307	-0.5355	-0.6501
H	1.0	0.2973	1.1443	1.3669
S	16.0	1.6767	-0.6547	2.6809
H	1.0	2.6660	-0.0981	1.9343

Таблица 4. Термодинамические характеристики $H_2S_3^*$

T, K	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
300	-11.7	24.7

Таблица 5. Координаты и заряд атомов в переходном состоянии TS2

Атом	Заряд, e	X, Å	Y, Å	Z, Å
S	16.0	-0.1854	0.1710	0.6128
S	16.0	1.0087	-0.6225	-0.7696
H	1.0	0.7133	0.7828	1.4277
S	16.0	2.3726	-0.5589	3.0628
H	1.0	2.6279	-0.9406	1.7792

Таблица 6. Термодинамические характеристики переходного состояния TS2

T, K	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
300	9.9	43.5

безбарьерную. Действительно, энтальпия переходного состояния TS3 близка к энтальпии продуктов, поэтому в пределах ошибки вычислений реакция не имеет явного локального максимума вдоль реакционного пути, что соответствует модели разрывленного переходного комплекса [36]. Разница энтальпий образования TS3 и продуктов реакции (SH + HS₂) лишь немного превышает точность выбранного метода. Этот результат согласуется с выводом исследования, проведенного в работе [8]. Корректность рассчитанной ППЭ подтверждается сравнением с имеющимися термодинамическими данными для реагентов и продуктов [8]:

$$\Delta H_0(S_2(a^1\Delta_g)) = 12.7 \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_0(SH + HS_2) = 19.4\text{--}20.1 \text{ ккал/моль}.$$

Реакция (R3) протекает через переходное состояние TS1 с образованием в точке глобального минимума $H_2S_3^*$ с энтальпией $\Delta H_0 = -10.723$ ккал/моль. Первая ступень реакции имеет барьер $\Delta H_0 = 7.587$ ккал/моль. Сформированная структура глобального минимума $H_2S_3^*$ обладает конфигурацией пирамидального типа. Структура молекулы $H_2S_3^*$ образована центральным атомом S с валентностью IV и двумя другими атомами S с валентностью II. Длина связи между атомами серы с разными валентностями составляет 2.189 Å. Прямое формирование продуктов невозможно, потому что сначала нужно разорвать эту связь. Поэтому происходит образование второго промежуточного состояния $H_2S_3^{**}$. Реакция идет путем образования второго локального слабосвязанного минимума $H_2S_3^{**}$ через второе переходное состояние TS2. Разница энтальпий при температуре 0 K этих состояний составляет всего 0.715 ккал/моль. Этот минимум имеет такую топологию, что расстояние между атомами серы составляет 3.945 Å, и он готов к образованию продуктов без явного образования переходного состояния. Это возможно, поскольку $H_2S_3^{**}$ имеет структуру образующихся продуктов, сформированную за счет диполь-дипольного взаимодействия. Эта особенность – образование дополнительного связанного состояния – важна для микрокинетического анализа, поскольку промежуточное состояние очень нестабильно по отношению к обратному процессу. Наконец, слабосвязанный минимум соответствует продуктам реакции SH и HS₂. Поскольку энергия Гиббса комплекса $H_2S_3^{**}$ выше, чем энергия Гиббса продуктов (рис. 2), он не учитывался при расчете константы скорости.

Структуры промежуточных комплексов приведены на рис. 3а–г. Координаты атомов стационарных точек и термодинамические характеристики представлены в табл. 1–8. Частоты нормальных колебаний приведены в табл. 9, 10.

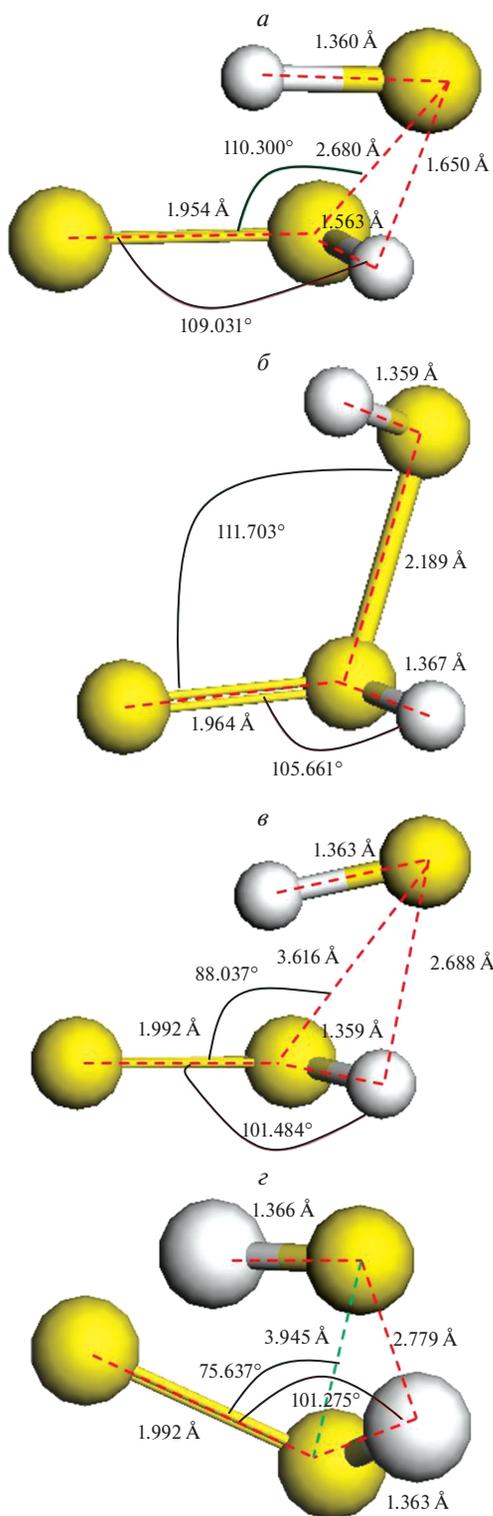


Рис. 3. Структуры промежуточных комплексов: *a* – TS1, *b* – $H_2S_3^*$, *c* – TS2, *d* – $H_2S_3^{**}$.

Расчет константы скорости

Результирующий процесс (R3) представлен последовательностью двух реакций (R3*) с прямой и обратной константами скорости $k_{1,-1}$ и $k_{2,-2}$:

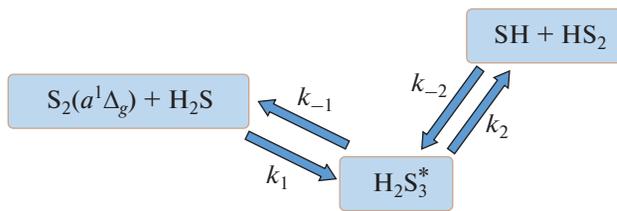
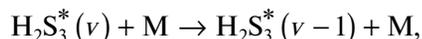


Рис. 4. Путь реакции (R3).

реакция – это образование стабильного промежуточного комплекса. $H_2S_3^*$ с явным жестким переходным состоянием TS1; вторая реакция – распад стабильного промежуточного комплекса на продукты без явного барьера, как это показано на рис. 4.

В первом процессе система проходит потенциальный барьер высотой $\Delta H_0 = 7.587$ ккал/моль через переходное состояние TS1. Диссоциация промежуточного комплекса в область продуктов является эндотермическим процессом с $\Delta H_0 = 31.893$ ккал/моль.

Однако комплекс $H_2S_3^*(v)$ образуется в колебательно-возбужденном состоянии, и реакция идет через химически активированный комплекс. Это означает, что реальное значение $\Delta H^{(TS1)}$ может быть намного меньше, а скорость распада определяется процессом столкновительно-колебательной релаксации $H_2S_3^*$:



где v – колебательная мода, относящаяся к разрывающейся связи. Для вычисления константы скорости неупругих столкновений авторы использовали параметры потенциала Леннарда–Джонса: $\sigma = 3.62 \text{ \AA}$, $\epsilon = 301.00 \text{ K}$. Константу скорости определили из эмпирического выражения, полученного в работе [37].

Эффективная константа скорости сложной химической реакции (R3) оценена методом квазистационарных концентраций Боденштейна (M. Bodenstein):

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}.$$

Как упоминалось ранее, константа скорости реакции (R1) была рассчитана с использованием канонической теории переходного состояния. На рис. 5 представлены результаты приведенных выше расчетов константы скорости реакции молекулярной серы в основном состоянии с сероводородом (R1), полученные в этой работе и работе [8], а также константа скорости реакции молекулярной серы в возбужденном состоянии с сероводородом (R3). Участие электронно-возбужденного состояния двухатомной молекулы S_2 приводит к существенному ускорению реакции. Отметим, что из-за

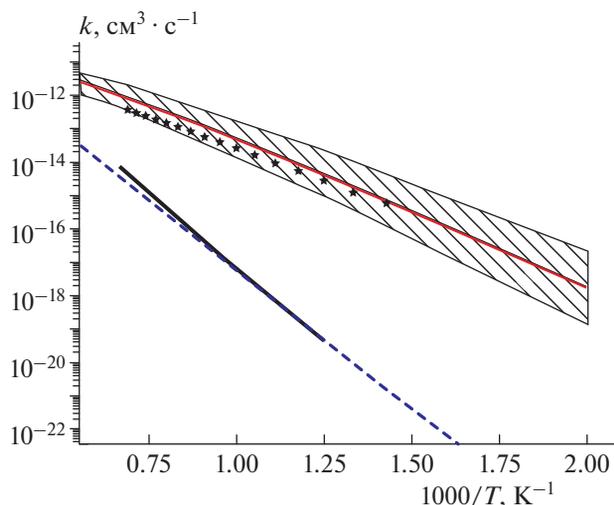


Рис. 5. Температурные зависимости констант скорости для реакций (R1) и (R3): сплошная тонкая линия – результат для реакции (R3) из канонической теории переходного состояния; звездочки – константа для реакции (R3) из решения управляющего уравнения (заштрихованная область – оценка погрешности); штриховая линия – константа скорости реакции (R1), полученная в этой работе; сплошная жирная линия – константа для реакции (R1), полученная в исследовании [8].

Таблица 7. Координаты и заряд атомов $\text{H}_2\text{S}_3^{}$ в точке минимума**

Атом	Заряд, e	X, Å	Y, Å	Z, Å
S	16.0	-0.3486	0.2416	0.4604
S	16.0	1.0740	-0.6328	-0.6261
H	1.0	0.2092	0.2115	1.7039
S	16.0	2.4903	-0.6051	3.0651
H	1.0	2.5000	-0.8582	1.7228

Таблица 8. Термодинамические характеристики $\text{H}_2\text{S}_3^{}$**

T, K	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
300	9.6	43.4

Таблица 9. Частоты (в см^{-1}) нормальных колебаний элементов реакции (R3)

$\text{S}_2(a^1\Delta_g)$	H_2S	TS1	H_2S_3^*
669.56	1136.24	1035.29*i	152.51
	2624.94	116.86	240.54
	2657.80	178.27	368.73
		244.20	586.15
		565.61	702.11
		633.20	800.93
		1011.35	890.00
		1376.35	2309.20
		2585.59	2584.20

сложного характера ППЭ (наличие стабильного промежуточного комплекса, наличие барьеров для разложения комплекса реагентами) константа скорости реакции (R3) не может быть оценена простым уменьшением энергии активации на величину энергии возбуждения: $\Delta H_0 = -H_0(\text{S}_2(a^1\Delta_g)) - \Delta H_0(\text{S}_2(X^3\Sigma)) = 12.68$ ккал/моль.

Как и ожидалось, константа скорости реакции (R3) намного выше, чем константа скорости реакции (R1). Для характерной температуры $T = 1000$ К константы различаются более чем на четыре порядка. Повышение температуры приводит к “сближению” значений констант скоростей реакции с участием молекул в основном и возбужденном состояниях за счет влияния тепловой энергии в

Таблица 10. Частоты (в см^{-1}) нормальных колебаний элементов реакции (R3)

TS2	$\text{H}_2\text{S}_3^{**}$	SH	HS_2
158.32*i	66.09	2590.06	573.84
59.81	82.19		873.41
86.08	162.49		2487.76
152.04	176.90		
233.52	231.87		
573.53	579.66		
904.73	894.73		
2501.15	2458.51		
2569.72	2540.48		

реакции. Аррениусовский вид констант скорости реакций описывается следующими зависимостями:

$$k_{R3_{of}} [\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}] = 1.1 \cdot 10^{-7} (T/300)^{-2.2} \exp(-11800/T),$$

$$k_{R1} [\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}] = 6.71 \cdot 10^{-12} \exp(-16628/T),$$

где T – температура в К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Константа скорости реакции сероводорода с серой в электронно-возбужденном состоянии была рассчитана из первых принципов (*ab initio*). Реакция имеет сложную поверхность потенциальной энергии со стабильными промежуточными состояниями. Эти особенности, наряду с участием в реакции серы в возбужденном метастабильном состоянии, $S_2(a^1\Delta_g)$, приводят к значительному (на несколько порядков) увеличению константы скорости по сравнению с реакцией молекулы серы в основном состоянии. Полученный результат важен для анализа кинетики разложения сероводорода в разрядах различного типа, исследованиях каталитических процессов в которых образуется электронно-возбужденная двухатомная молекула серы $S_2(a^1\Delta_g)$.

Приведенные в статье результаты квантомеханических расчетов были выполнены Александром Александровичем Грановским – известным российским квантовым химиком, создателем программного пакета *ab initio* расчетов Firefly. Александр Александрович очень много сделал для развития высокоэффективных алгоритмов квантовохимических методов. Авторы глубоко сожалеют о том, что Александра Александровича более нет с нами, данная публикация была бы невозможной без его определяющего участия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Глазов С.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 64.
2. Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 77.
3. Кислов В. М., Цветкова Ю. Ю., Цветков М.В. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 19.
4. Daldal H., Beder B., Serin B., Sungurtekin H. // Clin. Toxicol. 2010. V. 48. Issue 7. P. 755.
5. Kahyarian A., Nesic S. // Electrochim. Acta. 2018. V. 297. P. 676.
6. Zaman J., Chakma A. // Fuel Process. Technol. 1995. V. 41. P. 159.
7. Barba D., Cammarota F., Vaiano V. et al. // Fuel. 2017. V. 198. P. 68.
8. Sendt K., Jazbec M., Haynes B.S. // Proc. Combust. Inst. 2002. V. 29. P. 2439.
9. Binoist M. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. Issue 17. P. 3943.
10. Mohamadi S., Bashiri H. // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 52. Issue 1. P. 16.
11. Kraia T., Kaklidis N., Konsolakis M., Marnellos G.E. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 9753.
12. Startsev A.N. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. Issue 4. P. 511.
13. Wang B., Zhang S., Zhang L. Ye. X. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. Issue 22. P. 13324.
14. Hawboldt K.A., Monnery W.D., Svrcek W.Y. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. P. 957.
15. Startsev A.N., Kruglyakova O.V., Chesalov Yu.A. // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 969.
16. Zakharov I.I., Startsev A.N., Voroshina O.V. et al. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 80. № 9. P. 1403.
17. Bai X., Cao Y., Wu W. // Renew. Energy. 2011. V. 36. Issue 9. P. 2589.
18. Reddy E.L., Karuppiah J., Biju V.M., Subrahmanyam C. // Intern. J. Energy Res. 2012. V. 37. P. 1280.
19. Reddy E.L., Biju B.M., Subrahmanyam C. // Intern. J. Hydrogen Energy 2012. V. 37. P. 8217.
20. John S., Hamann J.S., Muknahallipatna S.S. et al. // Chem. Eng. Sci. 2009. V. 64. P. 4826.
21. Gutsol K. High-Conversion Plasma Dissociation of Hydrogen Sulfid. A Thesis Submitted to the Faculty of Drexel University. 2014.
22. Luo M., Zhou J., Xu W., Chen J. et al. // Fuel. 2020. V. 281. Article 118729.
23. Zhou J. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. Article 25149.
24. Cong T.Y., Raj A., Chanaphet J. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. Issue 15. P. 6662.
25. Startsev A.N., Bulgakov N.N., Pazankin S.Ph. et al. // J. Sulfur Chem. 2015. V. 36. Issue 3. P. 234.
26. Johnston C.W. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. Issue 2. P. 211
27. Johnston C.W. et al. // Ibid. 2002. V. 35. Issue 4. P. 342
28. Granovsky A.A. Firefly computational chemistry program. version 8.0.0; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
29. Baldrige K., Boatz J., Force A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. Issue 11. P. 1347.
30. Granovsky A.A. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. Article 214113.
31. Kim K., Jordan K.D. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. Issue 40. P. 10089.
32. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg USA: Natl Inst. Stand. Technol., 2011.
33. Barker J.R. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. Issue 4. P. 232.
34. Smith G.P., Golden D.M. // Ibid. 1978. V. 10. P. 489.
35. Novoselov K.P., Shirabaikin D.S., Umanskii S.Y. et al. // J. Comput. Chem. 2002. V. 23. Issue 14. P. 1375.
36. Уманский С.Я. Теория элементарных химических реакций. Долгопрудный: Издат. Дом “Интеллект”, 2009.
37. Neufeld P.D., Janzen A.R., Aziz R.A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 1100; <https://doi.org/10.1063/1.1678363>

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 544.421.081.7:544.421.032.76

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АТОМА
ФТОРА И МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**© 2022 г. Е. С. Васильев^{1*}, Г. В. Карпов¹, Д. К. Шартава², И. И. Морозов¹,
С. В. Савилов³, О. С. Морозова¹, П. С. Хомякова^{1,4}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Миланский технический университет, Милан, Италия³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия⁴Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: vasiliev@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022;

после доработки 18.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

С использованием проточного реактора низкого давления изучены кинетические закономерности реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой при температуре $T = 293$ К. Контроль концентраций реагентов осуществляли методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, детектируя молекулярные пики веществ. С привлечением литературных данных рассчитано значение константы скорости реакции $k = (9.6 \pm 3.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которое представляет собой среднее значение, определенное при сравнении с константами скорости конкурирующих реакций (k_{ref}). Для двух конкурирующих реакций: атома фтора с 2-фторэтанолом и атома фтора с циклогексаном определены отношения констант скорости k/k_{ref} , равные 0.99 ± 0.12 и 0.75 ± 0.04 соответственно. Проведено сравнение константы скорости реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой с константами скорости реакций атомарного фтора с хлорзамещенными уксусными кислотами: дихлоруксусной и трихлоруксусной.

Ключевые слова: хлоруксусные кислоты, атом фтора, константа скорости реакции, масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X22050119

ВВЕДЕНИЕ

Галогенированные уксусные кислоты широко распространены в окружающей среде и обнаружены в атмосферном воздухе, дождевой воде, почве, поверхностных и грунтовых водах, природных водоемах. Монохлоруксусная кислота (МХУК) представляет собой сильную кислоту с константой кислотности $pK_a(298.15 \text{ K}) = 2.851$ [1].

В работе [2] были измерены константы Генри (K_H) для ряда галогенуксусных кислот (haloacetic acid). Для МХУК при комнатной температуре было установлено значение $\ln(K_H[298.15 \text{ K}], \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}) = 11.59 \pm 0.14$. Проведенный расчет показал, что при высоком значении константы для атмосферных условий распределение между газовой и жидкой фазами таково, что кислота находится в основном в жидкой фазе с характерной для облаков концентрацией, равной $0.05\text{--}1 \text{ г/м}^3$ и удаляется из атмосферы с дождем. В образцах дожде-

вой влаги среди галогенированных органических кислот наиболее распространены хлорированные уксусные кислоты [3]. В дождевой воде обнаружены и монохлоруксусная (МХУК) и дихлоруксусная и трихлоруксусная (ТХК) кислоты с максимальными концентрациями МХУК в летние месяцы масштаба $1\text{--}2 \text{ мкг/л}$ [4]. Дальнейшая судьба кислоты, выпадающей в осадках на поверхность земли и растительный покров, связана с распределением ее между почвой, водами (почвенными, грунтовыми, речными, озерными и т.д.) и растительностью.

Настоящая работа связана с измерением константы скорости реакции атома фтора с монохлоруксусной кислотой (МХУК) при комнатной температуре (293 К). При лабораторном изучении атмосферной химии реакция с атомом фтора представляет собой удобный искусственный источник для формирования радикалов, образующихся в атмосфере в процессе окисления МХУК.

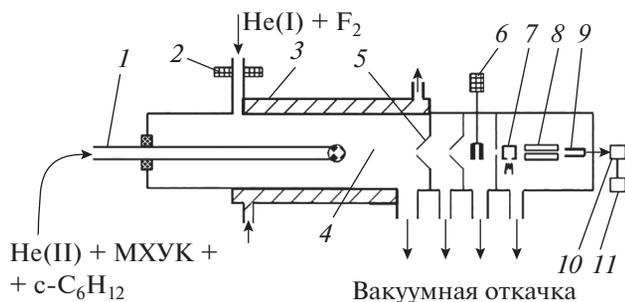


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. Проточный реактор с масс-спектрометром: 1 – подвижный инжектор, 2 – электроды ВЧ-разряда на линии подачи молекулярного фтора в смеси с гелием, 3 – термостатируемая “рубашка”, 4 – зона реакции, 5 – система молекулярного напуска, 6 – модулятор пучка, 7 – ионный источник, 8 – электроды квадрупольного масс-спектрометра, 9 – ВЭУ, 10 – синхронный детектор, 11 – компьютер.

Знание точных кинетических параметров реакций позволяет планировать эксперимент. Для измерения константы скорости был применен метод конкурирующих реакций, для контроля концентрации реагентов использовали масс-спектральную методику.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

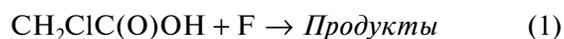
Экспериментальная аппаратура и методика кинетических измерений подробно описаны в ранней публикации авторов [5]. Там же приведены данные кинетической реакции атомарного фтора и трихлоруксусной кислоты. Эксперименты выполняли, используя проточный реактор низкого давления 1–4 (рис. 1), соединенный с масс-спектрометром 7–9. Вдоль оси реактора располагалась трубка-инжектор 1, по которой в реактор подавали газовую смесь, состоящую из МХУК и реагента конкурирующей реакции – 2-фторэтанола или циклогексана. МХУК вводили в реактор, пропуская поток гелия через U-образную трубку, имевшую фритту из спекшегося измельченного стекла, на которую насыпали кристаллы МХУК. 2-Фторэтанол или циклогексан подавали из колб, содержащих смеси 1.5 и 3.2% вещества с гелием, соответственно, при давлении 0.5–0.9 бар. Поток смеси реагента конкурирующей реакции с гелием смешивали с потоком гелия, содержащим МХУК, при низком давлении в области входа в реактор трубки-инжектора. По трубке реактора 4 протекал регулируемый поток инертного газа-носителя гелия в смеси с атомами фтора. Атомы фтора получали при пропускании через высокочастотный разряд 2 газовой смеси F₂ и He (избыток He более 99%). Типичная скорость газового потока в реакторе составляла ~3 м/с, общее давление в реакторе – 1.0 мбар.

Концентрации веществ в реакторе рассчитывали по результатам измерений потоков газовых смесей 2-фторэтанола, циклогексана и молекулярного фтора и сравнения этих потоков с потоком газа-носителя. Массовый расход газа в потоках смесей определяли по скорости падения давления при истечении газов из калиброванного объема. В опыте концентрации фторэтанола и циклогексана в реакторе меняли в диапазоне от 10 до 30 и молекулярного фтора – от 10 до 15 ед. (1 ед. = 10¹² молекул · см⁻³). Степень диссоциации фтора составляла 97%, что для концентрации атомов дает верхнюю границу – 3 · 10¹³ атом · см⁻³. Регулировку и стабилизацию потока газа-носителя осуществляли с помощью расходомера Mass Flow Controller, тип 1160 В (MKS Instruments, США). Давление в реакторе измеряли мембранным манометром Varatron, тип 122А (MKS Instruments, США). Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществляли в форме модулированного молекулярного пучка. Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла и сепаратора 5. Пучок модулировали в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра 6. Для достижения вакуума между соплом и входной диафрагмой использовали паромасляные диффузионные насосы. Для ионизации применили метод электронного удара с энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

В качестве фильтра масс использовался квадрупольный масс-спектрометр (7, 8) МС7303 (Россия). После разделения по массам ионы регистрировали с помощью вторичного электронного умножителя 9. Система регистрации включала в себя синхронный детектор 10 модели 124А (Princeton Applied Research, США) и компьютер 11. Предел детектирования фторэтанола и циклогексана составлял ~10¹⁰ молекул · см⁻³ при накоплении сигнала в течение 300 с. В опытах использовали: гелий высокой чистоты марки “Б” (99.99%), монохлоруксусную кислоту (99%; Sigma-Aldrich), циклогексан (99%; Sigma-Aldrich), 2-фторэтанол (95%; Sigma-Aldrich); F₂ (98%; 5% в He).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реакции CH₂ClC(O)OH с атомарным фтором



при комнатной температуре состояло из двух этапов, в которых было проведено сравнение скорости исследуемой реакции со скоростями двух конкурирующих реакций, у которых известны данные кинетики. Для сравнения реакционной способности хлоруксусных кислот были выбраны те же конкурирующие реакции, что и при исследовании реакций атома фтора с дихлоруксусной и

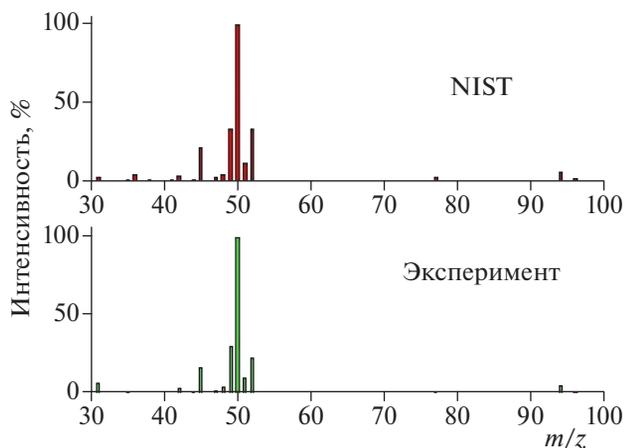


Рис. 2. Масс-спектры интенсивных пиков МХУК (с интенсивностью более 1% от высоты пика при $m/z = 50$) в диапазоне $m/z = 30$ –100: эксперимент – спектр, полученный в настоящей работе; NIST – спектр из базы данных NIST.

трихлоруксусной кислотами [5, 6], а именно: $F + CH_2FCH_2OH$, $F + c-C_6H_{12}$.

1. Измерение масс-спектра МХУК

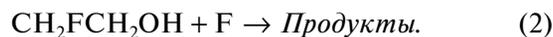
В предварительных опытах перед началом кинетического эксперимента проведено измерение масс-спектра МХУК, полученного с помощью метода электронного удара ($M = 94$ а.е.м.), а также выполнено сравнение полученного спектра со спектром, известным по базе данных NIST [7]. Спектр получен при энергии ионизации электронов 70 эВ. Напуск вещества в смеси с гелием в ионный источник масс-спектрометра осуществляли из реактора в форме молекулярного пучка, что обеспечивало минимальное влияние гетерогенных процессов на стенках электродов ионного источника на характер спектра. Вещество при комнатной температуре представляло собой некрупные кристаллы (размером 1–2 мм) с достаточно низким давлением паровой фазы (~0.1 Торр). Вещество подавали в проточный реактор, пропуская гелий через U-образную трубку, имевшую стеклянную фритту, на которую насыпали кристаллы МХУК, предварительно измельчив их в фарфоровой ступке. Масс-спектр представлен в графическом виде на рис. 2 для диапазона $m/z = 30$ –100, в котором расположена основная часть интенсивных пиков. Представлены спектры наиболее интенсивных пиков (с интенсивностью более 1% от высоты основного пика при $m/z = 50$).

Отметим, что в спектре имеется молекулярный пик при $m/z = 94$ с существенной интенсив-

ностью, которая по данным нашего эксперимента составляет 5.9% от высоты основного пика. Это позволило в ходе эксперимента осуществлять контроль концентрации МХУК по молекулярному пику. Спектры в области $m/z = 45$ –52, в которой располагаются пики с интенсивностью более 10%, имеют небольшие отличия: спектр, измеренный нами, отличается от спектра по данным NIST не более чем на 30%. Также заметим, что слабые по интенсивности пики спектра при $m/z = 36$ (HCl^+) и $m/z = 38$ ($H^{37}Cl^+$) существенно отличаются. Как и в случаях с трихлоруксусной и дихлоруксусной кислотами, масс-спектр МХУК по данным NIST имеет заметно более интенсивный пик при $m/z = 36$, рост которого можно объяснить пиролизом МХУК на поверхности электродов ионного источника масс-спектрометра. Последующая ионизация вероятного продукта пиролиза HCl приводит к росту интенсивности пика при $m/z = 36$.

2. Измерение константы скорости реакции атома фтора с МХУК. Конкурирующая реакция – реакция атомов фтора с 2-фторэтанолом

Константу скорости k_1 определяли в экспериментах, где конкурирующей реакцией выступала реакция



Для определения масс-спектральных пиков, пригодных для мониторинга концентраций реагентов, были проанализированы спектры МХУК и CH_2FCH_2OH . На рис. 3а представлены масс-спектры в диапазоне масс 30–100 а.е.м., каждый из которых нормирован на 100% по наиболее интенсивному пику спектра – при $m/z = 50$ и 31 для МХУК и CH_2FCH_2OH соответственно. Видно, что молекулярный пик каждого реагента (кислоты при $m/z = 94$ и спирта при $m/z = 64$) имеет достаточную интенсивность (высота пика при $m/z = 94$ составляет 5.9%, а пика при $m/z = 64$ – 14.2%) и не имеет пересечения с осколочными пиками спектра другого реагента. Это позволило проводить контроль концентрации реагентов по их молекулярным пикам.

Результат измерений глубины превращения реагента МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола представлен на рис. 4. Результаты получены при изменении концентрации 2-фторэтанола в реакционной смеси. Отношение констант $k_1/k_2 = (k_1/k_{ref})_{exp}$ определено из наклона прямой линии, полученного в результате линейного регрессионного анализа:

$$\ln([MXUK]_0/[MXUK])/\ln([REF]_0/[REF]) = (k_1/k_{ref})_{exp}, \quad (3)$$

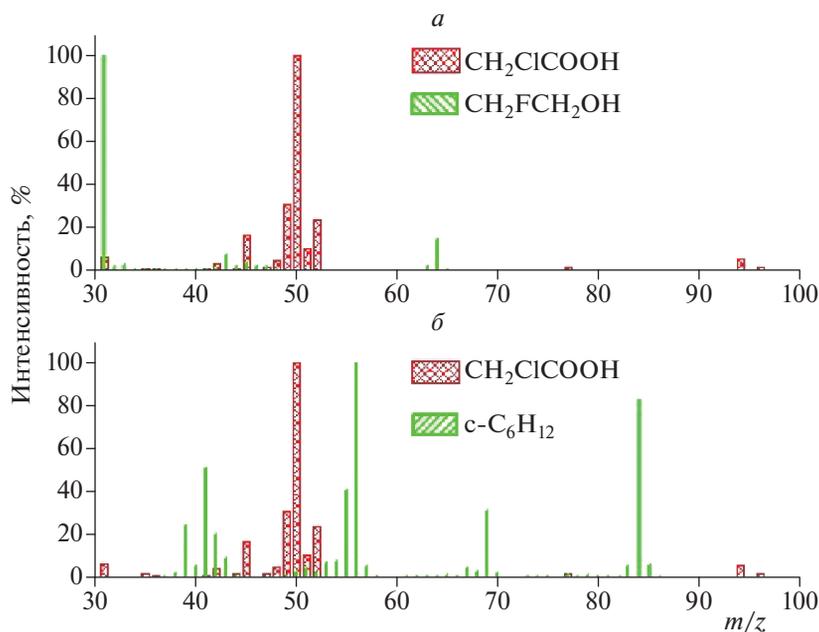


Рис. 3. Масс-спектры в диапазоне масс 30–100 а.е.м., нормированные на 100% по наиболее интенсивным пикам спектров: *a* – МХУК и $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ нормированы по $m/z = 50$ и $m/z = 31$ соответственно; *б* – для МХУК и циклогексана нормированы по $m/z = 50$ и $m/z = 56$ соответственно. Масс-спектры кислоты и циклогексана – согласно нашим данным, спектр спирта $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}$ – согласно данным NIST.

где $[\text{МХУК}]$, $[\text{REF}]$ и $[\text{МХУК}]_0$, $[\text{REF}]_0$ – концентрации исследуемого вещества и вещества-реагента конкурирующей реакции в присутствии атомарного фтора и в его отсутствии. Величина $(k_1/k_{ref})_{exp}$ – экспериментально определенное отношение константы скорости реакции МХУК с атомарным фтором к константе скорости реакции конкурирующего вещества с атомарным фтором. Константа скорости k_1 рассчитывается как

$$k_1 = (k_1/k_{ref})_{exp} k_{ref}. \quad (4)$$

В нашем случае $[\text{REF}]_0 = [\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}]_0$ и $[\text{REF}] = [\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH}]$, $k_{ref} = k_2$. Показано, что глубины превращения реагентов и, следовательно, константы скорости реакций (1) и (2) практически равны. Отношение $k_1/k_2 = 0.99 \pm 0.12$.

Значение константы скорости конкурирующей реакции (2) представлено нами ранее в работе [8], где методом конкурирующих реакций были установлены отношения констант скорости реакции (2) и реакций



и



Так, эти отношения составили $k_2/k_5 = 2.37$ и $k_2/k_6 = 0.69$ соответственно. Величина $k_2 = (1.38 \pm 0.48) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Других данных о значении k_2 в доступной авторам литературе не найдено. Нами была проведена “ревизия” величины k_2 , основанная на современных данных констант скорости реакций (5) и (6). В настоящее время рекомендуемое значение $k_5 = 6.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [9], а оценка погрешности, нами в работе [5], составила 18%. На основании этих данных и установленного отношения k_2/k_5 можно рассчитать значение $k_2 = (1.49 \pm 0.27) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

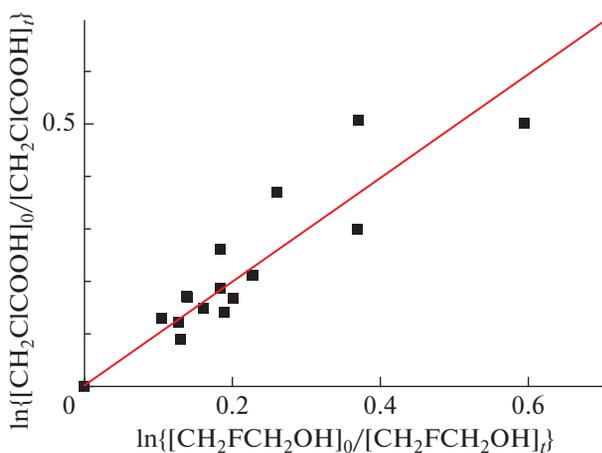


Рис. 4. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения 2-фторэтанола в реакциях с атомом фтора, полученная в эксперименте при комнатной температуре; $k_1/k_4 = 0.99 \pm 0.12$.

Значение константы скорости k_6 рассчитывали как среднюю величину по доступным литературным данным, которые не имеют существенных расхождений. Как будет показано ниже, $k_6 = (1.16 \pm 0.21) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Соответственно комбинирование значений $k_2/k_6 = 0.69$ и k_6 дает в результате $k_2 = (8.02 \pm 1.44) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Скорректированное значение k_2 представляет собой среднее значение, которое составляет $k_2 = (1.15 \pm 0.49) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Комбинируя полученное в опытах отношение $k_1/k_2 = 0.99 \pm 0.12$ с величиной константы скорости конкурирующей реакции k_2 , получаем k_1 (293 К) = $(1.14 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение k_1 получено со значительной погрешностью, что связано с существенной ошибкой константы скорости конкурирующей реакции. Это послужило одной из причин дальнейшей работы, в которой использовалась другая конкурирующая реакция.

3. Измерение константы скорости реакции атома фтора с МХУК. Конкурирующая реакция – реакция атомов фтора с циклогексаном

Константу скорости k_1 определяли также в эксперименте, где конкурирующей реакцией выступала реакция (6). Были проанализированы масс-спектры. На рис. 3б представлены спектры МХУК и циклогексана в диапазоне масс 30–100 а.е.м., каждый из которых нормирован на 100% по наиболее интенсивному пику соответствующего спектра. В этом случае молекулярный пик каждого реагента также имеет достаточную интенсивность (интенсивность пика кислоты при m/z 94 – 5.9%, а циклогексана при m/z 84 – 82.1%) и не имеет пересечения с осколочными пиками спектра другого реагента, что позволило контролировать концентрации реагентов по их молекулярным пикам.

Результат измерений глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана представлен на рис. 5. Результаты получены при изменении в реакционной смеси концентрации циклогексана. Отношение констант k_1/k_6 определено из наклона прямой линии, полученной в результате линейной регрессии, при подгонке согласно уравнению (3). В этом случае $[\text{REF}]_0 = [\text{с-С}_6\text{H}_{12}]_0$ и $[\text{REF}] = [\text{с-С}_6\text{H}_{12}]$, $k_{\text{ref}} = k_6$. В опытах было установлено, что глубина превращения МХУК меньше глубины превращения циклогексана. Отношение $k_1/k_6 = 0.75 \pm 0.04$.

Для кинетики реакции (6) в литературе имеется сравнительно небольшое количество экспериментальных данных, и все они получены при комнатной температуре. В работе [10] были получены данные прямых измерений $k_6 = (1.31 \pm 0.39) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Позднее в работах [11, 12] были определены величины k_6 в экспериментах с

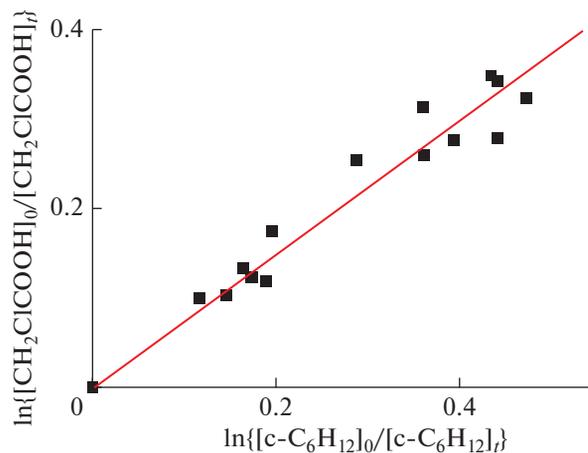


Рис. 5. Зависимость глубины превращения МХУК по отношению к глубине превращения циклогексана в реакциях с атомом фтора, полученная в эксперименте при комнатной температуре; $k_1/k_4 = 0.75 \pm 0.04$.

непрямым измерением константы скорости, где исследовалась реакция



В результате были получены отношения: $k_6/k_5 = 4.3 \pm 0.6$ и $k_6/k_7 = 0.71 \pm 0.07$.

В работе [5] проведен анализ известных данных для реакций (5) и (7) и предложены следующие значения констант: $k_5 = (6.3 \pm 1.1) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_7 = (1.43 \pm 0.72) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. На основании этих данных можно рассчитать значения k_6 : $(2.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $(1.02 \pm 0.52) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Видно, что имеющиеся данные существенно различаются, поэтому для расчета k_1 были использованы лишь два значения k_6 , различие между которыми не превышает величину суммарной погрешности. Первое значение получено по данным прямых измерений: $(1.31 \pm 0.39) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10], а второе, $(1.02 \pm 0.52) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, рассчитано на основании данных измерения отношения констант скорости k_6/k_7 [12].

Комбинируя значение k_1/k_6 из опыта с двумя известными величинами k_6 , полученными при анализе имеющихся литературных данных, получаем для k_1 два рассчитанных значения: $(9.8 \pm 3.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $(7.6 \pm 3.9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значение k_1 определено со значительной погрешностью, которая связана с низкой точностью известных констант скорости основных референсных реакций (6) и (7).

В экспериментах с 2-фторэтанолом и циклогексаном определены три независимых значения

Таблица 1. Константы скорости реакций атомов фтора с хлоруксусными кислотами (CCl₃COOH, CHCl₂COOH, CH₂ClCOOH), полученные в экспериментах с рядом конкурирующих реакций; указаны пики масс-спектров, на которых регистрировались изменения концентраций веществ в ходе реакций

Реакция	Реагент конкурирующей реакции	k/k_{ref}	$k, 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Пики масс-спектров*
F + CCl ₃ COOH	CH ₃ CCl ₃	7.4 ± 1.2	5.0 ± 1.4	$m/z = 45 (\text{COOH}^+)$; $m/z = 97 (\text{CH}_3\text{CCl}_2^+)$
	C ₂ H ₅ OH	0.24 ± 0.02	3.7 ± 1.9	$m/z = 83 (\text{CHCl}_2^+)$; $m/z = 46 (\text{M}^+)$
	CH ₂ FCH ₂ OH	0.34 ± 0.04	5.1 ± 1.9	$m/z = 45 (\text{COOH}^+)$; $m/z = 64 (\text{M}^+)$
	c-C ₆ H ₁₂	0.28 ± 0.02	3.7 ± 1.1 4.6 ± 2.6	$m/z = 45 (\text{COOH}^+)$; $m/z = 84 (\text{M}^+)$
			4.3 ± 0.8	
F + CHCl ₂ COOH	CH ₂ FCH ₂ OH	0.72 ± 0.11	8.3 ± 3.7	$m/z = 84 (\text{CH}_2\text{Cl}_2^+)$; $m/z = 64 (\text{M}^+)$
	c-C ₆ H ₁₂	0.60 ± 0.12	7.9 ± 2.8 6.1 ± 3.3	$m/z = 49 (\text{CH}_2\text{Cl}^+)$; $m/z = 84 (\text{M}^+)$
	CH ₃ CCl ₃	11.9 ± 1.8	8.2 ± 2.1	$m/z = 51 (\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+)$; $m/z = 97 (\text{CH}_3\text{CCl}_2^+)$
			8.3 ± 3.9	
F + CH ₂ ClCOOH	CH ₂ FCH ₂ OH	0.99 ± 0.12	11.4 ± 5.0	$m/z = 94 (\text{M}^+)$; $m/z = 64 (\text{M}^+)$
	c-C ₆ H ₁₂	0.75 ± 0.04	9.8 ± 3.0 7.6 ± 3.9	$m/z = 94 (\text{M}^+)$; $m/z = 84 (\text{M}^+)$
			9.6 ± 3.8	

* Первый пик относится к реагенту основной реакции, второй – к реагенту конкурирующей реакции.

$k_1(293 \text{ K})$: $(11.4 \pm 5.0) \cdot 10^{-11}$, $(9.8 \pm 3.0) \cdot 10^{-11}$ и $(7.6 \pm 3.9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Минимальное значение от максимального отличается на 33%. В результате была рассчитана средняя величина, которая составила $(9.6 \pm 3.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константы скорости, полученные в опытах с 2-фторэтанолом и циклогексаном, можно представить в виде отношения 1 : 0.86 ($k_1(\text{REF} = \text{CH}_2\text{FCH}_2\text{OH})$: $k_1(\text{REF} = \text{c-C}_6\text{H}_{12})$). Значительная погрешность средней величины связана как с различием значений константы скорости конкурирующей реакции (6), так и с систематическими ошибками при определении констант скорости конкурирующих реакций (2) и (6). Последнее подтверждается тем, что ранее при исследовании реакций атомарного фтора с другими хлоруксусными кислотами в реакционных схемах с 2-фторэтанолом и циклогексаном (см. табл. 1) для констант скорости были получены отношения 1 : 0.95 и 1 : 0.73 для дихлоруксусной и трихлоруксусной кислоты соответственно. Таким образом, получен-

ные при сравнении константы скорости в реакции с участием c-C₆H₁₂ систематически меньше тех, которые получены в реакции с участием CH₂FCH₂OH.

По данным наших экспериментов можно несколькими способами провести сравнение реакционной способности атомов фтора с рядом хлоруксусных кислот: трихлоруксусной, дихлоруксусной и монохлоруксусной. В случае, когда для каждой из трех реакций в качестве конкурирующей выступала реакция (2), сравнение констант скорости реакций приводит к следующему результату: $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH})$: $k(\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH})$: $k(\text{F} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 0.34$: 0.72 : 0.99 в единицах k_2 . Или 1 : 2.1 : 2.9, если нормировать на $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH})$. Аналогичное сравнение возможно для случая, когда конкурирующей реакцией выступала реакция (6). Тогда соотношения представляются как 1 : 2.1 : 2.7 (или 0.28 : 0.60 : 0.75 в единицах k_6). Кроме того, можно провести сравнение констант скорости этих реакций, полученных при усреднении по всем полученным данным для

различных конкурирующих реакций. В этом случае $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1 : 1.9 : 2.2$ в единицах $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH})$.

Таким образом, однозначно следует, что реакционная способность кислот в ряду растет. Ранее было отмечено, что рассчитанные значения k_1 имеют значительную погрешность. Это также справедливо и для констант скорости реакций $\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH}$ и $\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH}$. Игнорируя погрешность, с которой получены экспериментальные данные, можно утверждать, что константы линейно связаны с количеством атомов водорода, содержащихся в молекулах, при переходе от трихлоруксусной кислоты к дихлоруксусной кислоте. При переходе к МХУК также происходит существенный рост константы скорости реакции, однако линейная зависимость от числа атомов водорода в молекулах искажается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые установлены кинетические закономерности реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой при комнатной температуре $T = 293 \text{ K}$. На основе имеющихся литературных данных [8, 10, 12] определена константа скорости реакции $k_1 = (9.6 \pm 3.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которая представляет собой среднее значение, полученное из сопоставления с константами скорости конкурирующих реакций (k_{ref}): атома фтора с 2-фторэтанолом и атома фтора с циклогексаном. Определены отношения констант скорости $k/k_{ref} = 0.99 \pm 0.12$ и 0.75 ± 0.04 соответственно. Проведено сравнение константы скорости реакции атомарного фтора с монохлоруксусной кислотой и с хлорзамещенными уксусными кислотами: дихлоруксусной и трихлоруксусной. Показано, что для комнатных температур они относятся как $k(\text{F} + \text{CCl}_3\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CHCl}_2\text{COOH}) : k(\text{F} + \text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 1 : 1.9 : 2.2$. Таким образом, настоящая работа является продолжением систематических исследований ФИЦ ХФ РАН, посвя-

щенных влиянию органических загрязнителей на окружающую среду в водной [13–15] и газовой [16] средах.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500060-4) и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-05-50076 (Микромир).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McDougall A.O., Long F.A.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 3. P. 429.
2. *Bowden D.J., Clegg S.L., Brimblecombe P.* // J. Atmos. Chem. 1998. V. 29. № 1. P. 85.
3. *Laniewski K., Borén H., Grimvall A.* // Chemosphere. 1999. V. 38. № 2. P. 393.
4. *Reimann S., Grob K., Frank H.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. № 7. P. 2340.
5. *Vasiliev E.S., Morozov I.I., Karpov G.V.* // Intern. J. Chem. Kinet. 2019. V. 51. № 12. P. 909.
6. *Васильев Е.С., Сыромятников А.Г., Шартава Д.К. и др.* // Хим. безопасность. 2018. Т. 2. № 1. С. 206.
7. NIST Standard Reference Database. Number 69 / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg, USA: Natl. Inst. Stand. Technol., 2018.
8. *Васильев Е.С., Морозов И.И., Хак В. и др.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 6. С. 859.
9. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. № 11. P. 3625.
10. *Pearson R.K., Cowles J.O., Hermann G.L. et al.* // IEEE J. Quantum Electron. 1973. V. 9. № 9. P. 879.
11. *Smith D.J., Setser D.W., Kim K.C. et al.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 9. P. 898.
12. *Heinemann-Fiedler P., Hoyerermann K., Rohde G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 1400.
13. *Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Роцин А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 16.
14. *Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Роцин А.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 65.
15. *Васильев Е.С., Карпов Г.В., Волков Н.Д. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 17.
16. *Васильев Е.С., Волков Н.Д., Карпов Г.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 30.

**ДИНАМИКА
ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ**

УДК 577:541.124

ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗНОГО ПРОХОЖДЕНИЯ ЧАСТИЦАМИ УЗКИХ КАНАЛОВ С ПРЕПЯТСТВИЯМИ

© 2022 г. А. Ф. Валов^{1*}, В. А. Аветисов¹

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

*E-mail: af.valov@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 08.10.2021;
после доработки 15.10.2021;
принята в печать 20.10.2021

Исследуется динамика пробных частиц, испытывающих смещенную диффузию под влиянием внешней постоянной силы, в каналах переменного сечения с непроницаемыми стенками. Показано, что в зависимости от отношения ширины канала в наиболее узкой его части к характерному размеру входной части канала и от места входа частицы в сужающийся канал возникают разные флуктуационные режимы прохождения частицей узкого канала переменного сечения, различающиеся скейлинговыми показателями флуктуаций.

Ключевые слова: диффузия, узкие каналы.

DOI: 10.31857/S0207401X22050107

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия частиц в каналах переменного сечения представляет собой широкую область исследования, которая находит свои применения в различных областях знания – физике, химии, химической физике, молекулярной и клеточной биологии [1, 2], а также в искусственных микрожидкостных системах [3, 4], задачах диффузии броуновских моторов [5] и процессах, сопровождающих сорбцию частиц краун-эфирами и каликсаренами [6]. Обычно такие каналы можно рассматривать как последовательность широких камер, соединенных узкими изогнутыми воронками. Диффундирующие частицы, в свою очередь, могут быть полимерами [7–9] или молекулами [10–12], присутствовать в малых и больших концентрациях, образуя тем самым взвесь [13–17]. Частицы могут испытывать несмещенную диффузию или быть подвержены влиянию внешних электромагнитных сил, что является типичным для задач микрореологии [10, 11, 14–18]. Среди широкого спектра биофизических приложений можно выделить задачи, связанные с прохождением узких каналов биополимерными молекулами, в частности перенос нейротрансмиттеров в синапсах [19], секвенирование ДНК в искусственных порах [20], а также процессы инъекции вирусной ДНК/РНК в клетки через узкую пору, соединяющую вирусный капсид с клеточной мембраной [21]. Множество других примеров, теоретических моделей, численных и экспе-

риментальных данных представлены в обзорах [11, 12] и недавней работе [22].

С теоретической точки зрения задача о диффузии в каналах переменного сечения слишком сложна, чтобы ее можно было решить аналитически. Однако для некоторого класса задач применяется метод Фика–Якобса [23], который заключается в эффективном сведении исходной двумерной или трехмерной задачи к одномерному уравнению диффузии с некоторым потенциалом, имитирующим пространственное изменение сечения канала. Такая аппроксимация позволяет получить представление о важных физических величинах, по большей части связанных со временем прохождения сквозь канал [24–26], хотя и исключает из рассмотрения эффекты, связанные с диффузионным движением в направлении, перпендикулярном главной оси канала.

В данной работе изучается динамика частиц в двумерном канале с непроницаемой границей, а вопросы, которые мы поднимаем, находятся вне границ применимости аппроксимации Фика–Якобса. Мы рассматриваем типичную задачу активной микрореологии с постоянной силой [27], в которой пробная частица испытывает действие постоянной силы, направленной вдоль канала. С использованием скейлинговых аргументов и численного моделирования анализируются статистические свойства траекторий частицы, диффундирующей вдоль канала. В частности, мы исследуем флуктуации частицы в самой узкой части канала в

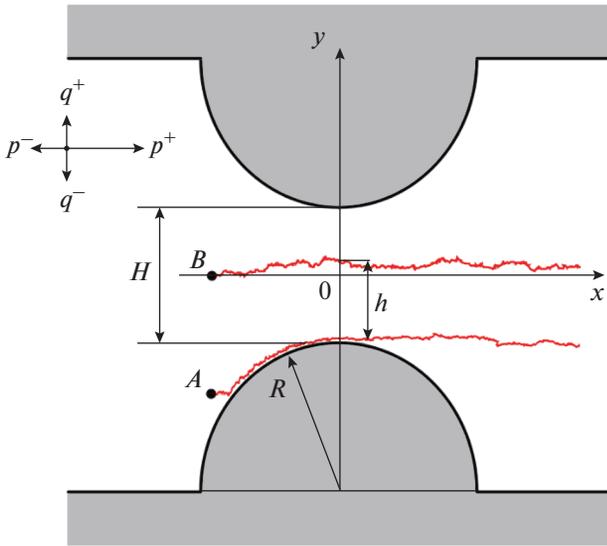


Рис. 1. Схематическое изображение канала переменного сечения, образованного двумя симметричными полукругами радиуса R , вершины которых находятся друг от друга на расстоянии H . Пробная частица начинает свое движение либо из точки A , расположенной вблизи границы полукруга, либо из точки B , расположенной на главной оси канала. Частица движется диффузно под действием внешней силы, сонаправленной с осью x , и совершает несмещенную диффузию по оси y . Параметры p и q показывают амплитуды локальных вероятностей смещений частицы и остаются неизменными во время моделирования. Кривые, которые начинаются в точках A и B , отображают некоторые реализации траекторий пробной частицы.

зависимости от его ширины и начального положения частицы.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим смещенную диффузию пробной частицы вдоль канала, сформированного двумя непроницаемыми препятствиями в виде полукругов, как показано на рис. 1. Положим, что ось x совпадает с главной осью канала, в то время как ось y перпендикулярна ему.

Предполагается, что канал заполнен несжимаемым растворителем, который выступает в роли тепловой ванны и поддерживает постоянную температуру в системе. Пробная частица размещается на некотором расстоянии L от самой узкой части канала и начинает скачкообразное движение, которое определяется вероятностями смещения вдоль осей x и y . На каждом шаге моделирования генерируются амплитуды смещения вдоль соответствующих осей следующим образом:

$$P_x(dx) \sim \exp\left\{-\frac{(dx - \mu)^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad P_y(dy) \sim \exp\left(-\frac{dy^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где σ – характерный размер шага, а μ – приведенная сила, действующая в продольном направлении.

СКЕЙЛИНГОВЫЕ СООБРАЖЕНИЯ

Внешняя сила, действующая на пробную частицу в продольном направлении, вынуждает последнюю следовать по прямой траектории настолько это возможно (траектория B на рис. 1), и изгибаться только в случае, если движение без изгиба невозможно (траектория A на рис. 1). Как следствие, частицы, начинающие свое движение в приграничной области, начинают “эффективно” взаимодействовать со стенкой, совершая свое движение в приграничном слое. В качестве иллюстрации на рис. 2 представлена двумерная плотность траекторий, которые стартуют в приграничной области полукруга (точка A) и проходят воронку, находясь преимущественно в некотором приграничном слое.

Эффективную толщину приграничного слоя можно оценить, следуя скейлинговым соображениям работ [28, 29]. В качестве вспомогательной геометрической конструкции рассмотрим аппроксимацию внешнего контура полукруга прямоугольными участками, показанную на рис. 3, и соотнесем типичные размеры приграничного слоя x_s по оси x и y_s по оси y , которые содержат большую часть траекторий. Исходя из геометрического соотношения

$$x_s = |LM| = \left(R^2 - |KM|^2\right)^{1/2}, \quad (2)$$

можно сделать вывод, что

$$x_s = \left[R^2 - (R - y_s)^2\right]^{1/2} \approx (2Ry_s)^{1/2} \text{ при } y_s \ll R. \quad (3)$$

С другой стороны, случайная траектория, которая проходит расстояние x_s вдоль оси x , согласно центральной предельной теореме локализуется в полосе шириной $y_s \sim x_s^{1/2}$.

Таким образом, сопоставляя данные выражения, мы можем оценить типичные отклонения траектории от вершины полукруга, y_s , и корреляционную длину вдоль траектории, x_s , следующим образом:

$$y_s \sim R^{1/3} \text{ и } x_s \sim R^{2/3}. \quad (4)$$

ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАЕКТОРИЙ

Статистические свойства траекторий зависят в общем случае от многих параметров: положения начальной точки, величины внешней силы, геометрии канала, температуры среды, расстояния между начальной точкой и вершиной полукруга. В данной работе нас интересует зависимость

флуктуаций Var высоты h пересечения наиболее узкой части канала (см. рис. 1) от размера R препятствия:

$$\text{Var}(h) \sim R^\gamma.$$

Для изучения скейлинговых зависимостей флуктуаций пробной частицы, направленно диффундирующей в сужающемся канале с непроницаемыми стенками, мы будем измерять параметры системы в масштабах препятствия в канале. Также положим, что расстояние L между точкой старта и самым узким местом канала равно R , а ширина H самого узкого места зависит от размера полукруга следующим образом: $H = R^\alpha$. При таком описании удобно ввести характерные размеры пучков траекторий, равные размерам флуктуаций в направлении, перпендикулярном каналу. Если начальная точка траектории находится вблизи полукруга, то характерный размер распределения траекторий по высоте над нижней границей воронки, согласно уравнению (4), есть $\delta \sim y_s \sim R^{1/3}$. Если же пробная частица стартует из середины канала, то характерный размер статистического ансамбля траекторий зависит от расстояния, которое проходит частица в горизонтальном направлении, т.е. $\delta \sim L^{1/2} = R^{1/2}$.

На рис. 4 изображены зависимости показателя γ флуктуаций высоты h пересечения траекториями наиболее узкой части канала от показателя α его ширины. На рис. 4а представлены данные для траекторий, которые находятся вблизи препятствия (см. рис. 1), а на рис. 4б – прямо на главной оси канала. Для наглядной демонстрации распределений и траекторий пробных частиц дополнительно приведен рис. 5.

Условно поведение траекторий можно разделить на три класса, которые отличаются друг от друга относительной шириной канала, H/δ .

1. Очень узкие каналы – $H/\delta \ll 1$ (области $\alpha \ll 0.3$ на рис. 4а и $\alpha \ll 0.5$ на рис. 4б). В этом случае канал является слишком узким, и траектории равномерно заполняют все свободное пространство между препятствиями (рис. 5а и б). В связи с этим показатель флуктуаций линейно растет с увеличением показателя ширины канала.

2. Каналы промежуточной толщины – $H/\delta \sim 1$ (области $0.3 < \alpha < 0.5$ на рис. 4а и $0.5 < \alpha < 0.7$ на рис. 4б). Роль начального положения оказывается существенной, а распределение имеет два пика, которые отвечают локализации траекторий на стенках канала. Если траектории начинаются вблизи стенки канала, то распределение $P(h)$ сильнее локализовано на соответствующей стенке; при этом доля траекторий, которые проходят канал вблизи противоположной стенки, является существенной. Если же частица стартует с глав-

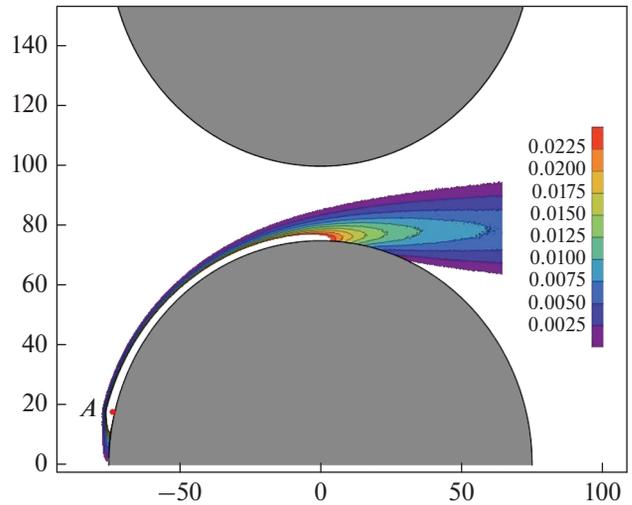


Рис. 2. Контурный график массива из 400 000 траекторий, начинающихся в точке А. Цветовая схема соответствует доле траекторий, проходящих через заданную точку. Белая область внутри распределения соответствует наибольшей концентрации траекторий.

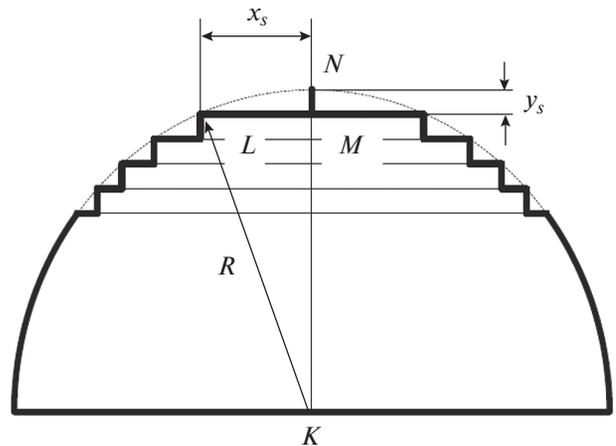


Рис. 3. Вспомогательная конструкция, демонстрирующая аппроксимацию полукруга.

ной оси канала, то траектории достаточно быстро достигают границ канала и проходят его самое узкое место преимущественно по ним. Показатели флуктуаций в этой области выше, чем соответствующие показатели для широких каналов, из-за бимодальной формы распределений (рис. 5г и д).

3. Каналы большой толщины – $H/\delta \gg 1$ (области $0.5 < \alpha$ на рис. 4а и $0.7 < \alpha$ на рис. 4б). Роль начального положения является определяющей. Траектории, начинающиеся вблизи границы (точка А на рис. 1), проходят преимущественно вдоль границы (рис. 5в) и в силу продольного дрейфа не доходят до противоположной границы, поэтому они имеют унимодальное распределение

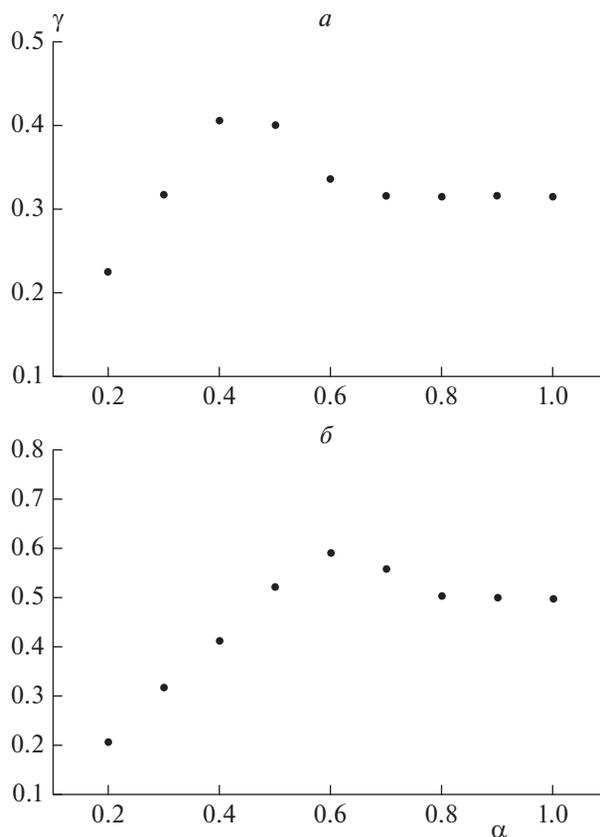


Рис. 4. Зависимость показателей γ флуктуаций высоты h пересечения траекториями наиболее узкой части канала от показателя α его ширины.

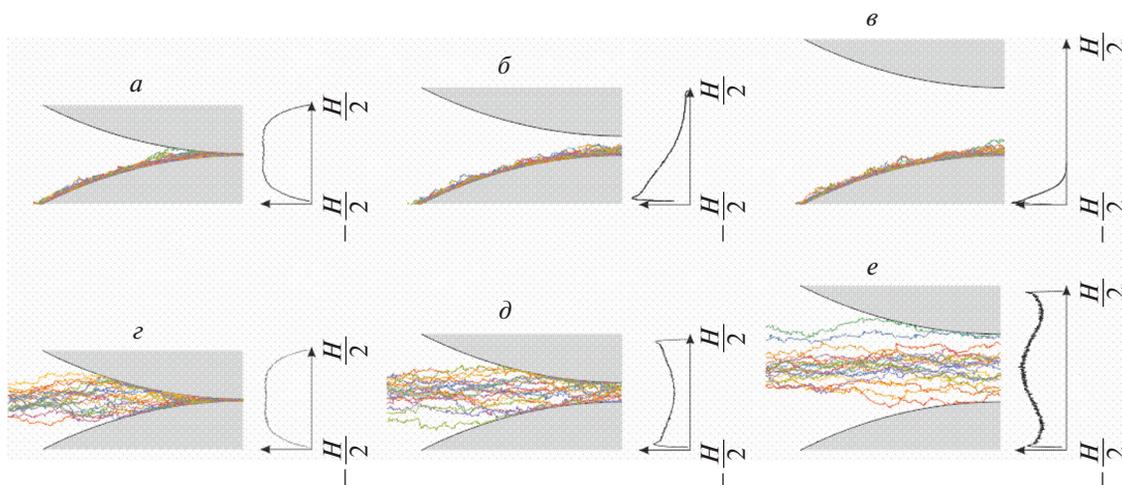


Рис. 5. Типичные реализации траекторий частиц, движущихся вдоль канала: *a, б, в* – траектории, начинающиеся в точке *A* (см. рис. 1); *з, д, e* – траектории, начинающиеся на главной оси канала (точка *B* в рис. 1). Во всех случаях начальное расстояние L от начальной точки до центра узкого места фиксируется значением $L = 500$, радиус полуокруга $R = 500$. На графиках, представленных рядом с каждой панелью, показано полученное из статистического ансамбля траекторий распределение $P(h)$ высоты h над нижней границей воронки, в которой траектория проходит самое узкое место канала.

высот вблизи соответствующей границы. Напротив, траектории, которые начинаются на главной оси канала (рис. 5e) слишком коротки, чтобы

полностью локализоваться на границах, поэтому их распределение по высоте имеет трехмодальную форму, которая с увеличением H приводится

к распределению Гаусса с центром на главной оси канала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы изучали пространственные характеристики частицы, испытывающей смещенную диффузию в канале переменного сечения, ограниченного непроницаемыми стенками. Более конкретно, мы изучали, используя скейлинговые соображения и численное моделирование, флуктуационное поведение пробных частиц в каналах с полукруговыми препятствиями, ширина которого является степенной функцией размера препятствия ($H = R^\alpha$). В результате показано, что показатель флуктуаций сильно зависит от отношения ширины канала в наиболее узкой его части к характерному размеру входа в канал, а также от места входа частицы в сужающийся канал.

Авторы благодарны С. Нечаеву и Г. Ошанину за многочисленные обсуждения и ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malgaretti P., Pagonabarraga I., Rubi J.M.* // *Front. Phys.* 2013. V. 1. P. 21.
2. *Kabachinski G., Schwartz T.U.* // *J. Cell Sci.* 2015. V. 128. № 3. P. 4223.
3. *Stone H., Stroock A., Ajdari A.* // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 2004. V. 36. № 1. P. 381.
4. *Mukhopadhyay A., Granick S.* // *Curr. Opinion Coll. & Interface Sci.* 2001. V. 6. № 5. P. 423.
5. *Иким М.И., Дехтярь М.Л., Розенбаум В.М., Бугаев А.С., Трахтенберг Л.И.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 3. С. 80.
6. *Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 1. С. 55.
7. *Palyulin V.V., Ala-Nissila T., Metzler R.* // *Soft Matter.* 2014. V. 10. P. 9016.
8. *Sakaue T.* // *Polymers.* 2016. V. 8. P. 424.
9. *Bianco V., Malgaretti P.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. № 11.
10. *Burada P.S., Schmid G., Reguera D., Rubí J.M., Hänggi P.* // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 75. P. 051111.
11. *Burada P.S., Hänggi P., Marchesoni F., Schmid G., Talkner P.* // *Chem. Phys. Chem.* 2009. V. 10. № 1. P. 45.
12. *Rubi J.M.* // *Europhys. Lett.* 2019. V. 127. № 1. P. 10001.
13. *Zilman A.* // *Biophys. J.* 2009. V. 96. № 4. P. 1235.
14. *B'enchou O., Illien P., Oshanin G., Sarracino A., Voituriel R.* // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 115. P. 220601.
15. *B'enchou O., Illien P., Oshanin G., Sarracino A., Voituriel R.* // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2018. V. 30. № 44. P. 443001.
16. *Reichhardt C.J.O., Reichhardt C.* // *Ibid.* P. 244005.
17. *Puertas A.M., Malgaretti P.* // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 149. P. 174908.
18. *Malgaretti P., Pagonabarraga I., Rubi J.* // *Ibid.* 2016. V. 144. P. 034901.
19. *Schuss Z., Singer A., Holcman D.* // *Proc. Nat. Ac. Sci.* 2007. V. 104. P. 16098.
20. *Chinappi M., Cecconi F.* // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2018. V. 30. P. 204002.
21. *Marenduzzo D., Orlandini E., Stasiak A. et al.* // *Proc. Nat. Ac. Sci.* 2009. V. 106. P. 22269.
22. *Malgaretti P., Oshanin G., Talbot J.* // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2019. V. 31. P. 270201.
23. *Zwanzig R.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 3926.
24. *Kalinay P., Percus J.K.* // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. P. 041203.
25. *Mangeat M., Guerin T., Dean D.* // *J. Stat. Mech.: Theo. and Exp.* 2017. P. 123205.
26. *Malgaretti P., Oshanin G.* // *Polymers.* 2019. V. 11. P. 251.
27. *Wilson L.G., Poon W.C.K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 10617.
28. *Nechaev S., Polovnikov K., Shlosman S., Valov A., Vladimirov A.* // *Phys. Rev. E.* 2019. V. 99. P. 012110.
29. *Valov A., Avetisov V., Nechaev S., Oshanin G.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 18414.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
С СТРУКТУРИРОВАННЫМ НА НАНОУРОВНЕ
МЕДНО-НИКЕЛЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ГРАФИТЕ
В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ**

© 2022 г. А. К. Гатин¹, М. В. Гришин^{1*}, А. С. Простнев¹, С. Ю. Сарвадий¹,
И. Г. Степанов¹, В. А. Харитонов¹, Б. Р. Шуб¹

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

*E-mail: grishin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021;

после доработки 11.11.2021;

принята в печать 22.11.2021

Исследовано влияние электрического поля на взаимодействие СО с окисленными медно-никелевыми наночастицами. Установлено, что восстановление поверхности наночастиц возможно при значениях потенциалов $\varphi \leq +5$ В, приложенных к образцу, относительно потенциала земли, а при $\varphi \geq +5$ В оно затруднено. Наиболее вероятный механизм влияния электрического поля на скорость восстановления поверхностного оксида связан с пространственной ориентацией молекул СО.

Ключевые слова: медно-никелевые наночастицы, поверхностный оксид, монооксид углерода, взаимодействие, электрическое поле, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22050041

ВВЕДЕНИЕ

Современные мировые тенденции по энергосбережению и уменьшению выбросов вредных веществ в окружающую среду выводят задачу повышения эффективности химического производства на передний план. Среди способов решения этой задачи представляют значительный интерес методы воздействия на скорость химических процессов, поскольку они позволяют повысить выход целевого продукта при минимальных изменениях в конструкции установок. Один из возможных способов стимулирования/ингибирования химических реакций состоит в использовании электрического поля. В ряде обзоров [1–5] представлены результаты исследований влияния электрического поля на химические процессы. В работе [2] предсказаны, а в работе [6] приведены результаты исследований воздействия электрического поля сканирующего туннельного микроскопа на реакцию Дильса–Альдера (Diels–Alder). Обнаружено также, что скорость реакции Хека (Heck) повышается или понижается в зависимости от направления внешнего электрического поля [7]. В работе [8] исследовано воздействие “умеренно сильных электрических полей” на селективность двух конкурирующих процессов активации неполярных связей – гидроксирования С–Н и эпоксириро-

вания С–С. Описанные выше эффекты связаны с тем, что в молекулах реагентов присутствуют заряженные фрагменты. Однако и неполярные в обычных условиях молекулы могут подвергаться воздействию достаточно сильного электрического поля, что приводит к их поляризации. Этот эффект способен оказать влияние на путь химической реакции [9]. В целом можно указать на следующие вероятные механизмы воздействия электрических полей на химическое взаимодействие:

- поляризация химической связи;
- ориентация молекулярных диполей во внешнем электрическом поле;
- эффект реорганизации электронной конфигурации молекул реагентов;
- снижение энергетического барьера реакции.

Очевидно, что электрическое поле может также возникать за счет заряжения наночастиц (см., например, [10]). Даже наночастицы с зарядом, равным по величине элементарному заряду, могут создавать вокруг себя электрические поля, оказывающие значительное влияние на скорость химических реакций [11]. В работе [12] продемонстрировано, что за счет переноса заряда от подложки нанесенные на MgO золотые наночастицы проявляют в окислении СО значительно боль-

шую активность по сравнению со стандартным платиновым катализатором. В работах [13–15] показано, что зарядение наночастиц может управлять их каталитическими свойствами.

Ранее нами исследовалось влияние электрических полей – как созданных с использованием внешних источников постоянного напряжения (внешние поля), так и обусловленных зарядением нанесенных наночастиц. В частности, обнаружено влияние электрического поля на восстановление окисленных наночастиц платины водородом [16] и окисленных наночастиц меди монооксидом углерода [17]. Кроме того, выявлена возможность управления адсорбцией водорода на наночастицах золота [18], а также каталитической активностью и, в частности, скоростью окисления СО на платиновых [19, 20] и палладиевых наночастицах [21, 22]. Таким образом, для монометаллических и простых неметаллических наночастиц убедительно продемонстрирована возможность воздействия на ход и продукты химического взаимодействия посредством электрических полей.

Цель настоящей работы – определение влияния электрического поля на скорость восстановления окисленных медно-никелевых наночастиц, нанесенных на графит. Известно [23, 24], что медно-никелевые сплавы активно используются, например, в реакциях синтеза метанола из “парового газа/синтез-газа” в качестве катализатора, т.е. активно взаимодействуют с СО.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумной установке (УСУ-4, СССР), укомплектованной сканирующим туннельным микроскопом VT STM и оже-спектрометром СМА-100 (Omicron, Германия), масс-спектрометром HAL 301 PIC (Hiden Analytical, Великобритания), газовым натекателем (Granville-Phillips серии 203, США) и вспомогательным оборудованием. Базовое давление в установке не превышало $P_0 = 2 \cdot 10^{-10}$ мбар. Условия сверхвысокого вакуума позволяют практически полностью устранить неконтролируемое воздействие на образец со стороны газовой среды во время эксперимента.

Для синтеза образцов использовали, нитраты никеля и меди (“Союзхимпром”, Россия), в качестве подложки был взят высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) производства “НТ-МДТ” (Россия). Медно-никелевое структурированное на наноуровне покрытие на поверхности ВОПГ получено методом пропитки. На свежесколотую поверхность ВОПГ последовательно наносили прекурсоры: водные растворы нитратов никеля и меди с концентрацией металла $2 \cdot 10^{-5}$ г/мл, высушивались на воздухе и отжигались при $T = 600$ К вначале в сверхвысоком вакууме, а за-

тем – в водороде при давлении $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар в течение нескольких часов. Состав газовой среды в рабочей камере установки контролировали с помощью масс-спектрометра.

Состояние поверхности единичных наночастиц и наличие на ней адсорбированных частиц на различных этапах эксперимента контролировали методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Для этого одновременно проводили топографические измерения, а также измерения зависимостей туннельного тока от напряжения на контакте системы “острие зонда микроскопа–образец” (далее – вольт-амперные зависимости, ВАХ). Известно, что форма ВАХ во многом определяется электронным строением образца [25–29]. Анализ формы кривой ВАХ позволяет детектировать единичные адсорбированные молекулы [30]. Методика сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, таким образом, оказывается уникальным инструментом, позволяющим определять электронное строение единичных наноразмерных объектов и идентифицировать адсорбаты на их поверхности. Для корректного определения химического состава поверхности результаты измерений в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) сравнивались с данными оже-спектроскопии и микроэлементного анализа.

Элементный анализ образцов осуществляли на оже-спектрометре СМА-100 (Omicron, Германия). Для микроэлементного анализа образцов использовали электронный просвечивающий микроскоп (HT7700 Hitachi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза на поверхности ВОПГ образовались как многочисленные кластеры, состоящие из сферических наночастиц диаметром порядка 4–8 нм, так и изолированные наночастицы (см. рис. 1). На этом рисунке представлено изображение участка поверхности ВОПГ, на котором находятся кластер наночастиц и изолированная наночастица (рис. 1а). Также представлен профиль изолированной наночастицы (рис. 1б). Как видно из этого рисунка, форма наночастиц близка к сферической с диаметром порядка 8 нм. Средняя степень заполнения поверхности ВОПГ наночастицами составляет 10–15%.

Спектроскопические измерения в СТМ позволили установить электронное строение наночастиц. На рис. 2 приведены: характерные ВАХ участка ВОПГ, свободного от наночастиц и не содержащего дефектов (кривая 1), и усредненная ВАХ наночастицы (кривая 2). Следует отметить, что электронное строение как поверхности ВОПГ, так и наночастиц отличается высокой степенью однородности. Как видно из рис. 2, ВАХ наноча-

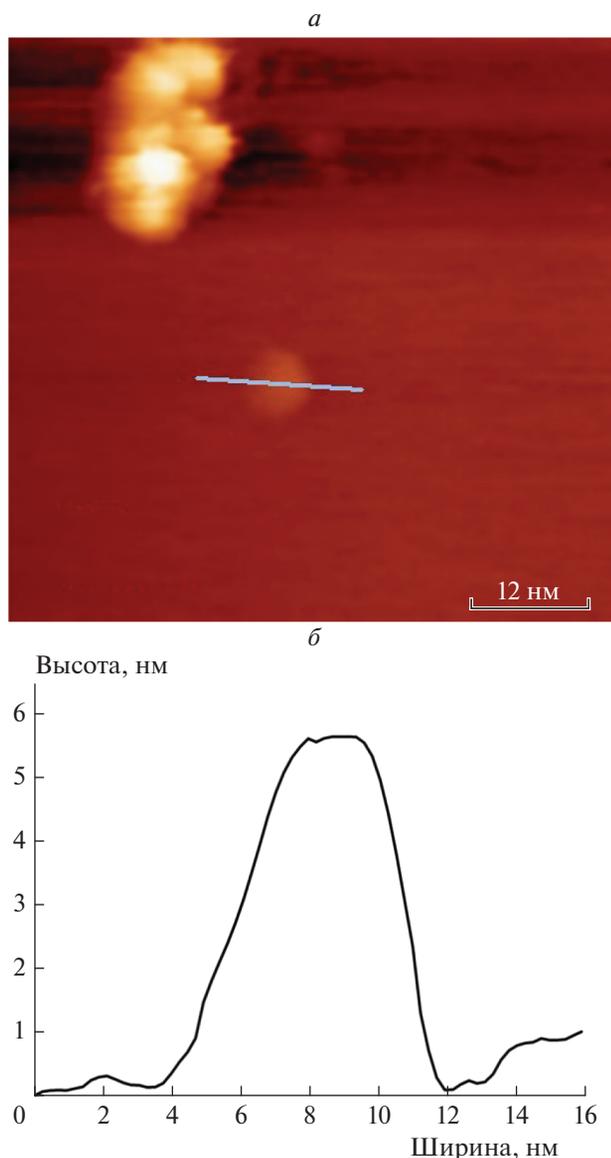


Рис. 1. Изображение участка поверхности ВОПГ, содержащего кластер из наночастиц и изолированную наночастицу (а) и профиль наночастицы (б).

стицы почти совпадает с ВАХ ВОПГ и не содержит участка нулевого тока — свидетельства существования в электронном спектре наночастиц запрещенной зоны. Таким образом, электронное строение нанесенных наночастиц соответствует электронному строению металла.

На следующем этапе эксперимента структурированное медно-никелевое покрытие окислялось кислородом ($P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар, $T = 300$ К) непосредственно в установке. На рис. 3 представлены ВАХ ВОПГ (кривая 1) и ВАХ различных наночастиц (кривые 2–4). На кривых 2–4 отчетливо виден участок нулевого тока шириной 1.2–1.6 В и выше. Это означает, что в результате воздействия

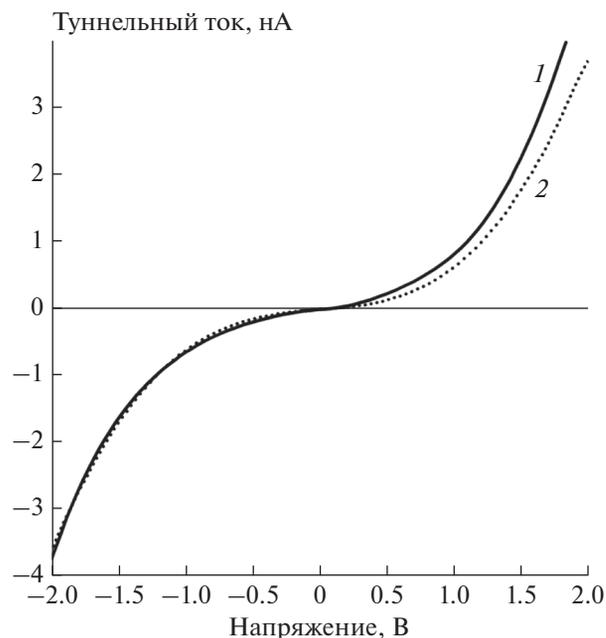


Рис. 2. ВАХ ВОПГ (кривая 1) и наночастиц (кривая 2).

O_2 на поверхности наночастиц появилась оксидная пленка, характеризующаяся запрещенной зоной шириной преимущественно (около 80% кристаллов) 1.2–1.6 эВ. На рис. 3 также хорошо видно, что после экспозиции в кислороде состояние поверхности ВОПГ не изменилось: кривая 1 на этом рисунке воспроизводит кривую 1 на рис. 2. Это означает, что благодаря взаимодействию с кислородом поверхность наночастиц окислилась, а электронное строение поверхности инертного в условиях эксперимента ВОПГ не изменилось. Данные оже-спектроскопии и микроэлементного анализа также указывают на присутствие кислорода в исследуемом образце. Доля окисленных наночастиц составила 97%.

Результаты исследования микроэлементного состава окисленной поверхности образца представлены на рис. 4. Они полностью подтверждают ранее сделанные по результатам зондовых исследований выводы о химическом составе образца и степени заполнения подложки наночастицами. Интенсивность сигнала углерода максимальна, а сигналов Cu и Ni находится практически на пределе чувствительности, что соответствует низкой степени заполнения подложки наночастицами. На кривой зависимости интенсивности также присутствует сигнал кислорода. Из этого рисунка, а также из сравнения данных сканирующей туннельной микроскопии и результатов распределения элементов по поверхности ВОПГ следует, что, вероятнее всего, наночастицы состоят из медно-никелевого сплава, покрытого оксидом. Это предположение также подкрепляется выво-

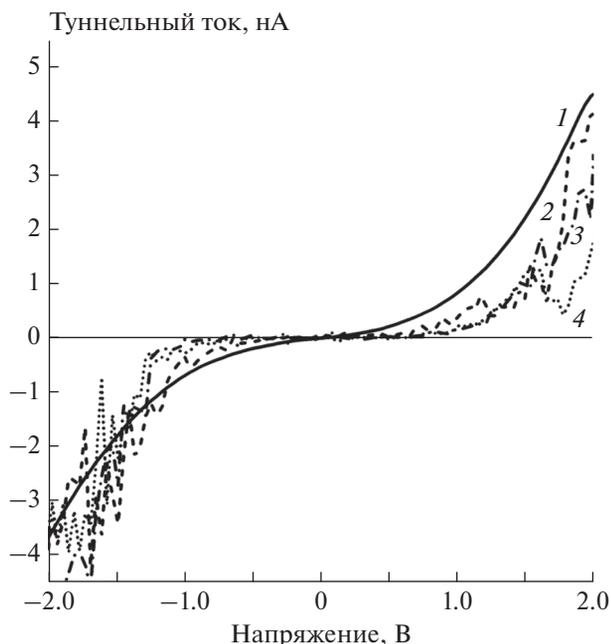


Рис. 3. ВАХ ВОПГ (кривая 1) и наночастиц (кривые 2–4).

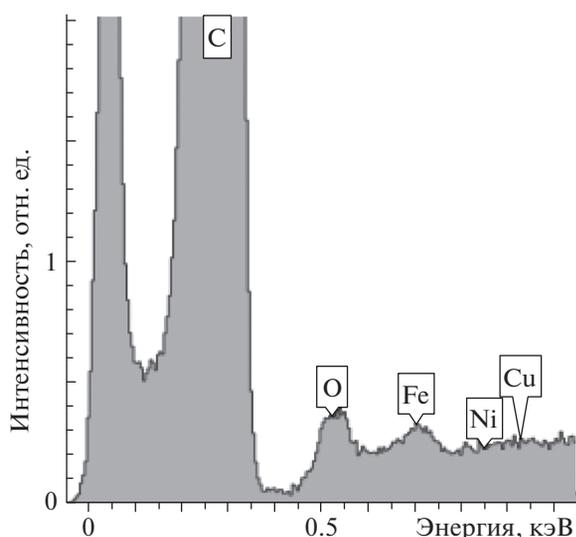


Рис. 4. Результаты микроэлементного анализа медно-никелевого покрытия, структурированного на наноразмере.

дами работы [31], в которой синтез наночастиц проводили методом, подобным использованному в настоящей работе. В результате авторы получили наночастицы с высокой степенью однородности элементного состава. Элементное строение окисленных наночастиц, состоящих из медно-никелевого сплава, также исследовали в работе [24]. В целом, выводы авторов этого исследования совпадают с данными авторов настоящей статьи в

части строения наночастиц. Присутствие железа в системе является артефактом измерений микроэлементного анализа, которые выполнялись после экспериментов по адсорбции различных газов на медно-никелевом покрытии.

Следующая фаза исследования состояла из нескольких повторяющихся циклов, включающих в себя этапы экспонирования образца в СО при различных значениях внешнего постоянного электрического поля E (которое возникло за счет приложения потенциала ϕ к образцу при заземленном зонде СТМ) и последующего окисления в кислороде (при необходимости). Давление этих газов составляло $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар, величина экспозиции – 2000 Л ($1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар · с). На рис. 5 представлены результаты измерений ВАХ ВОПГ (кривые 1) и наночастиц (кривые 2) после экспозиции в СО при различных значениях потенциалов ϕ , приложенных к образцу относительно потенциала земли: $\phi_1 = -1 \text{ В}$, $\phi_2 = +1 \text{ В}$, $\phi_3 = +5 \text{ В}$, $\phi_4 = +10 \text{ В}$.

Суммируя результаты этой части исследования, можно отметить, что при $\phi < +1 \text{ В}$ взаимодействие окисленной поверхности наночастиц с монооксидом углерода приводит к восстановлению от 80% ($\phi = 0 \text{ В}$) до 95% ($\phi = -1$ и $+1 \text{ В}$) поверхности наночастиц. Однако при $\phi \geq +5 \text{ В}$ доля восстановленных участков не превышает 28%. При этом эффективность восстановления поверхностного оксида (доля восстановленных частиц) при $\phi_3 = +5 \text{ В}$ и $\phi_4 = +10 \text{ В}$ приблизительно одинаковы. Таким образом, выявлено влияние электрического поля на эффективность восстановления оксидов на поверхности наночастиц, образующих структурированное на наноразмере медно-никелевое покрытие.

Отметим, что результаты воздействия электрического поля на гетерогенное покрытие значительно отличаются от таковых для однородных (медного или никелевого) структурированных покрытий. В указанных условиях эксперимента окисленные наночастицы Ni, сформированные на поверхности ВОПГ методом пропитки, не восстанавливаются. Скорость восстановления окисленных наночастиц Cu существенно зависит от знака потенциала: при $\phi = -1 \text{ В}$ эффективность восстановления окисленной поверхности медных наночастиц значительно выше, чем при $\phi = +1 \text{ В}$ [17]. В условиях нашего эксперимента эффект влияния электрического поля выражен несколько иначе: только при достаточно сильных полях происходит ингибирование восстановления поверхностного оксида.

Для понимания этого процесса следует учесть, что возможен электронный перенос между тремя компонентами системы: атомами никеля, атомами меди и углеродной подложкой. Перенос заряда между атомами никеля и меди определяется их электроотрицательностью: Ni – 1.91, Cu – 1.90 эВ^{-1/2} (по

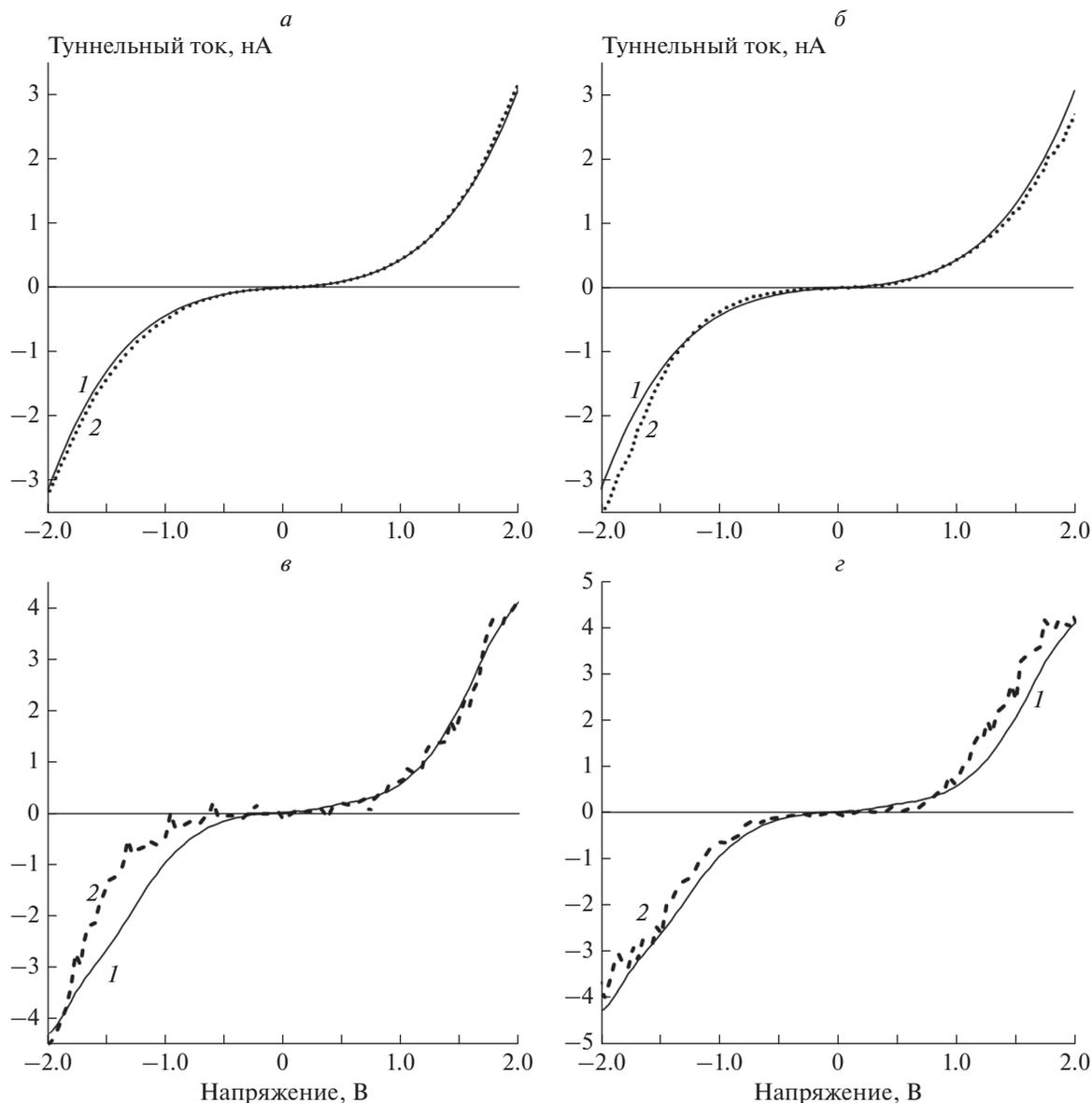


Рис. 5. ВАХ ВОПГ (кривые 1) и наночастиц (кривые 2) после экспозиции в СО при различных значениях потенциалов, приложенных к образцу φ относительно потенциала земли: а – $\varphi = -1$ В, б – $\varphi = +1$ В, в – $\varphi = +5$ В, г – $\varphi = +10$ В.

Поллингу) [32]. Таким образом, вероятен перенос электрона от атомов меди и к атомам никеля. Учитывая, что работа выхода электрона составляет для углерода 4.7 эВ [33], а для медно-никелевого сплава с равным количеством атомов обоих типов – 5 эВ [34], можно заключить, что наночастицы, нанесенные на подложку ВОПГ, получают избыточную электронную плотность. Этот вывод частично подтверждается результатами работы [35], в которой также наблюдается перенос электронной плотности от атомов меди к атомам никеля.

Таким образом, даже в отсутствии электрического потенциала заряженные отрицательно медно-никелевые наночастицы создают вокруг себя

такое электрическое поле, которое может ориентировать диполь (молекулу СО) положительным зарядом (атомом углерода) к наночастице. Согласно данным работ [35] и [18] именно этот эффект при восстановлении поверхностного оксида является определяющим. Для подавления этого поля необходимо приложить к образцу значительный потенциал ($\varphi \geq +5$ В), что приводит к ориентации молекул СО “отрицательным зарядом” (атомом кислорода) к наночастице. Оценка возможности ориентации молекулы СО в электрическом поле в условиях нашего эксперимента приведена в работе [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментов установлено, что при одновременном нанесении на поверхность ВОПГ водных растворов нитратов меди и никеля с последующим прогревом в вакууме на подложке образуются медно-никелевые наночастицы диаметром 4–8 нм. Выявлено влияние электрического поля на восстановление монооксидом углерода поверхностного оксида медно-никелевых наночастиц: при значениях потенциалов $\varphi < +5$ В, приложенных к образцу, относительно потенциала земли происходит восстановление поверхности наночастиц, при $\varphi \geq +5$ В эффективность реакции сильно падает. Полученные данные резко отличаются от результатов взаимодействия СО с окисленными наночастицами меди и никеля в присутствии электрического поля. Предложен вероятный механизм этого влияния, связанный с переориентированием молекулы СО в электрическом поле вблизи поверхности наночастиц.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 20-03-00419.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaik S., Danovich D., Joy J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 12551.
2. *Meir R., Chen H., Lai W. et al.* // ChemPhysChem. 2010. V. 11. № 1. P. 301.
3. *Ciampi S., Darwish N., Aitken H. M. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. Issue 14. P. 5146.
4. *Shaik S., Ramanan R., Danovich D. et al.* // Ibid. P. 5125.
5. *Stuyver T., Danovich D., Joy J. et al.* // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2020. V. 10. Issue 2. P. e1438.
6. *Aragonès A.C., Haworth N.L., Darwish N. et al.* // Nature. 2016. V. 531. P. 88.
7. *Martín L., Molins E., Vallribera A.* // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 10208.
8. *Shaik S., de Visser S.P., Kumar D.* // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 11746.
9. *Rincón L., Mora J.R., Torres F.J. et al.* // Chem. Phys. 2016. V. 477. P. 1.
10. *McEntee M., Stevanovic A., Tang W. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 1972.
11. *Peineke C., Davoodi P., Seipenbusch M. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. P. 8628.
12. *Hakkinen H., Abbet W., Sanchez A. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2003. V. 42. P. 1297.
13. *Yoon B., Häkkinen H., Landman U. et al.* // Science. 2005. V. 307. P. 403.
14. *Pacchioni G., Giordano L., Baistrocchi M.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 226104.
15. *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др.* // Рос. Нанотехнол. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
16. *Балашов Е.М., Гатин А.К., Гришин М.В. и др.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 3. С. 91.
17. *Sarvadii S.Y., Gatin A.K., Kharitonov V.A. et al.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 279.
18. *Sarvadiy S.Y., Gatin A.K., Grishin M.V. et al.* // Gold Bull. 2019. V. 52. P. 61.
19. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 29.
20. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
21. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10.
22. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 3.
23. *Zhao F., Gong M., Zhang Y. et al.* // J. Porous Mater. 2016. V. 23. P. 733.
24. *Zegkinoglou I., Pielsticker L., Han Z.-K. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. Issue 13. P. 8421.
25. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces / Eds. Guntherodt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
26. *Binnig G., Rohrer H., Berber C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. Issue 2. P. 178.
27. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning probe microscopy. Berlin: Springer, 2004.
28. *Hamers R.J., Wang Y.J.* // Chem. Rev. 1996. V. 96. Issue 4. P. 1261.
29. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. Issue 18. P. 1972.
30. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др.* // Рос. Нанотехнол. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 15.
31. *Apaydin R.O., Ebin B., Gurmen S.* // AIP Conf. Proc. 2013. V. 1569. P. 57.
32. *Хьюи Дж.* // Неорганическая химия. Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
33. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
34. *Huang X.C., Lu H., He H.B. et al.* // Philos. Mag. 2015. V. 95. Issue 34. P. 3896.
35. *Kitla A., Safonova O.V., Föttinger K.* // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 517.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И СЛЕЖЕНИЯ
ЗА ДВИЖУЩИМИСЯ ОБЪЕКТАМИ В АТМОСФЕРЕ

© 2022 г. И. Л. Фуфурин^{1*}, И. Б. Винтайкин¹, А. Л. Назолин¹, Д. Р. Анфимов¹,
Ил. С. Голяк¹, С. И. Светличный², М. С. Дроздов², Иг. С. Голяк¹,
А. В. Щербакова¹, А. Н. Морозов¹

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: igfil@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022;

после доработки 18.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

Прогресс в области разработки инфракрасных лазерных диодов, фотоприемных элементов матриц видимого и инфракрасного (ИК) диапазонов, а также лидарных систем позволяет применять методы оптической локации для обнаружения и сопровождения движущихся объектов в атмосфере. В первую очередь, речь идет о беспилотных летательных аппаратах (БПЛА), которые находят широкое применение во многих областях человеческой деятельности. В настоящей работе описана экспериментальная установка, позволяющая на расстоянии более 1 км обнаружить в атмосфере движущийся объект, определить расстояние до него и в автоматическом режиме осуществить его сопровождение. Установка состоит из матричного фотоприемника видимого и ИК-диапазонов, источника активной подсветки в виде лазерного диода ИК-диапазона, излучающего на длине волны $\lambda = 808$ нм с выходной мощностью 30 Вт, и инфракрасного лидарного модуля с энергией в импульсе до 15 мДж, излучающего на длине волны $\lambda = 1540$ нм. Показано, что совокупность пассивных и активных оптических методов позволяет обнаружить в атмосфере движущиеся объекты, например аэрозольные облака или БПЛА. Для автоматического обнаружения движущихся объектов различных типов в процессе обработки изображений в видимом и ИК-диапазонах используются методы глубокого обучения (сверточные нейронные сети). С помощью описанной установки на нескольких трассах протяженностью до 1 км включительно проведены оценки линейных размеров беспилотных летательных аппаратов.

Ключевые слова: оптическая локация, детектирование, беспилотный летательный аппарат, лидар, глубокое обучение, мониторинг атмосферы.

DOI: 10.31857/S0207401X2205003X

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются методы дистанционного зондирования поверхности Земли [1], облаков [2], а также различных объектов [3, 4] и возмущений [5, 6] в открытой атмосфере. Особенно актуальна проблема обнаружения беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), их идентификации и автоматического слежения за ними. В последние несколько лет были рассмотрены возможности использования дистанционной локации движущихся объектов акустическими и оптическими методами, а также с помощью радаров [7]. Проведена классификация объектов по типу, размеру и техническим характеристикам и проанализированы методы их обнаружения на основе анализа радиочастотного и видеосигналов [8–10]. С целью обнаружения современных ми-

ниатюрных аппаратов типа ZALA 421-08, DJI Phantom 2 и им подобных исследованы также ограничения применимости радиолокационных систем [9, 10]. Показано, что эффективным подходом для обнаружения и идентификации подобных БПЛА служит использование методов оптической локации, в том числе совместно с датчиками, принцип действия которых основан на анализе радиочастотного спектра и акустических волн. Метод радиолокации предполагает наличие мертвой зоны на расстояниях 250–700 м от локатора, когда необходимо также применение оптических методов [11].

Для обнаружения объектов по ИК-изображению существует два подхода. В первом подходе идентификация осуществляется по собственному излучению объекта в диапазоне длин

волн 7–14 мкм [12]. При этом чувствительность современных тепловизоров по яркостной температуре должна быть около 0.05 К. Их следует также оснащать трансфокаторами с кратностью объектива не менее $10\times$ – $20\times$. С целью обнаружения и идентификации объекта, топографирования местности и последующего выделения движущихся объектов следует применять второй подход, в котором используется активная инфракрасная лазерная подсветка, например, ИК-лазером с длиной волны $\lambda = 903$ или 1560 нм [13].

Обнаружение БПЛА на расстоянии до 2 км стало возможным благодаря использованию лазера с $\lambda = 1560$ нм, длительностью импульсов 1 нс, частотой повторения 1 МГц и мощностью в импульсе 700 кВт. Угловое поле луча лазера составляет $0.5^\circ \times 0.5^\circ$. При этом система комплектуется матричным фотоприемником (150×20 пикселей) и оптической системой, где поле зрения матричного фотоприемника соответствует угловому полю луча лазера. Фиксируется отраженный сигнал от летательного аппарата. Подобные системы могут оснащаться лазерным дальномером. В литературе также описывается возможность обнаружения БПЛА с помощью тепловизоров по излучению теплого воздуха, выделяемого двигателем или аккумуляторной батареей, нагреваемых в процессе работы [14].

Визуализация сигналов лидара проводится с использованием методов 3D-топографирования, например OctoMap [15]. Существует целый класс методов динамического анализа фона и выделения подвижных малозаметных объектов [16]. Так, для анализа изображений и 3D-картин (типа гиперкуб) применяют методы теории графов и нейронные сети [17]. С 2012 года в области глубокого обучения были разработаны нейронные сети, которые могут обнаруживать объекты в режиме реального времени с точностью более 90%. Наиболее популярными моделями нейронных сетей, применяемых для решения поставленной задачи, являются: Faster R-CNN (Convolution Neural Network) [18], YOLO (You Only Look Once) [19], SSD (Single Shot Detector) [20]. Каждая модель зависит от базового классификатора, влияющего на ее качество [21, 22].

Современные модели YOLO и SSD основаны на распознавании по одному полученному кадру с точностью детектирования 63 пикселя при 45 Гц развертки и 72 пикселя при 58 fps (frame per second) соответственно. В моделях, построенных на основе модели Faster R-CNN, процесс детектирования происходит в два этапа. На первом этапе проводится поиск областей матрицы с предположительными объектами. На втором этапе применяется модель Faster R-CNN, которая проводит поиск в областях, найденных на первом этапе. Недостатком данного подхода является независимое друг от друга обучение сетей. Модели YOLO и

SSD решают проблему обнаружения как задачу регрессии. Высокая скорость работы данных моделей позволяет применять их в режиме реального времени для детектирования движущихся объектов.

В мировой практике помимо визуальных каналов обнаружения и слежения за подвижными объектами применяются спектральные методы исследования химического состава материала БПЛА. Для разделения на компоненты биологической и небиологической природы могут использоваться совмещенные ИК- и УФ-каналы как, например, во флуоресцентно-аэрозольном лидаре Фаран-М1 [23], в котором совмещены лазеры с $\lambda = 266$ и 1034 нм. Применение лазеров, перестраиваемых в широком спектральном диапазоне [24], позволяет генерировать излучение пиковой мощностью до 0.5 Вт, покрывая диапазон перестройки в 1000 см^{-1} с шагом 1 см^{-1} за время, не превышающее 1 с. Показана возможность обнаружения и идентификации конкретных типов химических соединений по диффузно рассеянному излучению [25]. Соотношение Крамерса–Кронига позволяет выполнять преобразования оптических характеристик, повышая тем самым селективность спектрального анализа. В 1953 г. Робинсон и Прайс были одними из первых, кто продемонстрировал, как можно получить спектры поглощения вещества путем численного преобразования спектров рассеянного света [26]. В работе [27] описаны численные методы и установка для идентификации веществ по рассеянному излучению, в том числе от одиночных капель вещества. В монографии [28] приведен обзор существующих лазерных методов анализа химических соединений. С помощью квантово-каскадного лазера (ККЛ) с перестройкой в среднем ИК-диапазоне и мощностью излучения 100 мВт/см^2 путем построения гиперспектральных изображений удается обнаруживать следовые количества веществ до 10 мкг/см^2 на расстоянии до 20 м [29]. В работе [30] показана также возможность создания лидаров на базе ККЛ инфракрасного диапазона для дистанционного обнаружения веществ на поверхностях.

Детектирование БПЛА принципиально может быть осуществлено и по анализу воздушного слоя вблизи него. Для этой цели используются методы мониторинга химического состава воздуха в пилотируемых космических аппаратах [31, 32] и анализ открытой атмосферы методами инфракрасной фурье-спектроскопии [33, 34].

Отдельным направлением является применение методов машинного и глубокого обучения для решения задач спектрального анализа. В работах [35, 36] описаны результаты применения машинного обучения и нейронных сетей для обнаружения (путем лазерной ИК-спектроскопии) как чистых веществ, так и компонент в газовых смесях, а так-

Таблица 1. Технические характеристики лазерного дальномера

Наименование параметра, единица измерения	Значение
Длина волны, нм	1540 ± 0.5
Энергия излучения, мДж	не менее 15
Длительность импульсов, нс	20 ± 5
Частота следования импульсов, Гц	не более 10
Расходимость излучения, мрад	не более 1
Диаметр выходного излучения, мм	не более 25
Максимальная дистанция, км	20 (при МДВ в 20 км)
Точность измерения дистанции, м	1.5
Режим работы	циклический
Диаметр приемного объектива, мм	75
Вес, кг	не более 2.4

Примечание: МДВ – максимальная дальность видимости.

же идентификации и классификации микроорганизмов различных типов.

Ранее нами была показана возможность автоматического обнаружения движущихся объектов в открытой атмосфере в условиях температурного контраста порядка 0.4°С [37]. Обнаружение проводилось в видимом и ИК-диапазонах спектра. Для распознавания использовалась сверточная нейронная сеть YOLOv4. В данной статье рассмотрены возможности применения матричных фотоприемников видимого и ИК-диапазонов, тепловизоров и лазерных дальномеров для обнаружения и сопровождения подвижных объектов. Анализ данных также проводится многослойными сверточными нейронными сетями YOLOv4.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД

Экспериментальный стенд предназначен для дистанционной локализации и сопровождения подвижных объектов, в том числе БПЛА с применением оптических методов в различных диапазонах спектра. Стенд включает следующее оборудование:

1) видеокамеру видимого и ближнего ИК-диапазонов, оснащенную трансфокатором с кратностью не менее 20×;

2) инфракрасный лазер подсветки с $\lambda = 808$ нм и выходной оптической мощностью порядка 30 Вт;

3) лазерный дальномер на длинах волн 1540–1570 нм с длительностью импульса не более 25 нс, расходимостью излучения не более 1 мрад и энергией излучения не менее 15 мДж;

4) тепловизор с порогом чувствительности не менее 60 мК при развертке 30 Гц в спектральном диапазоне 8–13 мкм.

Внешний вид экспериментального макета изображен на рис. 1, на котором ИК-лазер не показан. Все компоненты стенда смонтированы на

единой алюминиевой сэндвич-панели, обладающей высокой жесткостью на изгиб при малом весе. Полотно панели состоит из двух алюминиевых металлических листов, между которыми находится сотовый сердечник, также выполненный из алюминия.

В качестве лазерного дальномера используется модуль НТЕВ.461321.008 производства ООО “Квантовая оптика” (Санкт-Петербург, Россия), состоящий из лазерного твердотельного излучателя с $\lambda = 1540$ нм, приемного канала дальномера на той же длине волны приема, и источника питания и управления, содержащего в своем составе блок конденсаторов. В табл. 1 приведены основные технические характеристики лазерного дальномера.

Твердотельный лазерный излучатель выполнен в отдельном герметичном корпусе и представляет собой лазер с полупроводниковой накачкой. Излучатель имеет плоский оптический резонатор, модуляция добротности осуществляется пассивным лазерным затвором на основе кристалла $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$. Для накачки активного элемента применяется матрица лазерных диодов, излучающих на длине волны 808 нм. Преобразование излучения Nd-лазера в излучение с $\lambda = 1540$ нм осуществляется параметрическим генератором света на основе кристалла КТР (титанил-фосфат калия).

В качестве регистрирующего модуля видимого и инфракрасного излучения используется видеокамера машинного зрения DFK 39GX265-Z20, оснащенная трансфокатором с кратностью не менее 20×. Характеристики сенсора Sony IMX265LQR из состава камеры DFK 39GX265-Z20 представлены в табл. 2. На рис. 2 приведена спектральная характеристика для трех каналов (красный (3), зеленый (2) и синий (1) матрицы сенсора Sony IMX-265LQR. Видно, что чувствительность сенсора

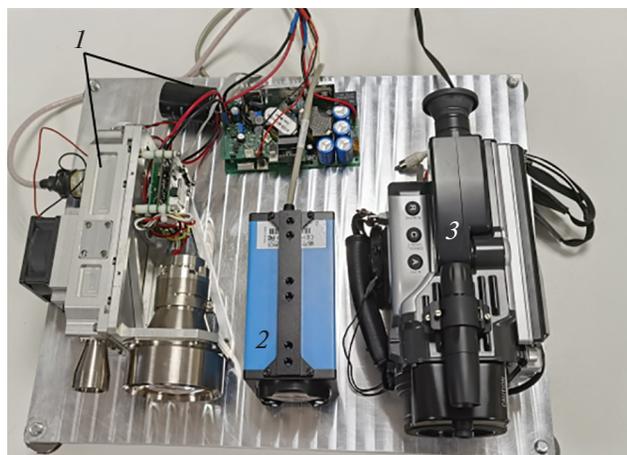


Рис. 1. Внешний вид экспериментального стенда: 1 – лазерный дальномерный модуль НТЕВ.461321.008, 2 – видеочамера видимого и ближнего ИК-диапазонов DFK 39GX265-Z20, 3 – Тепловизор NEC 2640.

позволяет одновременно работать как в видимой, так и в инфракрасной областях спектра.

На рис. 3 изображен внешний вид БПЛА, который использован в эксперименте, а в табл. 3 представлены его характеристики. Описанный экспериментальный стенд может регистрировать двумерные изображения объекта в видимом и ИК-диапазонах и определять расстояние до объекта. Это позволяет, используя методы машинного и глубокого обучения, проводить автоматическую локацию подвижных объектов с возможностью сопровождения последних в автоматическом режиме, а также определять линейные размеры подвижного объекта.

3. РЕГИСТРАЦИЯ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Измерения выполнялись в районе поселка Красково Московской области на открытой местности, где был выбран достаточно ровный участок длиной в 1.5 км. Измерения проводились на расстояниях от 200 до 1000 м с шагом в 200 м. При этом БПЛА в заданных точках поднимался на высоту 5–10 м. С помощью камеры, работающей в видимом и ИК-диапазонах, нейронная сеть с частотой распознавания кадров в 10–20 Гц, обнаруживала объект, после чего экспериментальный стенд наводился на этот объект. Далее с помощью ИК-лидара проводилось измерение расстояния до объекта. В ночное время область предполагаемого расположения объекта дополнительно подсвечивалась с помощью ИК-лазера.

Метод анализа двумерных изображений

При анализе данных видеочамеры использовалась одноступенчатая сверточная нейронная сеть YOLOv4 [38]. Ее основной особенностью является более точное распознавание объектов при более высокой скорости обработки кадров по сравнению с другими нейронными сетями как для данной архитектуры, так и для других архитектур [37].

Архитектура модели YOLO использует сетку предопределенных окон. Для того чтобы один и тот же объект не обнаруживался несколько раз, используется коэффициент перекрытия окон. Эта архитектура работает в широком диапазоне и устойчива к помехам. Например, модель можно обучить на фотографиях, и она будет хорошо работать с нарисованными от руки изображениями. Отличительной

Таблица 2. Характеристики сенсора Sony IMX265LQR

Наименование параметра, единица измерения	Значение
Динамический диапазон, бит	12
Разрешение, пикселей	2048 × 1536
Частота, кадр/с	36
Формат видео	8-Bit Bayer (RG), 12-Bit Bayer Packed (RG), 16-Bit Bayer (RG), YUV 4:2:2, YUV 4:1:1, RGB24

Таблица 3. Характеристики БПЛА DJI Phantom 2

Наименование параметра, единица измерения	Значение
Размеры (Д × Ш × В), мм	290 × 290 × 180
Вес, кг	1
Максимальная скорость полета, м/с	15
Дальность управления по радиоканалу, м	1000

особенностью конкретно YOLOv4 является ее способность обучаться на одном графическом ядре с использованием методов “Bag-of-Specials” [38] и “Bag-of-Freebies” [39], которые значительно повышают точность распознавания. На рис. 4 представлена общая модель нейронной сети распознавания объектов по изображениям, слои которой отвечают за следующие четыре этапа:

- основная сеть — выделение основных признаков на изображении;
- бутылочное горлышко — сбор признаков в так называемые карты признаков;
- полносвязный слой — этап предсказания с выделением той области, где расположен объект;
- разреженный слой — классификация областей распознавания.

Описание набора данных для обучения нейросети

Набор данных состоял из 6200 разнообразных изображений беспилотных объектов различного размера и типа на произвольных фоновых подложках. Обучающая и подтверждающая выборки были получены на основе картинок и видеозаписей из открытых источников и состояли из 3000 и 600 изображений соответственно. В процессе обучения нейронной сети объем данных искусственно увеличивался с помощью ряда методов, таких как вырезание и смешивание, мозаичность, увеличение/сжатие изображений, зашумление и повороты.

Тестовая выборка состояла из 2600 изображений и была заимствована из работы [40]. Обучение проводилось в среде облачных вычислений “Google Colab” на видеокарте Nvidia Tesla P100 с памятью в 16 ГБ. Тестирование обученной нейронной сети проводилось на видеокарте Nvidia GeForce 1650 с памятью в 4 ГБ и 896-ю ядрами CUDA.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение расстояния и размеров объектов с помощью ИК-лидара

Частота получения осциллограмм составляет 10 Гц. Характерный вид таких осциллограмм представлен на рис. 5. Видно, что для расстояния в 800 м отклик ограничивается сверху динамическим диапазоном приемной системы, что указывает на возможность применения ИК-лидара для обнаружения БПЛА на значительно больших расстояниях.

Для расстояния в 1017 м наблюдался сигнал, соответствующий границе динамического диапазона. Это не позволило получить устойчивый сигнал вне режима насыщения усилителя. Частота оцифровки осциллограмм равна 500 МГц, длина импульса — 20 нс. Пространственное разрешение

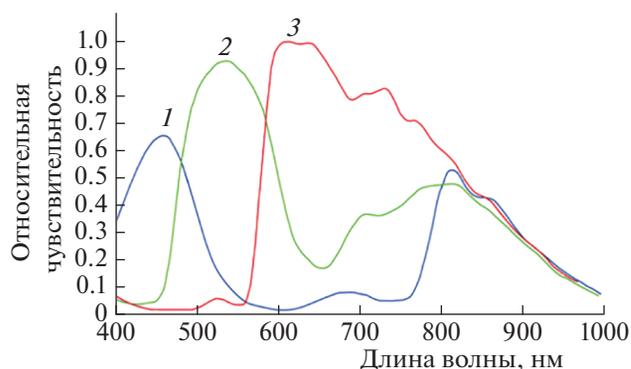


Рис. 2. Спектральная чувствительность матричного фотоприемника Sony IMX265LQR для трех каналов RGB.



Рис. 3. Внешний вид БПЛА DJI Phantom 2.

по глубине ИК-лидара составляет ~ 10 м, что не дает локализовать положение БПЛА по глубине. Однако описанная методика позволяет локализовать облако плотного аэрозоля в открытой атмосфере, а также исследовать его пространственную структуру в трех измерениях.

С учетом измеренного расстояния определялся угловой размер БПЛА в пикселях, который затем пересчитывался в линейный размер объекта. На рис. 6 представлены результаты определения характерного размера объекта на основе анализа видеоряда и оценки расстояния длины трассы. Зная длину трассы, угловое поле зрения одного пикселя матричного фотоприемника, а также число пикселей, которое занимает объект одновременно в двух измерениях, можно оценить размер подвижного объекта и его скорость. Здесь приведена коробчатая диаграмма оценки размеров подвижного объекта.

Наблюдаемый размер БПЛА, используемого в эксперименте, составляет от 0.29 до 0.41 м в зависимости от ориентации. Для полученных оценок максимальное значение полуширины доверительного интервала для доверительной вероятности в

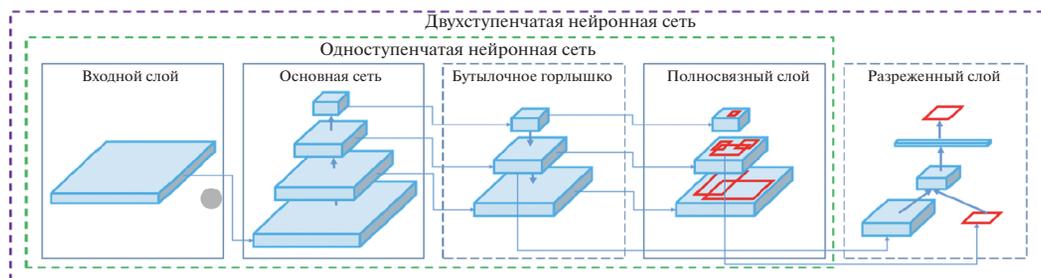


Рис. 4. Архитектура нейронной сети.

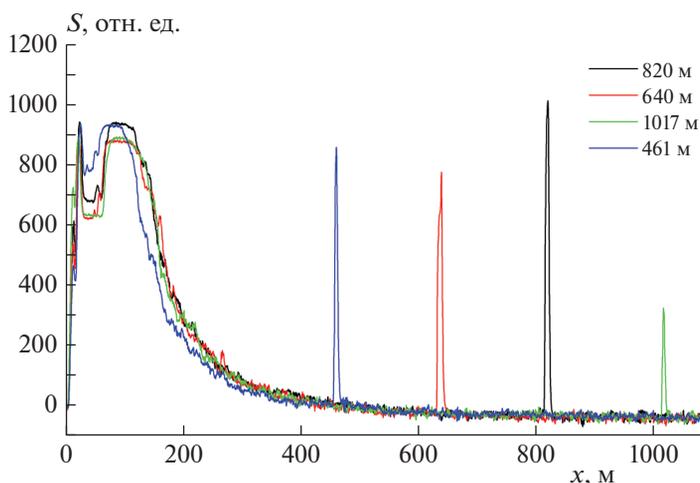


Рис. 5. Осциллограммы зарегистрированного отраженного от БПЛА сигнала, полученные с помощью ИК-лидара.

95% составляет 0.07 м, что не превышает 20% от истинного размера объекта.

Результаты обучения и использования нейронной сети

Общее количество эпох обучения сверточной нейронной сети составляло 8700. Каждые 500 эпох на подтверждающей выборке рассчитывалась средняя точность. В качестве конечного набора весов для нейронной сети использовался набор с наивысшим значением средней точности (98%) на подтверждающей выборке.

Обучение проводилось на кадре размером 416×416 (линейный размер приводится в пикселях (пк)). Тестирование проводилось на трех различных размерах кадра: 320×320 , 416×416 и 608×608 пк. Из табл. 4 видно, что наибольшая точность достигается на тестовой выборке кадров размером 416×416 пк, что в принципе является закономерным результатом. Наименьшая точность обеспечивается при размере кадра 608×608 пк, но при этом на большем размере кадра точность распознавания мелких объектов повышается. Таким образом, в зависимости от размера объекта и от

расстояния до него имеет смысл адаптировать размер кадра в большую сторону по сравнению с размером кадра для обучения. В качестве метрики применялась степень пересечения между двумя ограничивающими рамками IOU (Intersection-over-Union) [41] с порогом отсечки 0.5 (см. рис. 7).

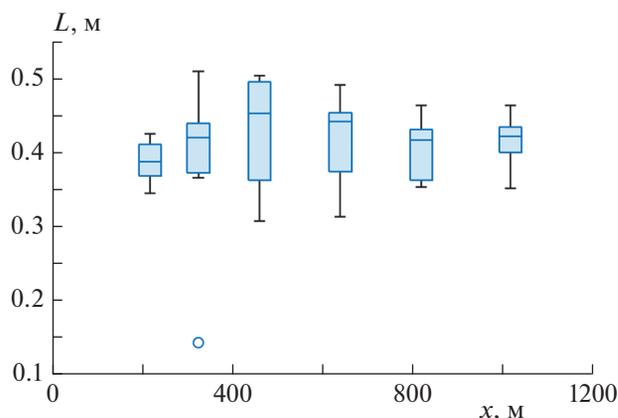


Рис. 6. Оценка размера БПЛА на протяженностях трассы контроля.

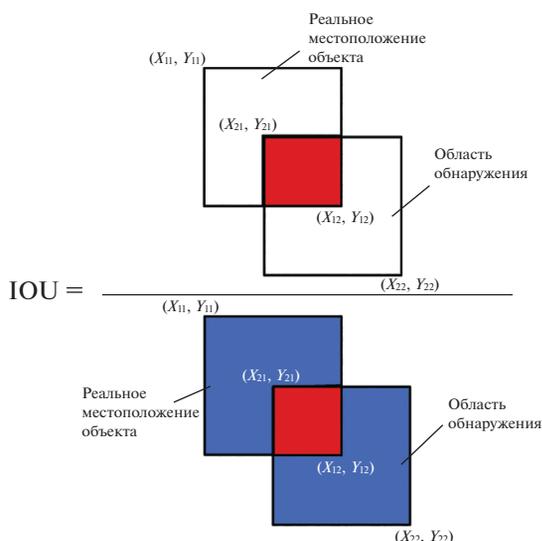


Рис. 7. Расчетная диаграмма IOU.

В табл. 4 представлены результаты истинно положительных (TP), ложноположительных (FP) и ложноотрицательных (FN) срабатываний на различных размерах кадра. Средняя точность может быть рассчитана с помощью зависимости точности от полноты – площади под кривой. Точность P , чувствительность R и средневзвешенное значение точности (чувствительности) F_1 могут быть получены следующим образом:

$$P = \frac{TP}{TP + FP}, \quad (1)$$

Таблица 4. Результаты срабатываний для различных размеров кадра

Срабатывание	Размер кадра, пиксели		
	320 × 320	416 × 416	608 × 608
Истинно положительные	2053	2140	1875
Ложноположительные	217	186	451
Ложноотрицательные	810	723	988

Таблица 5. Результаты параметров распознавания на тестовой выборке для различных размеров кадра

Параметр	Размер кадра, пиксели		
	320 × 320	416 × 416	608 × 608
Частота, кадр/с	27	20	10
Средняя точность	0.79	0.84	0.74
Точность	0.9	0.92	0.81
Полнота	0.72	0.75	0.65
F_1	0.8	0.82	0.72

Примечание: F_1 – среднее гармоническое точности и полноты.

$$R = \frac{TP}{TP + FN}, \quad (2)$$

$$F_1 = 2 \frac{PR}{P + R}. \quad (3)$$

В табл. 5 приведены рассчитанные характеристики для различных размеров кадра. Из полученных результатов видно, что оптимальным размером кадра для распознавания в реальном времени является 416 × 416 или 320 × 320 пк, но при последующем увеличении до 608 × 608 пк для маленьких объектов или для объектов, находящихся на значительном расстоянии.

В серии полевых экспериментов проведено распознавание БПЛА для трассы протяженностью 1 км с фокальным расстоянием объектива матричного фотоприемника в 114.5 мм и для трассы протяженностью 500 м с фокальным расстоянием в 25 и 114.5 мм. Результаты представлены на рис. 8–10. Размер кадра составлял 608 × 608 пк. На рис. 8 приведен пример успешного распознавания БПЛА нейросетью в условиях визуально похожих мешающих объектов (птиц). Путем оптимизации порога отсечки показано, что использование одного фокального расстояния в 114.5 мм позволяет достичь наилучшего распознавания для всех длин трасс. Результаты распознавания в ночное время на расстоянии 500 м представлены на рис. 11 и 12. Так, на рис. 11 распознавание происходит на фоне неба, а на рис. 12 – на фоне деревьев. В ночное время объект подсвечивается ИК-лазером.



Рис. 8. Распознавание беспилотного объекта на расстоянии в 1000 м с фокальным расстоянием объектива 114.5 мм.



Рис. 9. Распознавание беспилотного объекта на расстоянии в 500 м с фокальным расстоянием объектива 114.5 мм.



Рис. 10. Распознавание беспилотного объекта на расстоянии в 500 м с фокальным расстоянием 25 мм.



Рис. 11. Распознавание беспилотного объекта на расстоянии 500 м с фокальным расстоянием 114.5 мм в ИК-диапазоне на фоне неба в дождливую погоду.



Рис. 12. Распознавание беспилотного объекта на расстоянии 500 м с фокальным расстоянием 114.5 мм в ИК-диапазоне на фоне деревьев в дождливую погоду.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью экспериментальной установки, описанной в настоящей работе, проведено успешное обнаружение беспилотного летающего объекта на расстояниях 200, 400, 600, 800 и 1000 м. Обнаружение проводилось как пассивным (днем без подсветки), так и активным методом (ночью с

подсветкой ИК-лазером на длине волны 808 нм с пиковой мощностью 30 Вт). В качестве математического метода для обнаружения БПЛА использовалась сверточная нейронная сеть YOLOv4, точность распознавания которой на тестовых выборках, полученных из открытых источников, составляет 84% при скорости обработки 20 кадр/с. Оказалось, что нейронная сеть, обученная на двумерных изображениях БПЛА в видимом и инфракрасном диапазонах спектра, позволяет без потери точности проводить распознавание как в дневное, так и в ночное время. Так, точность распознавания на расстоянии 500 м составляет 80–90%, а на расстоянии 1000 м – 50–55%. Разработанный алгоритм позволяет отслеживать траекторию движения беспилотного объекта за счет записи его положения на каждом кадре. Благодаря этой информации и данным о расстоянии до объекта, фокальном расстоянии, угле обзора и плотности пикселей камеры можно определить размер объекта, а также рассчитать его скорость и предполагаемую траекторию. Расстояние до беспилотного объекта определяется с помощью лазерного дальномера. Поскольку на трассе длиной 1 км отклик ограничивается динамическим диапазоном системы приема

осциллограмм, то применение ИК-лидара возможно и на расстояниях, существенно превышающих 1 км. Таким образом, совместный анализ изображений БПЛА и осциллограмм ИК-лидара позволяет определить размеры, угловую скорость и направление движения подвижного объекта, что является необходимым условием для создания систем автоматического слежения за подвижными объектами.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500060-4), поддержана программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (регистрационный номер АААА-А18-118112290069-6) и грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 19-29-06009 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.
2. Cromwell E., Flynn D. // Proc. 2019 IEEE Wint. Conf. Appl. Comp. Vision (WACV). Waikoloa: IEEE, 2019. P. 619.
3. Pepe M., Fregonese L., Scaioni M. // Eur. J. Rem. Sens. 2018. V. 51. № 1. P. 412.
4. Hammer M., Borgmann B., Hebel M. et al. // Laser Radar Technology and Applications XXIV / Eds. Turner M.D., Kamerman G.W. Proc. SPIE. 2019. V. 11005. 110050E.
5. Borchevskina O.P., Adamson S.O., Dyakov Y.A. et al. // Atmosphere. 2021. V. 12. № 9. 1116.
6. Borchevskina O.P., Kurdyayeva Y.A., Dyakov Y.A. et al. // Atmosphere. 2021. V. 12. № 11. 1384.
7. Nemer I., Sheltami T., Ahmad I. et al. // Sensors. 2021. V. 21. № 6. 1947.
8. Филин Е.Д., Киричек Р.В. // Инф. техн. телеком. 2018. Т. 6. № 2. С. 87.
9. Sary V., Krivanek V., Stefek A. // J. Com. Net. 2018. V. 20. № 5. P. 464.
10. Parker D.A., Stern D.E., Pierce L.S. U.S. Patent 9715009 B1 // USA, 2017.
11. Alves M.A., Folgueras L.C., Martin I.M. et al. // Proc. 2017 SBMO/IEEE MTT-S Intern. Microwave and Optoelectronics Conf. (IMOC). Aguas de Lindoia: IEEE, 2017. P. 1.
12. Kim B.H., Kim M.Y. // Proc. 17th Intern. Conf. on Control, Automation and Systems (ICCAS). Jeju: IEEE, 2017. P. 1692.
13. Kim B., Khan D., Bohak C. et al. // Sensors. 2018. V. 18. № 11. 3825.
14. Müller T. // Proc. Ground/Air Multisensor Interoperability, Integration, and Networking for Persistent ISR VIII / Eds. Pham T., Kolodny M.A. Proc. SPIE. 2017. V. 10190. 1019018.
15. Hornung A., Wurm K.M., Bennewitz M. et al. // Auton. Rob. 2013. V. 34. № 3. P. 189.
16. Wang C., Wang T., Wang E. et al. // Sensors. 2019. V. 19. № 9. 2168.
17. Klasing K., Wollherr D., Buss M. // Proc. 2008 IEEE Intern. Conf. Rob. Automat. Pasadena: IEEE, 2008. P. 4043.
18. Ren S., He K., Girshick R. et al. // IEEE Trans. Pat. Analys. Mach. Intel. 2017. V. 39. № 6. P. 1137.
19. Redmon J., Farhadi A. // Proc. 2017 IEEE Conf. Comp. Vis. Pat. Recogn. (CVPR). Honolulu: IEEE, 2017. P. 6517.
20. Liu W., Anguelov D., Erhan D. et al. // Proc. Comp. Vis. (ECCV) / Eds. Leibe B., Matas J., Sebe N., Welling M. Lect. Not. Comp. Sci. V. 9905. Cham: Springer Int. Publ., 2016. P. 21.
21. Li X., Zhou Y., Pan Z. et al. // Proc. 2019 IEEE/CVF Conf. Comp. Vis. Pat. Rec. (CVPR). Long Beach: IEEE, 2019. P. 9137.
22. Girshick R., Donahue J., Darrell T. et al. // Proc. 2014 IEEE Conf. Computer Vis. Pat. Rec. Columbus: IEEE, 2014. P. 580.
23. Коханенко Г., Макогон М. // Фотоника. 2010. Т. 118. № 4. С. 50.
24. Rzeghi M., Zhou W., Slivken S. et al. // Appl. Opt. 2017. V. 56. № 31. P. H30.
25. Goyal A.K., Wood D., Lee V. et al. // Opt. Eng. 2020. V. 59. № 9. 092003.
26. Robinson T.S., Price W.C. // Proc. Phys. Soc. Sec. B. 1953. V. 66. № 11. P. 969.
27. Fufurin I.L., Tabalina A.S., Morozov A.N. et al. // Opt. Eng. 2020. V. 59. № 6. 061621.
28. Скворцов Л.А. Лазерные методы дистанционного обнаружения химических соединений на поверхности тел. М.: Техносфера, 2014.
29. Hugger S., Fuchs F., Jarvis J. et al. // Proc. Quant. Sens. Nano Electr. Photon. XIII / Ed. Rzeghi M. Proc. SPIE. 2016. V. 9755. 97550A.
30. Rayner T., Weida M., Pushkarsky M. et al. // Proc. Opt. Photon. Glob. Homeland Sec. III / Eds. Saito T.T., Lehrfeld D., DeWeert M.J. Proc. SPIE. 2007. V. 6540. 65401Q.
31. Набиев Ш.Ш., Григорьев Г.Ю., Лагутин А.С. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 49.
32. Набиев Ш.Ш., Иванов С.В., Лагутин А.С. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 3.
33. Винтайкин И.Б., Голяк И.С., Королев П.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 9.
34. Фуфурин И.Л., Шлыгин П.Е., Позвонков А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 68.
35. Fufurin I.L., Anfimov D.R., Kareva E.R. et al. // Opt. Eng. 2021. V. 60. № 8. 082016.
36. Padilla-Jiménez A.C., Ortiz-Rivera W., Rios-Velazquez C. et al. // Opt. Eng. 2014. V. 53. № 6. 061611.
37. Golyak I.S., Anfimov D.R., Fufurin I.L. et al. // Proc. SPIE Fut. Sens. Techn. / Eds. Valenta C.R., Shaw J.A., Kimata M. Proc. SPIE. 2020. V. 11525. 115250Y.
38. Mahto P., Garg P., Seth P. et al. // Intern. J. Adv. Res. Eng. Techn. 2020. V. 11. № 5. P. 409.
39. Li Y., Lu Y., Chen J. // Autom. Constr. 2021. V. 124. 103602.
40. Pawelczyk M.L., Wojtyra M. // IEEE Access. 2020. V. 8. P. 174394.
41. Cheng S., Zhao K., Zhang D. // Symmetry. 2019. V. 11. № 9. P. 1179.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 504.3.054. 541.124

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЫСОКОШИРОТНОЙ СРЕДНЕЙ АТМОСФЕРЫ
СЕВЕРНОГО ПОЛУШАРИЯ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЕ В 21-м ВЕКЕ

© 2022 г. И. К. Ларин*

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

*E-mail: iklarin@narod.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021;
после доработки 28.06.2021;
принята в печать 20.07.2021

Рассмотрены химический состав высокоширотной средней атмосферы Северного полушария, включая тропосферу, стратосферу и мезосферу, и его изменение в XXI веке. Исходные данные были получены с помощью интерактивной радиационно-химической двумерной модели SOCRATES, позволяющей рассчитывать высотные профили компонент с шагом 1 км в широтной зоне 85° ю.ш. – 85° с.ш. с шагом 5°. В качестве начальных условий использовался сценарий Межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) RCP 4.5 для условий июня и января 2000 и 2100 годов и 50° с.ш. Для этих условий были получены высотные профили и общее содержание долгоживущих компонент: N₂O, CH₄ и CO₂; хлорфторуглеродов ХФУ-10 (CCl₄), ХФУ-11 (CCl₃F), ХФУ-12 (CCl₂F₂), ХФУ-113 (CCl₃FCClF₂), ХФУ-114 (CClF₂CClF₂), ХФУ-115 (CClF₂CF₃); галона-2011 (CBrClF₂), галона-1301 (CBrF₃); гидрохлорфторуглерода ГХФУ-22 (CHClF₂); кислот HF, HCl, HBr, HNO₃; малых атмосферных составляющих: CH₂O, O₃, O(³P), O(¹D), H, OH, HO₂, H₂O₂, Cl, Cl₂, ClO, ClO₂, HOCl, ClONO₂, ClNO₂, Cl₂O₂, N, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HO₂NO₂, Br, BrO, HOBr, BrONO₂, BrCl, а также химических семейств O_x (O₃ + O(³P)), HO_x (OH + HO₂), NO_x (NO + NO₂ + NO₃), ClO_x (Cl + ClO) и BrO_x (Br + BrO). Показано, в частности, что для июня 2100 года по сравнению с июнем 2000 года относительное (в %) изменение общего содержания компонент семейства ClO_x в стратосфере составило –57.5%, семейства O_x – +4.0%, BrO_x – 25.7%, NO_x + 13.9% и HO_x – 4.1%. В январе соответствующие данные для ClO_x составили –59.1%, для O_x – +7.3%, для BrO_x – 26.2%, для NO_x – +7.1% и для HO_x – 3.6%. Аналогичные сравнения были выполнены для других компонент, упомянутых выше. Практически все химически активные компоненты показали заметную чувствительность к смене сезона.

Ключевые слова: малые компоненты, химические семейства, тропосфера, стратосфера, мезосфера.

DOI: 10.31857/S0207401X22050089

1. ВВЕДЕНИЕ

Химический состав атмосферы и его изменение во времени – наиболее важные характеристики окружающей среды, позволяющие судить не только о современном состоянии последней с точки зрения степени ее безопасности для экологии и человека, но и (при надежности прогнозов) о будущих угрозах самому существованию людей на земле. Убедительным примером подобной ситуации может служить недавний “озоновый кризис”, имевший место в конце прошлого века. Известно, что в результате выброса антропогенных хлорфторуглеродов содержание общего озона в средних широтах Северного полушария в конце XX века уменьшилось на 4–6%, что составило треть от разницы между количеством озона сегодня и 400 миллионов лет назад, когда накопленный к тому времени озоновый слой приобрел достаточную толщину, чтобы позволить жизни выйти из

океана, где ее защищала от опасного солнечного ультрафиолетового излучения толща воды, на поверхность земли, под защиту озонового слоя [1]. Прогнозы изменений озонового слоя указывали на возможность его дальнейшего истощения вплоть до уровня, который имел место 400 миллионов лет назад. При дальнейшем неконтролируемом увеличении производства хлорфторуглеродов это вполне может произойти, и тогда земной жизни снова пришлось бы спасаться в океане. К счастью, решение проблемы было найдено. Замечательной особенностью этой находки было то, что решение было найдено теоретически, причем тогда (1974 г.), когда еще не было ни малейших признаков воздействия хлорфторуглеродов на озоновый слой. В дальнейшем они появились. Именно благодаря мониторингу атмосферных содержаний озона и хлорфторуглеродов, изменившихся противоположным образом, было

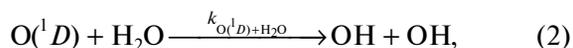
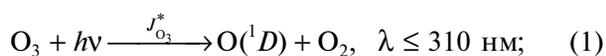
окончательно доказано, что предложенное решение спасения озонового слоя (а заодно и человечества) было правильным, причем единственно правильным (имеется в виду решение о запрете производства озоноразрушающих веществ, приведшее к принятию международных соглашений в форме Монреальского протокола и поправок к нему). Недаром его авторы (Молина, Роуланд и Крутцен) были удостоены Нобелевской премии, которая была присуждена им в 1995 году – 21 год спустя после сделанного открытия.

Современная проблема глобального потепления также непосредственно связана с химическим составом атмосферы и требует непрерывного и тщательного слежения за атмосферным содержанием парниковых газов и их изменением. Особое значение это имеет для российской высокоширотной зоны в связи с угрозой таяния вечной мерзлоты, занимающей 60% общей площади РФ.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

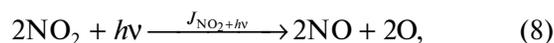
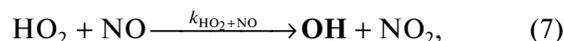
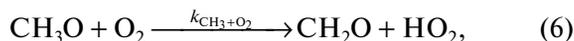
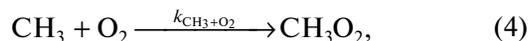
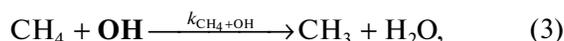
2.1. Тропосфера

Тропосфера прилегает непосредственно к земной поверхности, располагаясь на высотах 0–10 км. Поэтому именно в тропосферу поступают природные и антропогенные компоненты, эмитируемые с поверхности Земли. К ним относятся парниковые газы – углекислый газ (CO_2), закись азота (N_2O), метан (CH_4) и водяной пар, а также озон (образующийся в самой атмосфере); озоноразрушающие хлорфторуглероды, включая четыреххлористый углерод (CCl_4), ХФУ-11 (CCl_3F), ХФУ-12 (CCl_2F_2), ХФУ-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$), ХФУ-114 ($\text{CClF}_2\text{CClF}_2$), ХФУ-115 (CClF_2CF_3), галон-1211 (CBrClF_2), галон-1301 (CBrF_3) и их озонобезопасные заменители типа гидрохлорфторуглерода ГФУ-22 (CHClF_2), причем и те, и другие обладают парниковыми свойствами. Однако тропосфера служит не только резервуаром для хранения долгоживущих компонент. В ней протекают разнообразные окислительные процессы. В связи с этим следует указать, что из приведенных выше соединений на химический состав тропосферы значительное влияние оказывает водяной пар вместе с тропосферным озоном. Эта пара обеспечивает образование первичного тропосферного окислителя – гидроксильного радикала OH по следующей схеме:

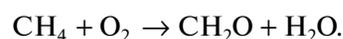
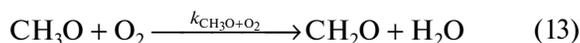
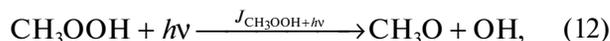
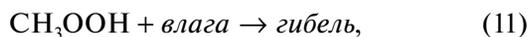
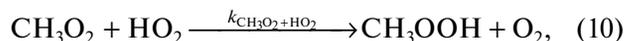
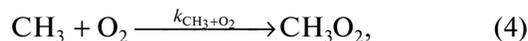
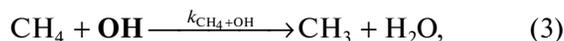


где $J_{\text{O}_3}^*$ – коэффициент фотодиссоциации, с^{-1} ; $k_{\text{O}(^1D)+\text{H}_2\text{O}}$ – константа скорости химической реакции $\text{O}(^1D) + \text{H}_2\text{O}$, молекула $^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Реакции радикалов OH с CH_4 и CO образуют дополнитель-

ное количество озона в тропосфере. Образование озона при окислении метана происходит в результате следующей последовательности реакций с участием окиси азота NO :



Из схемы (3)–(9) видно, что процесс протекает цепным путем, поскольку “потерянный” в реакции (3) гидроксильный радикал OH вновь “возрождается” в реакции (7). Следует указать, что подобным образом (т.е. с образованием озона) окисление метана протекает при достаточно высокой концентрации NO , превышающей примерно 5–15 ppt. При меньших концентрациях NO процесс развивается несколько иначе:



Видно, что в этом случае озон не образуется, а образуются только формальдегид (CH_2O) и вода. По той же схеме, что и в случае метана, происходит окисление многочисленных так называемых летучих органических соединений естественного (терпены) и антропогенного (четырёххлористый углерод) происхождения. Достаточное количество NO обеспечивается при выполнении условия $[\text{NO}] > (k_{10}/k_5)[\text{HO}_2]$, где k_{10} и k_5 – константы скорости реакций (10) и (5), соответственно; $[\text{HO}_2]$ – концентрация HO_2 в см^{-3} .

Аналогичным образом происходит окисление угарного газа CO (также с участием NO):

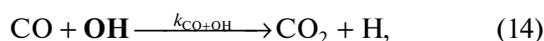
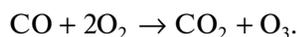
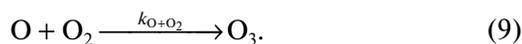
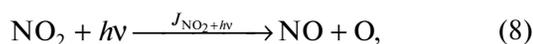
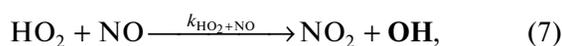


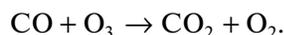
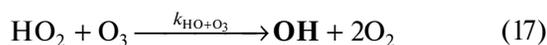
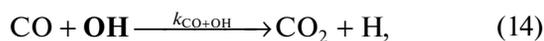
Таблица 1. Относительное (в %) изменение тропосферного содержания малых компонент в 2100 г. по сравнению с 2000 г. (июнь, 70° с.ш.), отнесенного к содержанию компоненты в 2000 г.

Компонента	Эффект, %	Компонента	Эффект, %
CO ₂	45.7	ХФУ-11	-87.9
N ₂ O	19.9	ХФУ-12	-65.6
CH ₄	-7.00	ХФУ-113	-67.7
H ₂ O	0.025	ХФУ-114	-26.7
CO	-6.41	ХФУ-115	-5.71
H ₂	-9.31	ГХФУ-22	-97.3
O ₃	1.95	галон-11211	-98.0
ХФУ-10	-98.7	галон-11301	-42.4

Примечание. Эффект = 100 (X₂₁₀₀ - X₂₀₀₀)/X₂₀₀₀, где X₂₁₀₀ – содержание в столбе 0–10 км компоненты X в июне 2100 г., X₂₀₀₀ – то же в июне 2000 г.



Здесь тоже идет цепной процесс (реакции (14)–(9)) и также необходимо определенное количество NO. Но в отличие от метана при недостатке NO озон будет не образовываться, а разрушаться, причем с той же скоростью:



Достаточное количество NO обеспечивается при выполнении условия [NO] > k₁₇[O₃]/k₇, где k₁₇ и k₇ – константы скорости реакций (17) и (7), соответственно; [O₃] – концентрация O₃ в см⁻³.

Помимо этого радикалы OH участвуют в реакциях со всеми H-содержащими малыми компонентами, включая озонобезопасные гидрохлорфторуглероды, обеспечивая их относительно малое время жизни и “озоновую безопасность”.

Представление об изменении химического состава тропосферы в XXI веке дает табл. 1, в которой показано относительное (в %) изменение содержания парниковых и других малых атмосферных составляющих в тропосфере, включая CO₂, N₂O, CH₄, H₂O, CO, H₂, O₃, ХФУ-10 (CCl₄), ХФУ-11 (CCl₃F), ХФУ-12 (CCl₂F₂), ХФУ-113 (CCl₂FCClF₂), ХФУ-114 (CClF₂CClF₂), ХФУ-115 (CClF₂CF₃), гидрохлорфторуглерод ГХФУ-22 (CHClF₂), галон-1211 (CBrClF₂) и галон-301 (CBrF₃), в июне 2100 года по сравнению с июнем 2000 года (отнесенное к содержа-

нию соответствующей компоненты в 2000 году) на 70° с.ш. Все данные, приведенные в табл. 1, рассчитаны с использованием двумерной интерактивной модели SOCRATES [2] и сценариев IPCC RCP 4.5 в качестве исходных данных [3]. Величина эффекта определялась по формуле

$$\text{Эффект} = 100(X_{2100} - X_{2000})/X_{2000}, \quad (1)$$

где X₂₁₀₀ – содержание в столбе 0–10 км компоненты X в июне 2100-го года на 70° с.ш., а X₂₀₀₀ – то же в июне 2000-го года на той же широте. Можно видеть, что содержание практически всех компонент (за исключением основных парниковых газов – углекислого газа и закиси азота) в 2100 году заметно сократилось по сравнению с 2000 годом, что частично объясняется регулированием их производства согласно Монреальскому протоколу и его поправкам. Отметим также значительный рост CO₂ – на 45.7%, а также N₂O – на 19.9%, что косвенно свидетельствует о продолжающемся в XXI веке глобальном потеплении, что особенно важно для северных районов в связи с угрозой таяния вечной мерзлоты и последующими экономическими, экологическими и другими потерями [4]. Можно также отметить, что тропосферное содержание озона в XXI веке несколько возросло (примерно на 2%), что есть следствие конкуренции, с одной стороны, негативной тенденции озоновых предшественников (CH₄ – 7%, CO – 6.41%) – отрицательный эффект, а с другой – главным образом негативной тенденции разрушителей озона (ХФУ, ГХФУ и галонов, содержание которых уменьшилось на 5–98%) – положительный эффект, хотя их роль в истощении озона в тропосфере существенно меньше, чем в стратосфере, к рассмотрению изменений состава которой мы и переходим.

2.2. Стратосфера

С химической точки зрения стратосфера (расположенная на высотах 10–55 км) является ос-

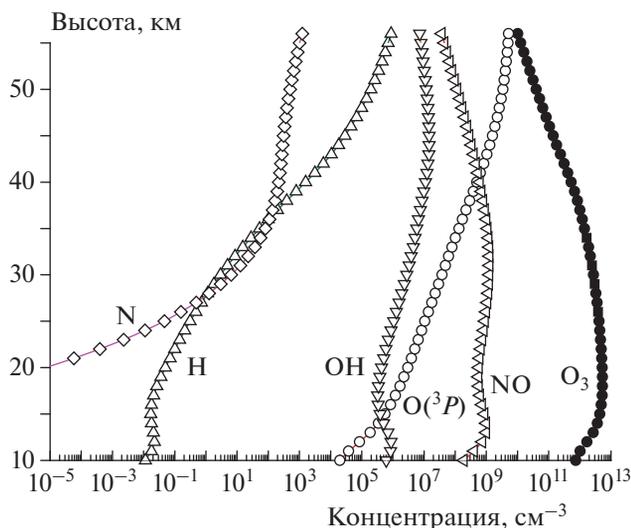
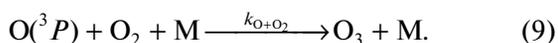
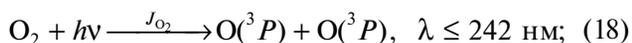
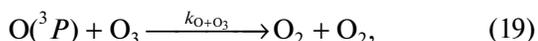


Рис. 1. Вертикальные профили некоторых химически активных стратосферных компонент, полученные для условий июня 2000 г. и 70° с.ш.

новой областью атмосферы, где происходит образование и разрушение атмосферного озона, что в конечном итоге приводит к определенному балансу всех фотохимических факторов, которые определяют стационарное (или близкое к нему) состояние озонового слоя Земли. Укажем также, что в стратосфере содержится около 90% всего атмосферного озона. В настоящее время установлено, что единственным источником озона (не только в стратосфере, но и во всей атмосфере) является молекулярный кислород, который под действием коротковолнового излучения фотодиссоциирует на атомы с дальнейшим прилипанием образовавшихся атомов О к молекулам O_2 :



Дополняя реакции (18) и (9) реакцией



описывающей гибель озона в чисто кислородной атмосфере, получаем цикл Чепмена [5], предложенный в 1930 году. Хотя реакции (18), (9), (19) и не образуют цепного процесса, но именно реакция (19) будет определять гибель озона во всех цепных процессах разрушения озона, открытых тридцатью годами позднее.

Речь идет о так называемых каталитических циклах гибели озона, включая циклы O_x , NO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x , влияние которых на озоновый слой подробно описано в монографии [6]. Роль отдельных циклов и история их открытия описываются в работах [7–20]. Особо следует отметить работу [13] (1958 года), в которой впервые был

предложен каталитический цикл разрушения стратосферного озона с участием радикалов ОН. Ценность этого открытия заключалась в том, что была впервые предложена принципиальная схема каталитического цикла гибели озона. Подставляя в эту схему любой другой радикал вместо ОН, можно было получить любой другой каталитический цикл разрушения озона. Однако прошло тринадцать лет, прежде чем Крутцен [8] догадался подставить в эту схему NO вместо ОН и получил так называемый азотно-окисный цикл, а заодно и Нобелевскую премию. Другие вопросы, связанные с химией стратосферы и озонового слоя, разбираются в работах [9–15]. В приведенных работах содержится информация, которая полностью описывает процессы, происходящие в стратосфере, и факторы, определяющие сегодняшнее и будущее состояние озонового слоя Земли. По этой причине мы не будем останавливаться на деталях цепного механизма разрушения стратосферного озона, а представим общую картину химического состава стратосферы и его изменения в XXI веке.

На рис. 1 представлены высотные профили некоторых стратосферных компонент, включая O_3 , $O(^3P)$, Н, ОН, N и NO для июня 2000-го года и 70° с.ш. Можно видеть, что наибольшей концентрацией обладает O_3 , а в верхней стратосфере — еще и $O(^3P)$. Далее идут NO, ОН, Н и N. Мы вернемся к этому рисунку в следующем разделе.

На рис. 2 показано относительное (%) изменение концентраций семейств O_x , NO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в июне 2100 года по сравнению с июнем 2000 года на 70° с.ш. Видно, что семейство нечетного кислорода “поросло” (особенно в верхней стратосфере), что объясняется существенным падением содержания разрушающих озон хлорного и бромного семейств в результате ограничительных мер Монреальского протокола и поправок к нему (Концентрация кислородного семейства выросла в верхней стратосфере на 30%, концентрация хлорного семейства упала на 50–60%, а бромного — на 30%.) Масштаб изменений концентрации семейства ClO_x в течение XXI века и его отличие от изменений концентрации BrO_x объясняется различиями в применении условий Монреальского протокола и его приложений в отношении хлор- и бромсодержащих антропогенных разрушителей озона.

Описанные выше эффекты обусловлены главным образом внешними факторами, под которыми понимаются такие меры, как выполнение Монреальского протокола. Но помимо этих факторов содержания компонент семейства изменяются и под действием факторов внутренних, таких как изменение атмосферных условий при смене сезона. На рис. 3 показано относительное (в %) изменение концентраций семейств при переходе от января к июню в 2000 году на 70° с.ш.

Показанный на рис. 3 эффект рассчитывался по формуле

$$\text{Эффект, \%} = [100(X_{\text{Jan}} - X_{\text{Jun}})]/X_{\text{Jun}}, \quad (\text{II})$$

где X_{Jan} — высотный профиль концентрации семейства X в январе 2000 года на 70° с.ш., а X_{Jun} — то же в июне 2000 года на той же широте. Из формулы (II) видно, что отрицательный эффект не может быть меньше 100%, а положительный эффект может быть сколь угодно большим.

Можно видеть, что смена сезона приводит к существенным изменениям концентраций семейств, превосходящим изменения за 100 лет. Так, например, концентрация семейства O_x в верхней стратосфере изменяется более чем на 50%, а NO_x — на 250%. Сезонные изменения концентраций семейств HO_x , ClO_x и BrO_x близки к максимальным, т.е. к -100% . Эти перемены связаны как с изменением условий протекания фотохимических и химических реакций (отсутствие солнечного света полярной ночью и более низкая температура в январе по сравнению с июнем), так и с изменением условий переноса. Что касается семейств HO_x , ClO_x и BrO_x , то близость изменения их концентраций к -100% объясняется тем, что в условиях полярной ночи активные компоненты этих семейств, первоначально имеющие “летнюю” концентрацию, быстро исчезают в реакциях рекомбинации либо в реакциях с другими стратосферными компонентами, в результате чего X_{Jan} становится много меньше X_{Jun} , что и приводит к максимальному отрицательному эффекту. Положительные и достаточно высокие сезонные изменения концентрации семейства O_x объясняются исключительно влиянием динамических факторов, поскольку в их отсутствие они были бы равны нулю. Последнее объясняется тем, что озон не погибает ночью: без атомов $O(^3P)$, которые ночью быстро погибают в реакциях $O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$, молекулы озона хотя и могут реагировать друг с другом, но реакция $O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2$ слишком медленная, она обеспечивает практически бесконечное время жизни озона. Поэтому озон, приносимый в высокие широты процессами глобальной циркуляции, в январе будет здесь консервироваться и накапливаться. Это приведет к тому, что его январское содержание станет больше июньского, что и подтверждается результатами расчетов. Аналогичным образом сезонное изменение концентраций семейства NO_x без учета динамических процессов также было бы равно нулю, поскольку при любых изменениях содержания озона реакция $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ может изменить только соотношение между концентрациями NO и NO_2 , но не их сумму. Это непосредственно видно из данных, представленных на рис. 3, где кривые для O_x и NO_x ведут себя различным образом без какой-либо связи друг с

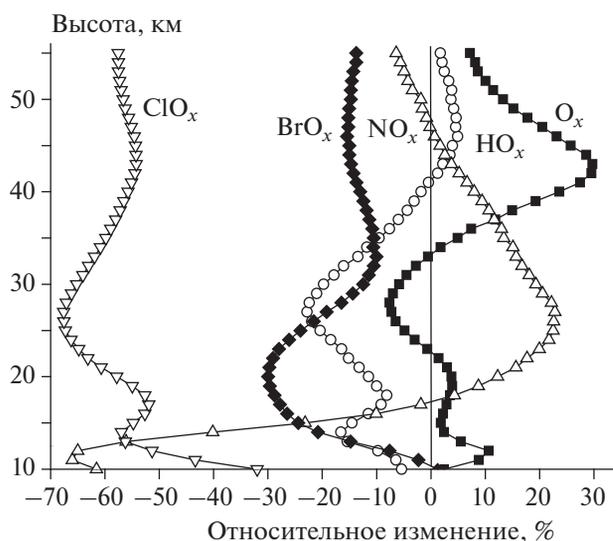


Рис. 2. Относительное (в %) изменение высотных профилей семейств O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в июне 2100 г. по сравнению с июнем 2000 г. на широте 70° с.ш.

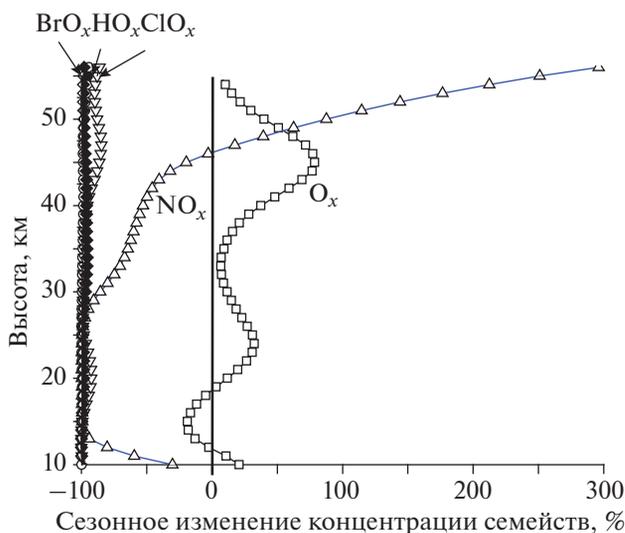


Рис. 3. Относительное (в %) изменение высотных профилей семейств при переходе от января к июню 2000 г. (70° с.ш.).

другом. Масштаб изменений концентрации семейства ClO_x в течение XXI века и их отличие от изменений концентрации BrO_x объясняются различиями в применении условий Монреальского протокола и его приложений в отношении хлор- и бромсодержащих антропогенных разрушителей озона.

В целом, изменение химического состава стратосферы в XXI веке обусловлено главным образом прекращением производства антропогенных озоноразрушающих веществ и последующим есте-

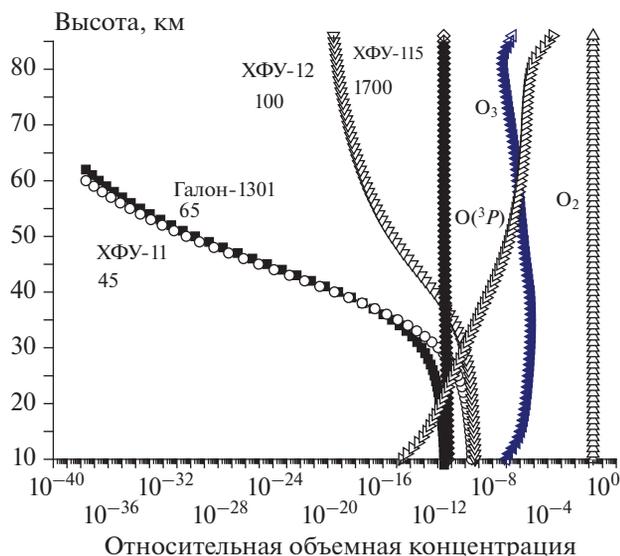


Рис. 4. Высотные профили некоторых долгоживущих и короткоживущих атмосферных компонент в стратосфере и мезосфере. Цифры под названиями компонент означают атмосферное время жизни в годах (июнь 2000 г., 70° с.ш.).

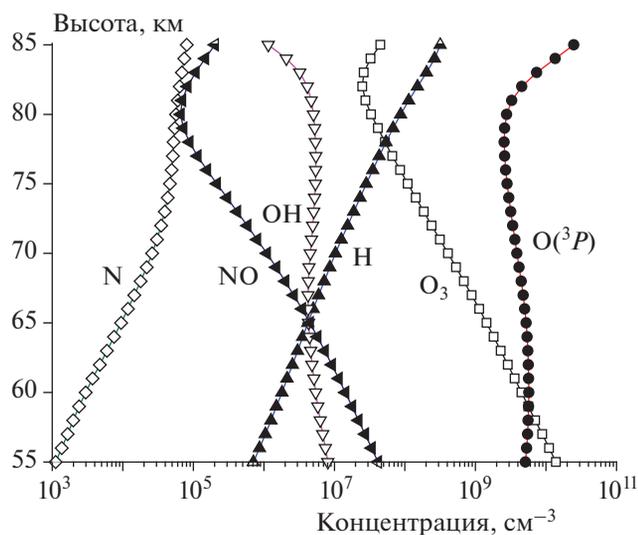


Рис. 5. Высотные профили малых составляющих мезосферы в для условий июня 2000 г. и 70° с.ш.

ственным процессом удаления их из атмосферы, скорость которого определяется атмосферным временем жизни конкретного соединения. Совокупность этих процессов и определяет время восстановления озонового слоя Земли.

2.3. Мезосфера

Мезосфера, расположенная на высотах 56–85 км, относится к средней атмосфере, в которой составляющие ее газы перемешаны. Это объясняется тем, что высотное распределение газов опреде-

ляется процессами турбулентной диффузии, а не силами тяжести, как в термосфере и на больших высотах. Если бы никакие другие факторы (кроме диффузии) “не работали”, то высотное распределение любых атмосферных компонент, выраженное как отношение концентрации данной компоненты на данной высоте к концентрации основных газов атмосферы (N_2 и O_2) на той же высоте, т.е. в единицах volume mixing ratio, в координатах volume mixing ratio — высота имело бы вид вертикальных линий на всех высотах. В реальных условиях атмосферные компоненты участвуют в химических и фотохимических процессах, что искажает картину. Пример высотного распределения некоторых долгоживущих и короткоживущих атмосферных компонент в стратосфере и мезосфере для условий июня 2000 года и 70° с.ш. приведен на рис. 4. Можно видеть, что “вертикальное” распределение имеют только компоненты, живущие более 1000 лет, компоненты же с временами жизни порядка 100 лет добираются до мезосферы с большими потерями, а живущие менее 100 лет вообще могут не попасть в мезосферу. Заметим также, что отклонение высотного распределения компоненты вправо от вертикали означает наличие процесса ее образования в атмосфере, а отклонение влево — наличие процесса разрушения.

Имея в виду, что антропогенных веществ с атмосферными временами жизни более 1000 лет очень мало, можно заключить, что мезосфера представляет собой экологически чистую зону, практически не загрязненную антропогенными и природными выбросами с поверхности Земли. Поэтому химический состав мезосферы в значительной мере определяется природными компонентами атмосферы и коротковолновым УФ-излучением Солнца, которое мало изменяется со временем и вряд ли сколько-нибудь изменится за ближайшие 100 лет.

В качестве примера современного химического состава мезосферы на рис. 5 показаны концентрационные профили некоторых малых составляющих мезосферы для июня 2000 г. и 70° с.ш. Сопоставляя эти данные с данными, представленными на рис. 1, можно видеть, что концентрация озона в мезосфере продолжает уменьшаться с ростом высоты, что связано главным образом с уменьшением скорости тройных столкновений, в результате которых образуется озон (см. реакцию (9)). В то же время концентрация атомов O , которых в стратосфере было заметно меньше, чем молекул озона, в мезосфере растет и на высотах более 60 км начинает превосходить концентрацию O_3 , что также объясняется уменьшением скорости тройных столкновений, в которых погибают атомы кислорода. По той же причине происходит рост концентрации атомов H и N , причем концентрация H на высотах более

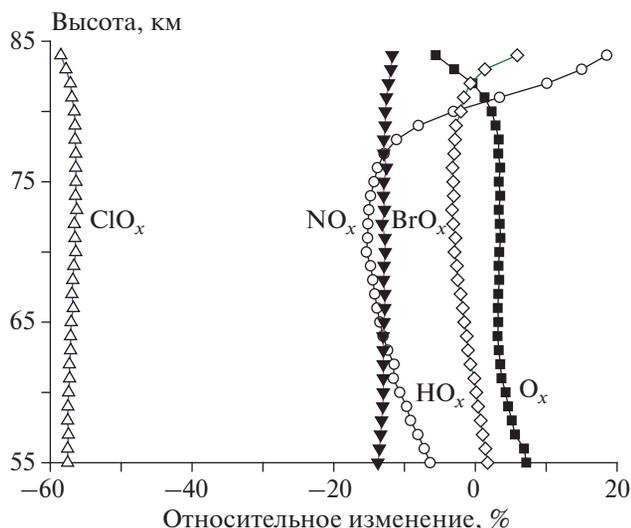


Рис. 6. Относительное (в %) изменение высотных профилей семейств O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в июне 2100 г. относительно июня 2000 г. на 70° с.ш.

65 км начинает превосходить концентрацию радикалов ОН.

В целом можно констатировать, что химический состав мезосферы в значительной мере определяется естественными факторами и прежде всего — уровнем коротковолнового солнечного излучения, вследствие чего он (состав) претерпевает сравнительно слабые изменения со временем. Это, в частности, подтверждается данными, приведенными на рис. 6, где показано относительное изменение высотных профилей концентраций семейств O_x , HO_x , NO_x , ClO_x и BrO_x в июне 2100 года по сравнению с июнем 2000 года. Сравнение этих данных с данными, приведенными на рис. 2 для стратосферы, показывает, что изменения концентраций семейств за 100 лет в мезосфере значительно меньше, чем в стратосфере. Причины различий в изменениях концентраций семейств ClO_x и BrO_x в мезосфере те же, что и в стратосфере, не считая того, что в мезосфере очень мало содержание галонов, что, возможно, уменьшает “мезосферный” эффект в бромном семействе по сравнению со “стратосферным”.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен химический состав высокоширотной средней атмосферы, включая тропосферу, стратосферу и мезосферу, и его изменение в XXI веке.

2. Показано, что основной причиной изменения химического состава тропосферы и стратосферы в XXI веке являются меры, связанные с защитой озонового слоя (Монреальский протокол и поправки к нему).

3. Показано также, что компоненты химических семейств чрезвычайно чувствительны к смене сезона, и изменения их концентраций при переходе от зимы к лету значительно превосходят изменения, происходящие в течение столетия.

4. Показано, что химический состав мезосферы и его изменение определяются преимущественно естественными факторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wayne R. Chemistry of Atmospheres. 2nd ed. Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1991.
- <http://acd.ucar.edu/models/SOCRATES/>
- <http://tntcat.iiasa.ac.at:8787/RcpDb/dsd?Action=html-page&page=welcome>
- Анисимов О.А., Белолуцкая М.А. // Метеоролог. и гидролог. 2002. № 6. С. 15.
- Chapman S. // Met. Roy. Met. Soc. 1930. V. 3. P. 103.
- Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. М.: РАН, 2018.
- Hunt B.G. // J. Atmos. Sci. 1966. V. 23. P. 8.
- Crutzen P.J. // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. P. 7311.
- Johnston, H.S. // Science. 1971. V. 173. P. 517.
- Stolarski R.S., Cicerone R.J. // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1610.
- Wofsy C., McElroy, Michael B. // Ibid. 1974. V. 52. P. 1582.
- Molina M.J., Rowland F.S. // Nature. 1974. V. 249. P. 810.
- McGrath W.D., Norish R.G.W. // Ibid. 1958. V. 182. P. 235.
- Jacob D.J. Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton, USA: Princeton University Press, 1999.
- Brasseur G.P., Solomon S. Aeronomy of the Middle Atmosphere. Dordrecht, Holland: Springer, 2005.
- Ларин И.К. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 85.
- Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 65.
- Ларин И.К. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 81.
- Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86.
- Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 80.

АКУСТИКО-ГРАВИТАЦИОННЫЕ ВОЛНЫ В УСЛОВИЯХ
НЕОДНОРОДНОГО ПРОФИЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЙТРАЛЬНОЙ
КОМПОНЕНТЫ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ© 2022 г. Н. В. Бахметьева^{1*}, Г. И. Григорьев^{1**}, Е. Е. Калинина¹¹Научно-исследовательский радиофизический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: nv_bakhm@nirfi.unn.ru

**E-mail: grigorev@nirfi.unn.ru

Поступила в редакцию 10.11.2021;

после доработки 09.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

Исследовано влияние неоднородного распределения температуры по высоте в атмосфере на распространяющиеся в ней акустико-гравитационные волны. Найдены коэффициенты отражения и прохождения волн для слоев с линейным и параболическим высотными профилями температуры. Обсуждаются условия волноводного распространения акустико-гравитационных волн в таких слоях. Приведены примеры высотных профилей температуры, полученных в экспериментах по рассеянию радиоволн на искусственных периодических неоднородностях плазмы в нижней термосфере.

Ключевые слова: атмосфера Земли, температура, акустико-гравитационные волны, граничные условия, коэффициенты отражения и прохождения, искусственные периодические неоднородности.

DOI: 10.31857/S0207401X22050028

1. ВВЕДЕНИЕ

Атмосферные волны изучаются в течение многих десятилетий. Они практически постоянно присутствуют на разных высотах в атмосфере Земли. Одной из разновидностей атмосферных волн являются акустико-гравитационные волны (АГВ). К настоящему времени изучены основные свойства этих волн, механизмы их генерации, особенности распространения, определены основные источники генерации (см. работы [1–6] и содержащиеся в них ссылки). В последние десятилетия большое внимание уделяется численному моделированию распространения акустических волн в разных средах. Влияние неизотермичности и неоднородного по высоте ветра на распространение АГВ в приближении геометрической оптики исследовано в работе [5]. В работе [7] в линейном приближении проанализирован спектр мод АГВ в неизотермической атмосфере, граничащей асимптотически на больших высотах с изотермическим полупространством. Авторы работ [8, 9] рассмотрели механизм формирования крупномасштабных возмущений в верхней атмосфере от источников АГВ на поверхности Земли. В работе [10] представлены результаты анализа численного эксперимента по генерации АГВ в нижней атмосфере и их распространению в верхнюю атмосферу. В качестве источника волн рас-

смотрены наблюдаемые вариации атмосферного давления в период прохождения солнечного затмения 20 марта 2015 года над Калининградом (54° N, 20° E). В работе [11] представлены результаты наблюдений динамики параметров атмосферы и ионосферы, выполненных в период прохождения метеорологического шторма над Калининградским регионом в декабре 2010 года. Показано, что метеорологические возмущения нижней атмосферы могут проявляться на высотах мезосферы и термосферы. А в работе [12] проведено моделирование ионосферных эффектов, вызванных прохождением метеорологических штормов, в частности рассмотрена модель источника, имитирующего эффект диссипации акустико-гравитационных волн, распространяющихся из области метеорологического шторма на высоты верхней атмосферы.

Фундаментальная проблема подводного распространения звука рассмотрена в монографии [13], где решены задачи вычисления акустических полей в стратифицированной среде. Даны различные представления поля точечного гармонического источника и их взаимосвязь, обосновано применение метода параболического уравнения к решению задач подводной акустики. Рассмотрены некоторые явления, связанные со случайными флуктуациями скорости звука в океане.

С развитием техники эксперимента и разработкой новых методов исследования атмосферных волн появились новые данные о параметрах и особенностях распространения волн в разных средах [14–16]. Одним из эффективных экспериментальных методов исследования атмосферных волн по их влиянию на параметры нейтральной компоненты на высотах мезосферы и нижней термосферы является метод, основанный на создании искусственных периодических неоднородностей (ИПН) ионосферной плазмы, подробно описанный в монографии [17]. Этим методом получен большой объем сведений о высотных профилях и временных вариациях температуры и плотности нейтральной компоненты в интервале высот 90–120 км, скорости регулярного вертикального движения среды и параметрах турбулентности на высотах ниже высоты турбопаузы [18–26]. Разработанные авторами этих работ способы регистрации позволили обнаружить волновые движения на высотах 60–130 км с периодами от 10–15 мин до нескольких часов. В работе [18] проведено моделирование характеристик внутренних гравитационных волн (ВГВ) на основе линейной теории их свободного распространения в безграничной изотермической невозмущенной атмосфере. С использованием поляризационных соотношений для низкочастотных волн по измеренным значениям амплитуды вертикальной скорости рассчитаны относительные амплитуды температуры и плотности нейтральной компоненты для периодов от 15 мин до 4-х ч, которые сопоставлены с экспериментально полученными значениями этих параметров на высотах 90–120 км. Для волн с периодами 15–30 мин получено удовлетворительное соответствие. В работе [19] на основе полученных методом ИПН высотных профилей температуры нейтральной компоненты рассмотрено влияние гидродинамической неустойчивости на распространение атмосферных волн на высотах мезосферы и нижней термосферы.

Результаты определения температуры методом создания ИПН показали, что высотные профили температуры на высотах мезосферы и нижней термосферы отличаются большим разнообразием формы. На рис. 1 приведены примеры высотных профилей температуры, полученные нами в разные периоды наблюдений [19, 21]. Часть показанных на рис. 1 профилей температуры имеет форму, близкую к параболической, остальные представлены волнообразными изменениями температуры по высоте. Некоторые профили содержат линейный участок изменения $T(z)$. В работе [27] нами рассмотрено влияние линейного профиля температуры на свойства внутренних гравитационных волн. В данной работе мы рассмотрели задачу о распространении и отражении АГВ в слое атмосферы с подобными неоднородными распределе-

ниями температуры с параметрами, близкими к полученным нами в экспериментах.

2. МОДЕЛИ СРЕДЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АГВ

Вначале рассмотрим некоторые модели среды распространения АГВ. Для аналитических расчетов характеристик волн широко используется изотермическая модель атмосферы [1]. В этой модели при $T = \text{const}$ равновесные давление $p_0(z)$ и плотность $\rho_0(z)$ изменяются по высоте z в соответствии с барометрической формулой

$$\frac{p_0(z)}{p_0(0)} = \frac{\rho_0(z)}{\rho_0(0)} = \exp\left(-\frac{z}{H}\right),$$

где $H = k_B T / Mg$ – высота однородной атмосферы, M – масса атомов или молекул, k_B – постоянная Больцмана, g – ускорение свободного падения.

Как показано на рис. 1, реальная зависимость температуры атмосферы от высоты в большинстве случаев отличается от принятой в этой модели. Влияние линейного профиля температуры на свойства ВГВ частично исследованы нами в работах [19, 27]. Здесь мы рассмотрим модельную задачу, в которой слой с параболической зависимостью температуры T от высоты z (среда 2) граничит сверху при $z = z_2$ и снизу при $z = z_1$ с изотермическими средами 1 и 3 при $T = T_1 = T_0(z_1)$:

$$T_0(z) = T_s \left[1 + (z - z_0)^2 / h^2 \right]. \quad (1)$$

Модельный профиль температуры приведен на рис. 2а. Для расчетов выбраны следующие реалистичные значения параметров: $z_0 = 100$ км, $h = 10$ км, $z_1 = z_0 - h/2 = 95$ км, $z_2 = z_0 + h/2 = 105$ км, $T_s = 100$ К.

Используя уравнение состояния идеального газа и условие его равновесия $dp_0/dz = -\rho_0 g$, легко определить, что внутри слоя равновесные давление и плотность изменяются по высоте в соответствии с формулами

$$p_0(z) = p_0(z_0) \exp\left[-\frac{h}{H_s} \arctg\left(\frac{z - z_0}{h}\right)\right], \quad (2)$$

$$\rho_0(z) = \rho_0(z_0) \exp\left[-\frac{h}{H_s} \arctg\left(\frac{z - z_0}{h}\right)\right] \times \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{h}\right)^2 \right]^{-1}. \quad (3)$$

Из соотношений (2), (3) получаем, что квадрат скорости звука $c(z)$ в слое с параболическим профилем температуры изменяется с высотой z также по параболическому закону:

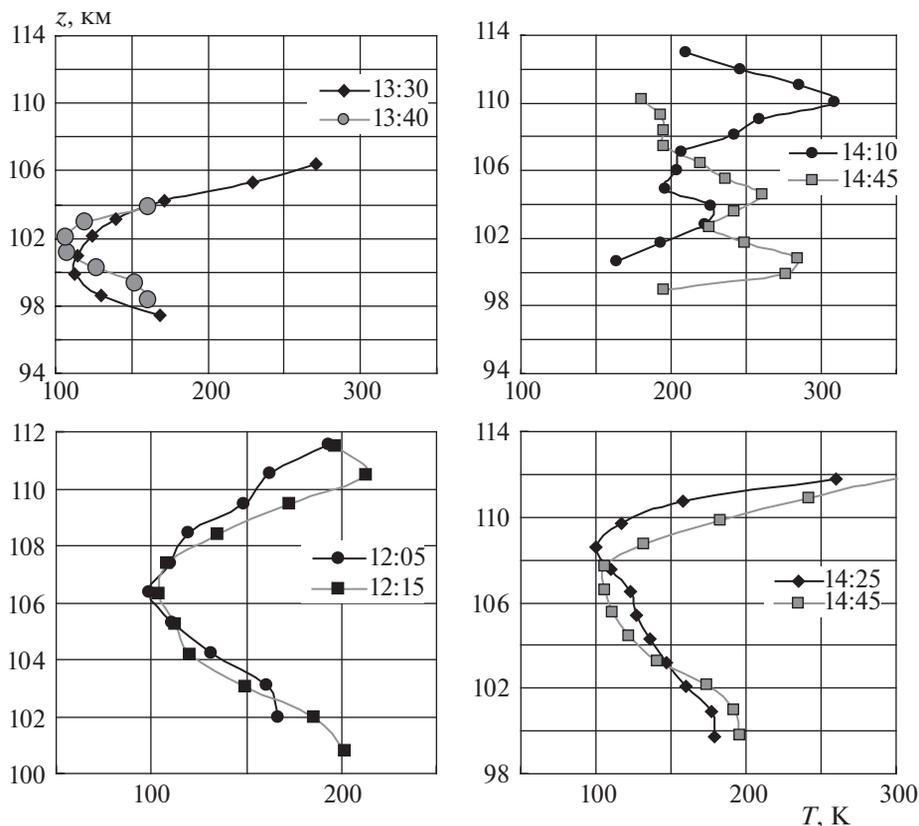


Рис. 1. Высотные профили температуры нейтральной компоненты на высотах нижней термосферы за несколько последовательных сеансов измерений методом ИПН 24.09.2007 (верхняя панель) [19] и 04.04.2006 (нижняя панель) [17].

$$c^2(z) = \gamma \frac{p_0}{\rho_0} = c_s^2 \frac{1 + (z - z_0)^2}{h^2}. \quad (4)$$

Зависимости давления и плотности для модельного слоя с квадратичной зависимостью температуры от высоты, показанной на рис. 2а, приведены на рис. 2б. Для расчета взяты следующие значения параметров: $H_s = 2976$ м, $c_s = 202$ м/с, $\beta = h/H_s = 3.359$.

Далее рассмотрим особенности распространения АГВ в такой среде, а также найдем коэффициенты отражения и прохождения волн в слоях с неоднородным по высоте профилем температуры.

3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ АМПЛИТУДЫ ВОЛНЫ

Волновое уравнение для дивергенции скорости $\chi = \text{div} \mathbf{v}$ приведено в монографии [28] для произвольной зависимости $c(z)$ скорости звука от высоты и малых амплитуд возмущений. Предполагая, что свойства равновесной среды не изменяются во времени и по горизонтальной координате x , преобразуем уравнение для дивергенции скорости в уравнение для ее амплитуды $F(z)$, приняв зависимость χ от координат и времени в виде

$\chi = F(z) \exp(-i\omega t + ikx)$. С учетом соотношения (4) получаем

$$c^2 \frac{d^2 F}{dz^2} + \left(\frac{dc^2}{dz} - \gamma g \right) \frac{dF}{dz} + \left\{ \omega^2 - k^2 c^2 + \frac{gk^2}{\omega^2} \left[\frac{dc^2}{dz} + (\gamma - 1)g \right] \right\} F = 0. \quad (5)$$

Вводя вместо z новую безразмерную переменную $v = (z - z_0)/h$ и представляя F в виде произведения: $F = fy$, где, согласно [29], $y = \exp(0.5\beta \arctg v)(1 + v^2)^{-1/2}$, а $\beta = h/H_s$, для функции f получим уравнение без первой производной:

$$\frac{d^2 f}{dv^2} + n^2(v) f = 0, \quad (6)$$

$$n^2(v) = -\frac{1 + 0.25\beta^2}{(1 + v^2)^2} - k^2 h^2 + \frac{\omega^2 h^2}{c_s^2 (1 + v^2)} + \frac{gk^2 h [2v + (\gamma - 1)gh/c_s^2]}{\omega^2 (1 + v^2)}. \quad (7)$$

На рис. 3 сплошной линией показана рассчитанная по формуле (7) зависимость $n^2(v)$, а штри-

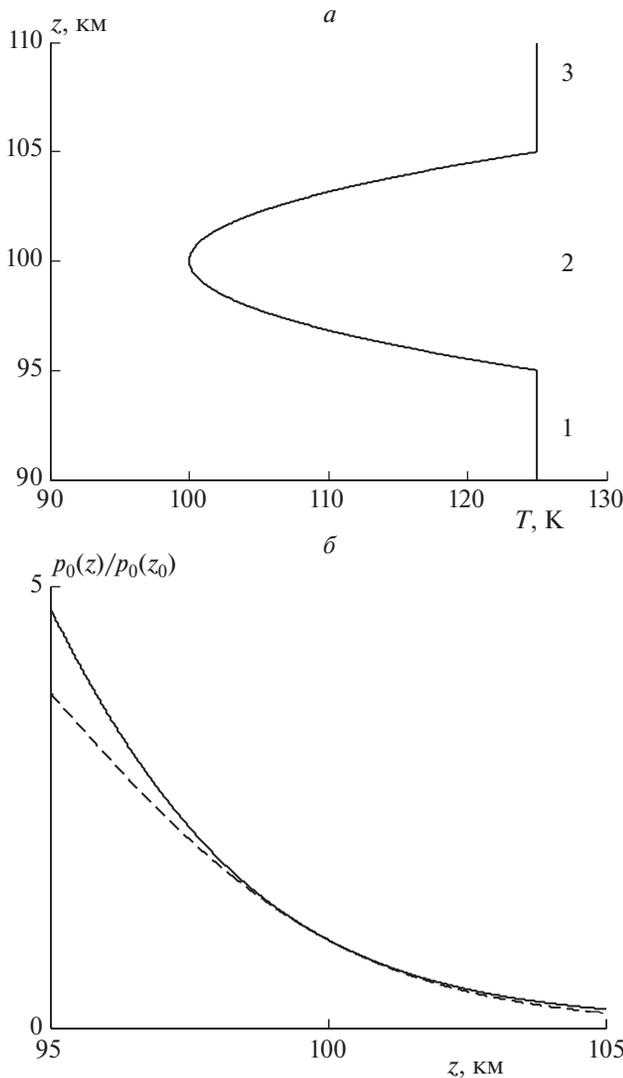


Рис. 2. *a* – Высотный модельный профиль температуры $T(z)$ – пояснения см. в тексте; *б* – высотные зависимости давления $p_0(z)$ – сплошная кривая и плотности $\rho_0(z)$ – штриховая, нормированные на их значения на высоте z_0 .

ховой – ее аппроксимация линейной функцией $n^2 = 4.2v - 1.1$ (см. ниже).

4. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Из свойства непрерывности (сплошности) среды следует, что на границе сред 1 и 2 должно выполняться равенство вертикальных смещений: $\zeta_1 = \zeta_2$. В отсутствие горизонтального ветра это означает равенство вертикальных скоростей $w_1 = w_2$ при одинаковых частотах возмущений в обеих средах. Если на границе нет скачка плотности, т.е. $\rho_{01} = \rho_{02}$, то в качестве второго граничного условия выступает равенство давлений $p_1 = p_2$. Выразим эти

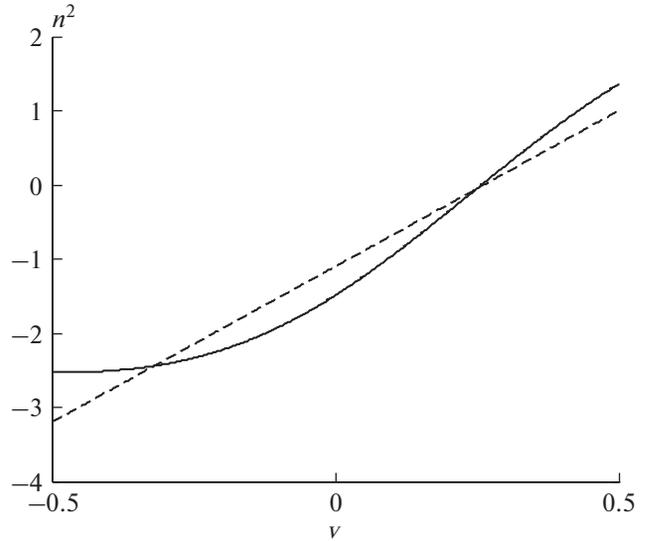


Рис. 3. Зависимость квадрата коэффициента преломления n^2 (сплошная кривая) от величины $v = (z - z_0)/h$ в слое с квадратичным высотным профилем температуры при значениях параметров $H_s = 2.976.4$ м, $\beta = 3.359$, $k = 1.365 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$, $c_s^2 = 4.08648 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \text{ с}^{-2}$, $\omega = 2.74 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $\theta = 30^\circ$. Штриховой кривой показана аппроксимация рассчитанной кривой линейной функцией $n^2 = 4.2v - 1.1$.

условия через дивергенцию скорости χ . Для этой цели воспользуемся выражением из работы [28]:

$$(\omega^4 - g^2 k^2) w = -\omega^2 c^2 \frac{d\chi}{dz} + g(\gamma \omega^2 - k^2 c^2) \chi. \quad (8)$$

Учитывая, что на границе неизменными являются величины вертикальной скорости w , частоты ω , ускорения свободного падения g и горизонтального волнового числа k , из формулы (8) получаем

$$\left(\frac{d\chi_1}{dz} - \frac{d\chi_2}{dz} \right) = g \left(\frac{\gamma}{c^2} - \frac{k^2}{\omega^2} \right) (\chi_1 - \chi_2). \quad (9)$$

Связь давления и плотности в акустико-гравитационных волнах без учета поглощения дается соотношением $dp/dt = c^2 d\rho/dt$. Если воспользоваться уравнением непрерывности $dp/dt + \rho_0 \chi = 0$, получим связь давления и дивергенции скорости в виде $dp/dt + c^2 \rho_0 \chi = 0$. Раскрывая в этом уравнении полную производную по времени и записывая его по обе стороны границы, получим выражение

$$\begin{aligned} i\omega(p_1 - p_2) + g(\rho_{01} w_1 - \rho_{02} w_2) = \\ = c^2(\rho_{01} \chi_1 - \rho_{02} \chi_2). \end{aligned} \quad (10)$$

Равенство левых частей в (10) по разным сторонам границы приводит к соотношению

$$\chi_1 = \chi_2. \quad (11)$$

Из уравнений (9) и (11) окончательно получаем нужные граничные условия применительно к дивергенции скорости и ее производной:

$$\chi_1 = \chi_2, \quad \frac{d\chi_1}{dz} = \frac{d\chi_2}{dz}. \quad (12)$$

Далее полагаем, что на слой с параболической зависимостью равновесной температуры и скорости звука от высоты под углом θ к вертикали падает акустико-гравитационная волна с частотой $\omega = \delta\omega_g$, где δ – безразмерный параметр. Найдем коэффициенты отражения и прохождения АГВ в таком слое.

5. КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОХОЖДЕНИЯ ВОЛНЫ В СЛОЕ С НЕОДНОРОДНЫМ ПРОФИЛЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Перепишем условия (12) для нижней ($z = z_1$) и верхней ($z = z_2$) границ слоя, учитывая, что снизу на слой падает плоская волна, характеризуемая $\chi_{inc} = A \exp(-i\omega t + ikx - i\alpha z)$, с амплитудой $A = 1$, частотой ω , горизонтальным волновым числом k и вертикальным волновым числом α . Разумно предположить, что от слоя отразится волна с $\chi_{ref} = R \exp\{-i\omega t + ikx + i\alpha(z - z_1)\}$ и пройдет через него волна с $\chi_{pas} = D \exp\{-i\omega t + ikx - i\alpha(z - z_2)\}$. Заметим, что частота ω и горизонтальное волновое число k у всех волн одинаковы, так как мы предполагаем, что свойства модельной среды не изменяются со временем и по горизонтали. Вертикальное волновое число α в средах ниже границы 1 и выше границы 2 будет одним и тем же при условии, что температуры этих сред одинаковы (как в принятой нами модели). Этот вывод следует из дисперсионного уравнения для АГВ, которое получается из (5) при условии $c^2(z) = \text{const}$:

$$\omega^4 - \omega^2 c^2 (k^2 + \alpha^2 + k_0^2) + \omega_g^2 c^2 k^2 = 0, \quad (13)$$

где $\omega_g^2 = (\gamma - 1)g^2 c^{-2}$ – квадрат частоты Бранта–Вяйсяля, γ – отношение теплоемкостей при постоянном давлении и объеме, $k_0^2 = (4H^2)^{-1}$.

Подставляя искомую функцию f и плоские волны χ_{inc} , χ_{ref} и χ_{pas} в уравнения (12), найдем коэффициенты отражения R и прохождения D волн для слоя с параболическим профилем температуры, а также определим конкретные условия для функции f . Запишем их при $z = z_1$ и $z = z_2$ в виде

$$\begin{aligned} \frac{df}{dv} + (a - i\alpha^{-1})f &= \\ &= 2(i\alpha y)^{-1} \exp(-i\alpha z_1), \quad \alpha = (\alpha h)^{-1}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{df}{dv} + (a + i\alpha^{-1})f = 0, \quad a = y^{-1} \frac{dy}{dv} = \frac{0.5\beta - v}{1 + v^2}. \quad (15)$$

Если функция f найдена и известна на границах параболического слоя температуры, то коэффициенты отражения и прохождения волны определяются соответственно формулами:

$$R = fy - \exp(-i\alpha z_1), \quad (16)$$

$$D = fy. \quad (17)$$

В этих выражениях коэффициенты отражения и прохождения, а также искомая функция f нормированы на амплитуду волны, падающей на слой. Вертикальное волновое число определяется из дисперсионного уравнения (13) и может быть представлено в виде

$$\alpha^2 = \left[\frac{\omega^2}{c^2} - k_0^2 + k^2 \left(\frac{\omega_g^2}{\omega^2} - 1 \right) \right]. \quad (18)$$

Если ввести обозначения $k = K \sin \theta$, $\alpha = K \cos \theta$, то уравнение (18) запишется в виде

$$K^2 = \frac{\omega^2/c^2 - k_0^2}{1 - \delta^{-2} \sin^2 \theta}.$$

Такая форма записи уравнения позволяет выбрать разумные параметры падающей и прошедшей волн при численном анализе возмущений внутри слоя.

Результаты численного решения уравнений (6) с граничными условиями (14), (15) в виде зависимости функции $f(v)$, которая определяет коэффициенты отражения R и прохождения D плоской акустико-гравитационной волны в слое с параболическим профилем температуры, представлены на рис. 4 при значениях параметров, указанных на рис. 3 (сплошная кривая). Обращаясь к рис. 3, отметим, что для квазилинейной зависимости величины $n^2(v)$ из (6), которая описывается уравнением

$$n^2(v) = 4.2v - 1.1, \quad (19)$$

при значениях параметров, указанных на рисунке, можно получить аналитическое решение сформулированной задачи в функциях Эйри.

Вводя новую независимую переменную по формуле

$$\zeta = 1.61v - 0.423, \quad (20)$$

преобразуем уравнения (6), (19) к стандартному виду уравнения Эйри:

$$\frac{d^2 f_1}{d\zeta^2} + \zeta f_1 = 0. \quad (21)$$

Решением этого уравнения являются функции Эйри $\text{Ai}(\zeta)$, $\text{Bi}(\zeta)$, так что

$$f_1 = C_1 \text{Ai}(\zeta) + C_2 \text{Bi}(\zeta). \quad (22)$$

Свойства функций Эйри хорошо известны [30–32]. Подставляя формулу (22) в граничные условия (14), (15), в которых переменную v следу-

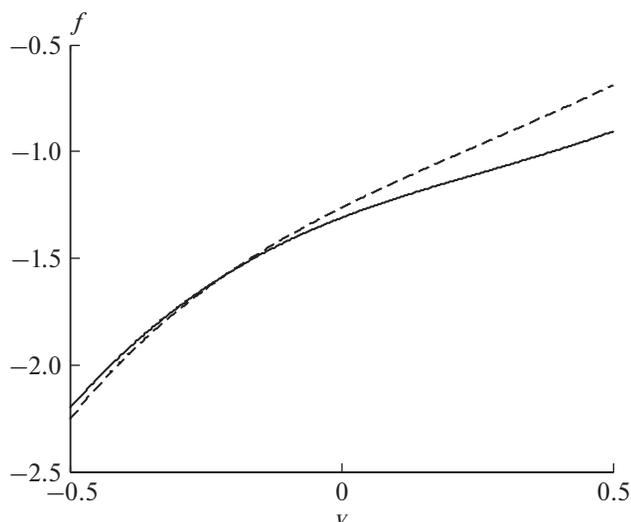


Рис. 4. Зависимость функции $f(v)$, которая определяет коэффициенты отражения R и прохождения D плоской акустико-гравитационной волны в слое с параболическим профилем температуры (численное решение, сплошная кривая) и аналитическое решение $f_1 = C_1 Ai(\zeta) + C_2 Bi(\zeta)$ (формула (22), штриховая кривая) для линейной аппроксимации n^2 , приведенной на рис. 3. Здесь $\zeta = 1.61v - 0.423$.

ет заменить на ζ , определяем константы C_1, C_2 и коэффициенты отражения R и прохождения волн D . Найденное по формуле (22) аналитическое решение для линейной аппроксимации n^2 , приведенной на рис. 3, показано штриховой кривой на рис. 4. Здесь принято, что $\zeta = 1.61v - 0.423$. Видно, что оба решения близки при изменении величины $v = (z - z_0)/h$ в интервале значений $(-0.5; 0)$ и дают удовлетворительное соответствие при $v = (z - z_0)/h = 0-0.5$. В последнем случае максимальное относительное расхождение кривых вблизи границы интервала изменения переменной v составляет не более 40%.

На рис. 5 показана зависимость функции $F(v) = f(v)u$ как решения уравнения (5) от высоты z для значений параметра $\delta = 0.1$ при разных углах падения (θ) волны на параболический слой: $\theta = 30^\circ, 45^\circ$ и 60° – рис. 5а, и для трех значений параметра $\delta = 0.1, 0.2$ и 0.3 – рис. 5б. В первом случае расчеты проведены при следующих значениях величин: при $\theta = 30^\circ K = 2.73 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, k = 1.37 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, \varepsilon_1 = 2.37 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$; при $\theta = 45^\circ K = 1.91 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, k = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, \varepsilon_1 = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$; при $\theta = 60^\circ K = 1.56 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, k = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, \varepsilon_1 = 7.78 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$. Были вычислены коэффициенты отражения R и прохождения D акустико-гравитационной волны для параболического слоя, которые при $\theta = 30^\circ$ оказались равными $R = -0.277 + 0.881i, D = -1.763 + 0.420i$ с модулями $|R| = 0.924$ и $|D| = 1.812$; при $\theta = 45^\circ - R = -0.756 + 0.607i, D = -0.978 - 0.628i$ с

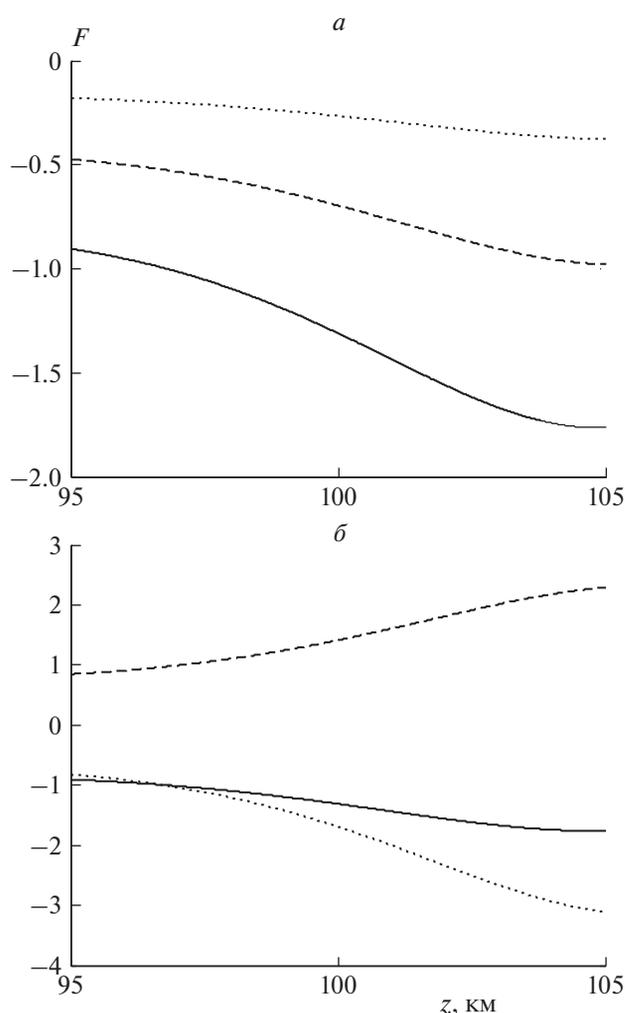


Рис. 5. а – Зависимость решения уравнения (5) функции F от высоты z для значений параметра $\delta = 0.1$ при разных углах падения волны на параболический слой $\theta = 30^\circ$ (сплошная кривая), 45° (штриховая) и 60° (точки); б – зависимость $F(z)$ для значений параметра $\delta = 0.1$ (сплошная кривая), $\delta = 0.2$ (штриховая), $\delta = 0.3$ (точки), т.е. для $\omega = 0.1\omega_g, \omega = 0.2\omega_g, \omega = 0.3\omega_g$ и угла падения $\theta = 30^\circ$.

модулями $|R| = 0.969$ и $|D| = 1.162$; при $\theta = 60^\circ R = -0.919 + 0.365i, D = -0.376 - 0.589i$ с модулями $|R| = 0.989$ и $|D| = 0.699$. Из расчета следует, что с ростом угла падения волны на слой с параболическим профилем температуры коэффициент отражения от слоя растет, а коэффициент прохождения падает.

Во втором случае расчеты проведены для $\delta = 0.1$ при $K = 2.73 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, k = 1.37 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, \varepsilon_1 = 2.37 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$; для $\delta = 0.2$ при $K = 5.77 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, k = 2.88 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, \varepsilon_1 = 4.99 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$, для $\delta = 0.3$ при $K = 9.70 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, k = 4.85 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}, \varepsilon_1 = 8.40 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$. Коэффициенты отражения R и прохождения D в этом случае для $\delta = 0.1$ оказались равными $R =$

$= -0.277 + 0.881i$, $D = -1.763 + 0.420i$ с модулями $|R| = 0.924$ и $|D| = 1.812$; для $\delta = 0.2$ $R = 0.815 - 0.034i$, $D = 2.292 + 1.507i$ с модулями $|R| = 0.815$ и $|D| = 2.743$, для $\delta = 0.3$ $R = -0.690 - 0.082i$, $D = -3.113 - 1.391i$ с модулями $|R| = 0.695$ и $|D| = 3.410$. Из этих данных следует, что с ростом величины параметра δ , т.е. с ростом частоты ω , падает доля энергии волны, отраженной от слоя, и растет доля энергии волны, проходящей через слой.

6. РАСПРОСТРАНЕНИЕ АГВ В СЛОЕ С ЛИНЕЙНЫМ ПРОФИЛЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

В качестве следующего примера рассмотрим слой атмосферы с линейно изменяющейся по высоте температурой в интервале $z_1 \leq z \leq z_2$:

$$T(z) = T_s \left(1 + \frac{z - z_0}{h} \right). \quad (23)$$

Примем следующие значения параметров: $z_0 = 100$ км, $h = 10$ км, $z_1 = 95$ км, $z_2 = 105$ км, $T_1 = 40$ К, $T_2 = 120$ К, $T_s = 80$ К. При таком распределении температуры высота однородной атмосферы H и квадрат скорости звука c_s^2 в слое определяются по формуле

$$\frac{H(z)}{H_s} = \frac{c_s^2}{c_s^2} = 1 + \frac{z - z_0}{h}. \quad (24)$$

При этом уравнение (5) для функции $F(z)$ принимает вид

$$\frac{d^2 F}{dv^2} + \frac{1 - \beta}{1 + v} \frac{dF}{dv} + h^2 \left\{ \frac{\omega^2}{c_s^2 (1 + v)} - k^2 + \frac{gk^2}{h\omega^2} \left[1 + \frac{(\gamma - 1)\beta}{\gamma(1 + v)} \right] \right\} F = 0. \quad (25)$$

После исключения в (25) слагаемого с первой производной при помощи замены $F = f y_1$, где $y_1 = (1 + v)^{(\beta-1)/2}$, получим

$$\frac{d^2 f}{dv^2} + n^2(v) f = 0, \quad (26)$$

$$n^2(v) = \frac{1 - \beta^2}{4(1 + v)^2} + \frac{\omega^2 h^2}{c_s^2 (1 + v)} - k^2 h^2 + \frac{gk^2}{\omega^2 (1 + v)} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} \beta \right). \quad (27)$$

Зависимость $n^2(v)$, определяемая формулой (27), показана сплошной кривой на рис. 6 при значениях параметров $H_s = 2381.1$ м, $\beta = 4.199$, $c_s^2 = 32691.9$ м²/с², $\omega^2 = 2.3533 \cdot 10^{-5}$ с⁻², $k = 1.04719 \cdot 10^{-4}$ м⁻¹. Штриховой кривой на этом рисунке по-

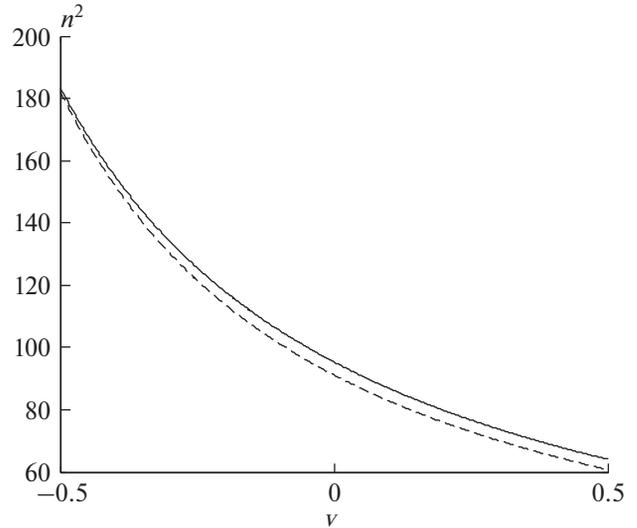


Рис. 6. Зависимость квадрата коэффициента преломления среды n^2 (сплошная кривая) от величины $v = (z - z_0)/h$ по формуле (27) для линейного профиля температуры при значениях параметров $\beta = 4.199$, $H_s = 2381.1$ м, $h = 10^4$ м, $c_s^2 = 3.2691 \cdot 10^4$ м² с⁻², $\omega^2 = 2.3533 \cdot 10^{-5}$ с⁻², $k = 1.04719 \cdot 10^{-4}$ м⁻¹. Штриховой кривой показана зависимость $n^2(v)$, полученная по упрощенной формуле (28).

казана зависимость $n^2(v)$, полученная по упрощенной формуле:

$$n_1^2 = \frac{91.18}{1 + v}, \quad (28)$$

которая, как видно из рис. 6, в указанном интервале изменения переменной v является хорошей аппроксимацией исходной зависимости (27).

Если подставить выражение (28) для n_1^2 в уравнение (26), то можно получить его аналитическое решение с помощью функций Бесселя в виде

$$f = (1 + v)^{1/2} [C_1 J_1(t) + C_2 N_1(t)], \quad (29)$$

$$t = 2[91.8(1 + v)]^{1/2}.$$

Постоянные C_1, C_2 и коэффициенты отражения R и прохождения D определяются из граничных условий (12). Как и для случая параболического профиля температуры (см. разд. 4 и 5), при линейной зависимости температуры от частоты в слое приближенное и точное решения задачи (функции f) близки (см. рис. 7).

На рис. 7 показана зависимость функции f от величины $v = (z - z_0)/h$ как решения уравнения (26) в слое с линейным профилем температуры для показателя преломления n^2 согласно (27) — сплошная линия и для n^2 в виде упрощенного выражения (28) — штриховая. Параметры, использованные при расчетах, указаны в подписи к рис. 7. С использованием граничных условий найдены постоянные

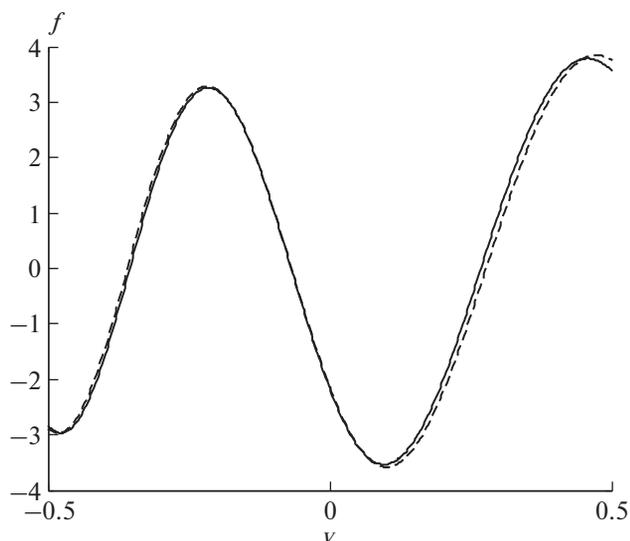


Рис. 7. Зависимость функции f от величины $v = (z - z_0)/h$ как решения уравнения (26) в слое с линейным профилем температуры для показателя преломления n^2 согласно (27) — сплошная кривая и для n^2 в виде упрощенного выражения (28) — штриховая. Расчет выполнен с использованием следующих параметров: $\omega = 0.1\omega_g$, $H_1 = 1190.58 \text{ м}^{-1}$, $\omega^2 = 2.35337 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-2}$, для среды ниже слоя с линейным профилем температуры $\theta_1 = 6.28^\circ$, $\alpha_1 = 9.54321 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$, $c_{s1}^2 = 16345.95 \text{ м}^2 \text{ с}^{-2}$, $\omega_{g1}^2 = 2.3533 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-2}$, для среды выше этого слоя $\theta_1 = 10.2^\circ$, $\alpha_3 = 5.79187 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$, $c_{s3}^2 = 49037.85$, $\omega_{g3}^2 = 2.35337 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-2}$.

коэффициенты в решении с функциями Бесселя: $C_1 = -7.341 + 12.129i$ и $C_2 = 17.677 + 6.297i$, и модули коэффициентов отражения $|R| = 0.233$ и прохождения $|D| = 7.240$. Это означает, что в данном примере падающая волна преимущественно проходит через слой. Кроме того, пример расчета, приведенный на рис. 7, показывает, что численное решение с точным показателем преломления, выраженным формулой (27), и аналитическое решение с его приближенным значением (28) хорошо соответствуют друг другу, особенно в области высот вблизи z_0 , т.е. при $v = 0$. В отличие от случая параболического профиля температуры имеет место волнообразный характер изменения амплитуды $F(z)$ внутри слоя.

Полученные результаты подтверждают физический очевидный факт, что слой с линейно изменяющейся температурой (в отличие от параболического профиля) является преломляющим, т.е. углы падения волны на слой, θ_1 , и выхода из него, θ_3 , различаются, в то время как углы падения и отражения являются одинаковыми. Этот факт легко объяснить с помощью дисперсионного уравнения (18) при учете равенства частот ω и горизонтальных ком-

понент волнового вектора падающей и прошедшей волн, разницы температур и определяемых ею величин в средах 1 и 3.

Можно было бы предположить, что при выполнении условия $\chi = 0$, ($f = 0$) в слоях с неоднородным профилем температуры реализуется волноводный режим распространения АГВ. Но оказывается, что это условие является необходимым, но недостаточным. На самом деле требуется выполнение еще одного условия, а именно $d\chi/dz = 0$ ($df/dz = 0$). Действительно, поток энергии, переносимой волной в вертикальном направлении, равен $\epsilon = pw$. Если выразить ϵ через дивергенцию скорости и ее производную по вертикали, то поток энергии обращается в нуль при одновременном равенстве нулю и величины χ , и ее производной $d\chi/dz$. При одновременном выполнении этих условий отсутствует поток волновой энергии через узлы ($\epsilon = 0$) и возникает волноводный режим распространения АГВ, когда волны распространяются только в горизонтальном направлении, а коэффициент их прохождения через слой равен или близок к нулю.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сформулирована и решена задача о распространении акустико-гравитационных волн через слои атмосферы с параболической и линейной зависимостью равновесной температуры от высоты. Найдены коэффициенты отражения и прохождения волн через такие слои. Выполнен численный анализ вертикальной структуры мод АГВ внутри слоев атмосферы с изменяющейся температурой. Показано, что при наличии таких структур в принципе может быть реализован волноводный режим распространения АГВ в горизонтальном направлении. Следовательно, такие слои могут выполнять роль фильтра при распространении волн от нижележащих областей атмосферы в верхние.

Численный анализ распространения АГВ для некоторых частных случаев подтвержден аналитическими расчетами. Показано удовлетворительное соответствие результатов, полученных тем и другим методами. Разработанная методика расчетов также пригодна для анализа распространения АГВ во всем интервале высот от поверхности Земли до высот ионосферы. Для такого анализа требуется обобщение на случай действия различных источников непосредственно в областях атмосферы с изменяющейся по высоте температурой. Отметим, что в рассмотренных случаях не пригоден метод геометрической оптики вследствие низких частот и больших по сравнению с масштабами слоя длин волн.

В заключение заметим, что аналогичным образом решается и задача о взаимодействии АГВ со слоями, в которых зависимость температуры от

высоты имеет экспоненциальный характер [33]. Полученные результаты могут быть использованы при анализе распространения атмосферных волн в мезосфере и нижней термосфере с реальными высотными профилями температуры нейтральной компоненты.

Стенд СУРА поддерживался в рабочем состоянии в рамках выполнения проекта № 0729-2020-0057 по базовой части госзадания.

Исследования поддержаны Российским научным фондом в рамках гранта № 20-17-00050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Госсард Э., Хук У.* Волны в атмосфере. М.: Мир, 1978.
2. *Hines C.O.* // *Can. J. Phys.* 1960. V. 38. № 11. С. 1441.
3. *Григорьев Г.И.* // *Изв. вузов. Радиофизика.* 1999. Т. 42. № 1. С. 3.
4. *Fritts D.C., Alexander M.J.* // *Rev. Geophys.* 2003. V.41. № 1. P. 1003.
5. *Ma J.Z.G.* // *Global J. Sci. Frontier Res.: F Mathem. Decis. Sci.* 2016. V. 16. № 3. P. 37.
6. *Григорьев Г.И., Савина О.А.* // Неустойчивости и волновые явления в системе ионосфера-термосфера. Горький: ИПФ АН СССР, 1989. С. 26.
7. *Kshevetski S.P., Kurdyayeva Y.A., Gavrilov N.M.* // *Atmosphere.* 2021. V. 12. Issue 7. P. 818; <https://doi.org/10.3390/atmos12070818>
8. *Карпов И.В., Кшевецкий С.П.* // Геомагнетизм и аэрономия. 2014. Т. 54. № 4. С. 553.
9. *Карпов И.В., Кшевецкий С.П., Борчевкина О.П., Радиевский А.В., Карпов И.В.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 1. P. 59.
10. *Песков В.Д., Родионов А.И., Родионова И.П. и др.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 39. № 4. P. 56.
11. *Карпов И.В., Карпов М.И., Борчевкина О.П., Якимова Г.А., Коренькова Н.А.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 7. С. 79.
12. *Карпов И.В., Борчевкина О.П., Васильев П.А.* // *Хим. физика.* 2020. Т. 39. № 4. С. 63.
13. *Келлер Дж.Б., Пападакис Дж.С.* Распространение волн и подводная акустика. М.: Мир, 1980.
14. *Брюнелли Б.Е., Намгаладзе А.А.* Физика ионосферы. М.: Наука, 1988.
15. *Шефов Н.Н., Семенов А.И., Хомич В.Ю.* Излучение верхней атмосферы – индикатор ее структуры и динамики. М.: ГЕОС, 2006.
16. *Шалимов С.Л.* Атмосферные волны в плазме ионосферы. М.: ИФЗ РАН, 2018.
17. *Беликович В.В., Бенедиктов Е.А., Толмачёва А.В., Бахметьева Н.В.* Исследование ионосферы с помощью искусственных периодических неоднородностей. Н. Новгород: Изд-во ИПФ РАН, 1999.
18. *Бахметьева Н.В., Беликович В.В., Григорьев Г.И., Толмачева А.В.* // *Изв. вузов. Радиофизика.* 2002. Т. 45. № 3. С. 233.
19. *Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Толмачёва А.В.* // *Изв. вузов. Радиофизика.* 2010. Т. 53. № 11. С. 695.
20. *Толмачева А.В., Григорьев Г.И., Бахметьева Н.В.* // *Хим. физика.* 2013. Т. 32. № 9. С. 89.
21. *Tolmacheva A.V., Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Kalinina E.E.* // *Adv. Space Res.* 2015. V. 56. P. 1185.
22. *Бахметьева Н.В., Вяхирев В.Д., Григорьев Г.И. и др.* // *Геомагнетизм и аэрономия.* 2020. Т. 60. № 1. С. 99.
23. *Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Tolmacheva A.V., Zhetysaykov I.N.* // *Atmosphere.* 2019. V. 10. Issue 8. P. 450; <https://doi.org/10.3390/atmos10080450>
24. *Григорьев Г.И., Толмачева А.В.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 5. С. 91.
25. *Бахметьева Н.В., Бубукина В.Н., Вяхирев В.Д. и др.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 12. С. 44.
26. *Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Толмачева А.В., Калинина Е.Е.* // *Хим. физика.* 2018. Т. 37. № 5. С. 1.
27. *Bakhmetieva N.V., Grigoriev G.I., Tolmacheva A.V., Kalinina E.E.* // *Proc. V Intern. conf. "Atmosphere, Ionosphere, Safety".* Kaliningrad, 2016. P. 110.
28. *Ламб Г.* Гидродинамика. М.: ОГИЗ, 1947.
29. *Камке Э.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Физматлит, 1961.
30. *Бреховских Л.М.* Волны в слоистых средах. М.: Наука, 1957.
31. *Фок В.А.* Таблицы функций Эйри. М.: ГТТИ, 1946.
32. *Абрамовиц М., Стиган И.* Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979.
33. *Савина О.Н.* // *Геомагнетизм и аэрономия.* 1996. Т. 36. № 2. С. 180.

**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 551.510.535

**СВЯЗЬ ИОНОСФЕРНЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ С ДИНАМИЧЕСКИМИ
ПРОЦЕССАМИ В ТРОПОСФЕРЕ**

© 2022 г. Г. В. Голубков^{1,2}, С. О. Адамсон¹, О. П. Борчевкина³, П. К. Ванг^{4,5}, Ю. А. Дьяков^{1,4},
И. И. Ефишов³, И. В. Карпов³, Ю. А. Курдяева³, Е. Е. Луховицкая¹, О. А. Ольхов¹,
Н. Ю. Тепеницына³, С. Я. Уманский¹, И. И. Шагимурагов³,
В. Л. Шаповалов¹, Г. А. Якимова³, М. Г. Голубков^{1*}

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

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

⁴Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

⁵Факультет авионики и аэронавтики Национального университета Ченг Кунг, Тайнань, Тайвань

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

Поступила в редакцию 10.01.2022;

после доработки 14.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

Определение физических механизмов передачи энергии тропосферных возмущений в ионосферу является одной из фундаментальных проблем физики атмосферы. К таким возмущениям приводят как регулярные события (прохождение солнечного терминатора), так и нерегулярные (метеорологические шторма, землетрясения, солнечные затмения и др.). В настоящей работе приведены результаты наблюдения тропосферных и ионосферных возмущений в периоды прохождения солнечного терминатора, солнечного затмения и метеорологического шторма. Лидарное зондирование показало, что во время развития этих событий в тропосфере формируются области с заметным повышением амплитуд вариаций плотности, давления и температуры с периодами, соответствующими акустическим и внутренним гравитационным волнам (АВ и ВГВ соответственно). Одновременные спутниковые измерения демонстрируют отклик ионосферы на тропосферные возмущения. По данным наблюдений для каждого из событий определены характерные периоды, временные и пространственные масштабы вариаций. Установлено, что время отклика ионосферы на тропосферные возмущения составляет 30–40 мин. В результате численного моделирования с использованием программного комплекса “AtmoSym” показано, что нелинейные и диссипативные процессы в термосфере приводят к образованию источников вторичных волн с периодами, большими, чем у первичных АВ и ВГВ, распространяющихся вертикально вверх из тропосферы в термосферу. Обсуждается также вопрос о влиянии тропосферных возмущений на работу глобальных навигационных спутниковых систем.

Ключевые слова: солнечный терминатор, солнечное затмение, метеорологический шторм, лидарное зондирование, тропосферные возмущения, акустические и внутренние гравитационные волны, спутниковые измерения, ионосферный отклик.

DOI: 10.31857/S0207401X22050053

1. ВВЕДЕНИЕ

Одна из ключевых проблем физики атмосферы – определение связи динамических процессов, протекающих в нижней атмосфере, с изменением параметров плазмы ионосферы, т.е. установление физических механизмов передачи энергии возмущения из тропосферы в верхнюю атмосферу и ионосферу. К таким возмущениям относятся как регулярные события (прохождение солнечного терминатора), так и нерегулярные (метеорологи-

ческие шторма, землетрясения, солнечные затмения и т.д.). Попытки объяснить эту связь с точки зрения химической физики ранее к успеху не привели [1].

Согласно экспериментальным данным [2–8], реакция верхней атмосферы и ионосферы проявляется в течение нескольких часов после возникновения возмущений вблизи поверхности Земли. Изменение ионосферных параметров плазмы, вызванное сейсмическими процессами, наблю-

дается за несколько суток и более до землетрясения и характеризуется увеличением электронной концентрации над эпицентральной областью [9–11]. Одним из основных индикаторов предвестников землетрясений служит радиоактивный радон $^{222}_{86}\text{Rn}$, который является источником α -частиц (^4_2He). Его распад приводит к образованию нуклида $^{218}_{84}\text{Po}$ с выделением энергии в 5.59 МэВ [12]:



В работе [13] было показано, что α -частицы с энергией более 5 МэВ легко проникают в нижнюю ионосферу и эффективно ионизируют нейтральную среду.

Динамические процессы в тропосфере приводят к отклонению давления, температуры, плотности и химического состава от среднестатистических значений. В исследованиях динамики нижней атмосферы широкое распространение получили методы зондирования с применением лидарных измерений [14–16]. Преимущества использования последних заключаются в их высоком пространственном и временном разрешении и возможности проведения длительных наблюдений. Методы лидарного зондирования основываются на процессах упругого рассеяния лазерного излучения на частицах среды, включая аэрозоли. При этом по принимаемому рассеянному сигналу можно судить о распределении и характеристиках аэрозолей, а также о вариациях параметров атмосферы.

Проходя вдоль трассы зондирования, лазерный импульс поглощается и рассеивается на молекулах и аэрозолях среды. При этом часть рассеянного назад излучения может быть собрана и сфокусирована с помощью приемной аппаратуры на фотодетектор, который преобразует ее в электрический сигнал, пропорциональный интенсивности падающего светового потока. В результате расстояние до любого рассеивающего объекта на трассе зондирования однозначно определяется по времени задержки с момента посылки лазерного импульса. Интенсивность принятого сигнала в каждый момент времени зависит от свойств конкретного рассеивающего объема атмосферы и от характеристик атмосферной трассы зондирования на двойном пути от источника до рассеивающего объекта и обратно [17]. Такое дистанционное зондирование позволяет определять различные параметры: эффективные радиусы аэрозольных частиц, их объемную концентрацию, коэффициент обратного рассеяния, коэффициент преломления среды и т.д.

Существующие гипотезы о механизмах влияния нижней атмосферы на состояние верхней атмосферы и ионосферы основываются на представлениях о генерации акустических и внутренних гравитационных волн (АВ и ВГВ соответственно) в тропо-

сфере и их распространении до высот верхней атмосферы [2, 10, 18–22]. Внутренние гравитационные волны или инерционно-гравитационные волны – одна из форм колебательных движений, которые существуют в атмосфере как упругой среде. Термин “гравитационные” в названии данного типа волн указывает на то, что сила тяжести является одним из факторов, определяющих существование ВГВ.

Скорость распространения различных волновых составляющих зависит от их частотных и пространственных масштабов. Для низкочастотных планетарных и приливных волн [23] эта скорость мала по сравнению со скоростью звука. Моделирование ионосферных сейсмических явлений на основе представлений о распространении среднemasштабных ВГВ из эпицентральной области позволяет воспроизвести амплитуды ионосферных возмущений, однако не объясняют их локализацию и устойчивость в период подготовки землетрясений [2].

В настоящей работе основное внимание уделено ВГВ с периодами, близкими к периоду Брента–Вайсяля [21], и акустическим волнам, которые возбуждаются в тропосфере. Они могут распространяться практически вертикально и достаточно быстро достигать высот ионосферы [20, 22]. В теоретических исследованиях [18–20] было показано, что нелинейные и диссипативные процессы, сопровождающие распространение таких АВ и ВГВ, приводят к формированию крупномасштабных неоднородностей в верхней атмосфере и усилению влияния турбулентных процессов в нижней термосфере. Малые временные задержки в проявлении возмущений в различных слоях атмосферы, включая локализацию возмущений непосредственно над источниками в нижней атмосфере, могут быть также объяснены на основе представлений о гравитационных и инфразвуковых волнах [10, 18].

Следует отметить, что при мониторинге ионосферы в периоды тропосферных возмущений часто наблюдается возникновение таких явлений, как F-рассеяние и поглощение в D-слое. Эти процессы оказывают существенное влияние на определение частотных характеристик, которые связаны с изменениями параметров плазмы в F-слое ионосферы [24]. В последние годы широкое распространение в экспериментальных исследованиях ионосферы получили методы анализа полного электронного содержания (ПЭС), определяемого по наблюдениям сигналов глобальных навигационных спутниковых систем ГЛОНАСС/GPS. Планетарные карты ПЭС, построенные по данным более 6000 приемных станций GPS, широко и успешно применяются для исследования динамики ионосферы при различных геофизических условиях [25, 26]. Так, например, в работах [27, 28] рассмотре-

ны возмущения ионосферы в период солнечного затмения. В результате проведенных наблюдений и теоретических исследований [27–35] было установлено, что существенное влияние на состояние ионосферы оказывают АВ и ВГВ, распространяющиеся вверх из области метеорологического возмущения.

Цель данного исследования заключалась в экспериментальном подтверждении предложенного ранее механизма передачи энергии тропосферных возмущений, возникающих в период прохождения солнечного терминатора, солнечного затмения и метеорологического шторма, в ионосферу за счет вертикального распространения акустических и внутренних гравитационных волн. Благодаря одновременному использованию лидарного зондирования и спутниковых GPS-измерений предполагалось оценить вертикальную структуру и локализацию источника волн, а также определить характерное время отклика ионосферы на различные тропосферные возмущения.

Статья организована следующим образом.

В разд. 2 приводится методика лидарных измерений: дано описание оптической схемы двухканального анализатора приемного блока, перечислены технические характеристики двухволнового атмосферного лидара ЛСА-2С, предложен алгоритм анализа принимаемого отраженного сигнала.

Раздел 3 посвящен обработке результатов спутниковых измерений. Здесь представлена методика восстановления ПЭС по данным GPS-измерений, получена формула для определения ПЭС по кодовым измерениям на двух частотах, описан метод расчета спектра вариаций ПЭС.

В разд. 4 подробно обсуждаются особенности вертикального распространения акустических и внутренних гравитационных волн в атмосфере. Для наглядности приведены данные расчета вертикального профиля периодов распространяющихся волн.

Важным современным инструментом теоретического исследования волновых процессов в атмосфере является численное моделирование, поэтому разд. 5 посвящен краткому описанию модели “AtmoSum”, используемой для исследования генерации и распространения АВ и ВГВ в атмосфере с учетом нелинейных и диссипативных процессов, а также реальной стратификации среды.

Результаты и их обсуждение приведены в разд. 6. Здесь представлены данные по одновременному использованию лидарного зондирования и спутниковых GPS-измерений в периоды прохождения утреннего и вечернего терминаторов, солнечного затмения и метеорологического шторма. Приводится оценка вертикальной структуры и локализации источника волн, а также определено характерное время отклика ионосферы на различные тропосферные возмущения. В конце дан-

ного раздела обсуждается влияние физико-химических процессов в D- и E-слоях ионосферы на формирование ее отклика на тропосферные возмущения.

2. МЕТОДИКА ЛИДАРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

В исследованиях динамики атмосферы широкое распространение получили методы лидарного зондирования, которые относятся к активным методам дистанционного зондирования. По принципу действия лидары можно разделить на четыре класса: аэрозольные лидары (рэлеевские лидары), лидары на комбинационном рассеянии (рамановские лидары), на резонансных эффектах и на дифференциальном поглощении рассеянного излучения.

Схема работы *рэлеевского лидара* [36–38] основана на совмещении приемника и источника излучения, что позволяет изменять зенитный угол и азимут зондирования. Для зондирования используют несколько вариантов систем: одноволновые, многоволновые и поляризационные. Многообразие таких систем связано с важностью получения информации о физических параметрах атмосферного аэрозоля, которые зачастую определяют тип загрязнения среды.

Рамановский лидар используется для измерений концентраций ряда молекул атмосферы, включая N_2 , O_2 , H_2O , SO_2 и CO_2 [39]. Его использование требует мощных лазеров, больших телескопов, длительных времен накопления и обычно ограничено измерениями высокими концентрациями молекул.

Лидар на резонансных эффектах характеризуется тщательным подбором как длины волны излучения лазера, так и длины волны излучения, регистрируемого приемником, для того чтобы они совпадали с длиной волны линии поглощения исследуемого компонента атмосферы. Возбуждение молекулы на частоте поглощения приводит к резонансному рассеянию, которое может быть значительно более интенсивным, чем нерезонансное. Этот метод успешно применяется для измерения концентраций атомов натрия и калия на больших высотах [40, 41].

Работа *лидара на дифференциальном поглощении рассеянного излучения* зависит от рассеяния на аэрозолях атмосферы, но измерения концентраций выбранного вида молекул осуществляются по их поглощению [42]. В основу метода заложено использование по крайней мере двух лазерных пучков с различными длинами волн, которые последовательно или одновременно посылаются вдоль одного и того же направления в атмосферу. Первый лазерный пучок поглощается исследуемыми молекулами, в то время как второй пучок с близкой длиной волны поглощается не очень сильно. Так как пучки соответствуют разным длинам волн,

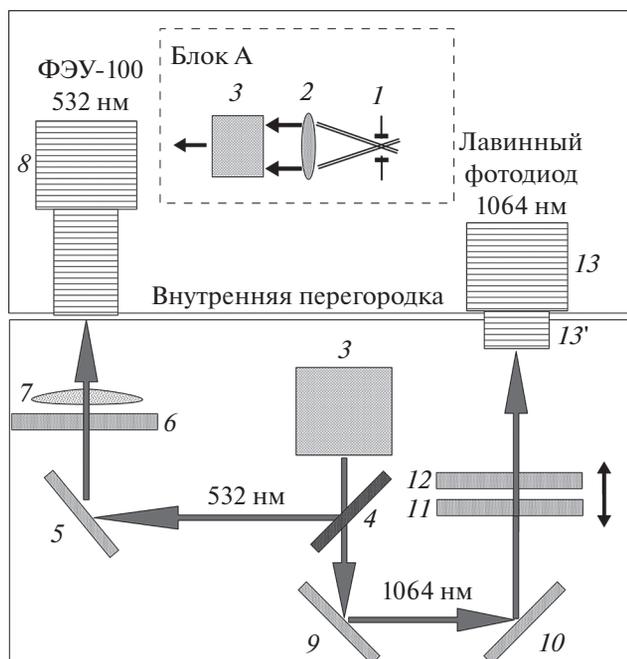


Рис. 1. Оптическая схема двухканального анализатора приемного блока. Блок А – блок для пропускания луча из телескопа: 1 – диафрагма поля зрения, 2 – коллимирующая линза, 3 – поворотное зеркало, 4 – спектроделитель каналов. Канал 532 нм: 5 – диэлектрическое зеркало, 6 – интерфильтр, 7 – фокусирующая линза, 8 – модуль ФЭУ-100. Канал 1064 нм: 9 и 10 – диэлектрические зеркала, 11 – нейтральный фильтр, 12 – интерфильтр, 13 – модуль лавинного фотодиода, 13' – объектив модуля ЛФ.

то сечения аэрозольного рассеяния можно считать практически одинаковыми для обоих случаев. Различие в интенсивности рассеяния лучей в атмосфере обусловлено разницей в их поглощении исследуемыми молекулами. Анализ зарегистрированных сигналов от обоих лучей как функций времени позволяет проводить пространственно-разрешенные измерения концентрации поглощающих молекул.

В данной работе представлены результаты лидарного зондирования тропосферных аэрозолей на станции KLGD (Калининград, Россия: 54.7° с.ш., 20.5° в.д.). Для наблюдений был использован двухволновой рэлеевский лидар ЛСА-2С производства ООО «Обнинская фотоника» (Обнинск, Россия). На рис. 1 представлена оптическая схема двухканального анализатора приемного блока. Двухканальный анализатор предназначен для разделения отраженного атмосферой светового сигнала на отдельные спектральные компоненты и регистрации разделенных световых потоков фотодетекторами с последующей передачей информации в систему регистрации и обработки сигнала. В анализаторе используются два типа фотодетекторов: фотоумножитель ФЭУ-100 в ка-

нале с длиной волны $\alpha = 532$ нм и лавинный фотодиод (ЛФ) в канале с $\alpha = 1064$ нм. В плоскости входной апертуры анализатора (по оптической оси телескопа) расположена плоская пластина с набором диафрагм поля зрения, объединенная с коллимирующей линзой и поворотным зеркалом в один блок. Обратная рассеянная радиация проходит из телескопа через диафрагму поля зрения 1 (рис. 1). Коллимирующая линза Фабри 2, установленная за диафрагмой, формирует из света, собранного телескопом, почти параллельный луч. Этот луч поворачивается зеркалом 3 на 90° в направлении селективно отражающего спектроделителя 4, который отражает излучение с $\lambda = 532$ нм и пропускает излучение с $\lambda = 1064$ нм, разделяя тем самым световой поток на два канала. Излучение с $\lambda = 532$ нм, отразившись от диэлектрического зеркала 5, поступает на фотокатод ФЭУ 8 через интерференционный фильтр 6 и фокусирующую линзу 7. Поворотные диэлектрические зеркала 9 и 10 направляют излучение с $\lambda = 1064$ нм на модуль лавинного фотодиода 13 через блок фильтров, состоящий из сменного нейтрального фильтра 11 и интерференционного фильтра 12. Интерференционные фильтры служат для отделения сигналов обратного рассеяния от фоновой солнечной радиации. Нейтральный фильтр используется для изменения интенсивности светового сигнала, поступающего на лавинный фотодиод. Изображение главного зеркала телескопа формируется на фотокатод ФЭУ и светочувствительной площадке ЛФ с помощью фокусирующей линзы 7 и объектива 13' модуля лавинного фотодиода соответственно. Это обеспечивает постоянство положения пятна засветки на фотокатод и светочувствительной площадке при изменении расстояния зондирования.

Лидар ЛСА-2С обладает следующими техническими характеристиками: излучатель – Nd:YAG-лазер LS-2131 с рабочими длинами волн 1064 и 532 нм с энергией накачки до 25 Дж и частотой повторения импульсов не более 20 Гц. Для обратно рассеянного излучения используется приемник типа Кассегрена с диаметром главного зеркала приемного телескопа 260 мм и фокусным расстоянием 1050 мм. Время измерения одного профиля аэрозоля составляет не более 15 мин. Фотоприемник для канала с $\alpha = 1064$ нм обладает эффективностью фотокатода в 40% и полушириной пропускания интерфильтра (на уровне 0.5), равной 3 нм. Для канала с $\alpha = 532$ нм используется фотоумножитель ФЭУ-100 с квантовой эффективностью фотокатода, равной 10%, и полушириной пропускания в 2 нм.

Описание алгоритма автоматического определения параметров аэрозоля дано в работе [43]. Алгоритм реализован в виде программного пакета для обработки результатов измерений лидара ЛСА-2С с использованием корреляционных параметрических

зависимостей между размерами частиц аэрозолей и отношением коэффициентов обратного рассеяния на указанных длинах волн зондирования. В результате применяемый лидар позволяет определять характеристики аэрозолей на расстояниях вплоть до 20 км.

Наблюдаемая на приемнике интенсивность рассеянного лидарного сигнала отражает интегральную динамику атмосферы вдоль всей траектории луча распространения длиной

$$L_m = cm\Delta t, \quad (2)$$

где c – скорость света, m – номер строба (максимальное значение $m = 2000$), Δt – длительность импульса. При этом длина траектории луча распространения L_m связана с вертикальным расстоянием h от поверхности Земли до области локализации тропосферной неоднородности простым соотношением:

$$h = L_m \sin \beta = cm\Delta t \sin \beta, \quad (3)$$

где $\beta = 45^\circ$ – угол наклона луча лазера к горизонту.

Спектральный анализ полученных в наблюдениях временных рядов позволяет определить частотные диапазоны, характерные для вариаций атмосферных параметров на различных высотах. Для исследования динамики выделенных атмосферных слоев используется функция $F(t)$, являющаяся разностью интенсивностей сигналов для различных стробов:

$$F(t) = f_{m+1}(t) - f_m(t), \quad (4)$$

где $f_m(t)$ – интенсивность рассеянного сигнала в стробе с номером m .

Далее применяется вейвлет-преобразование функции с использованием $F(t)$ в качестве ядра преобразования вейвлета Морле. Прямое интегральное вейвлет-преобразование сигнала представляет собой скалярное произведение сигнала на ядро (или носитель) преобразования – функцию ψ заданного типа. Функция $W(a, b)$ является вейвлет-образом сигнала $F(t)$ по независимым переменным a и b :

$$W(a, b) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t)\psi_{ab}(t)dt, \quad (5)$$

$$\psi_{ab}(t) = |a|^{-1/2} \psi\left(\frac{t-a}{b}\right); \quad a, b \in R; \quad \psi(t) \in L^2(R). \quad (6)$$

Аналитическое представление вейвлета Морле выглядит как

$$\psi(t) = \exp(ik_0 t) \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right). \quad (7)$$

Параметры b и a в (6) определяют период и сдвиг по времени возмущений в анализируемом ряде $F(t)$. Наиболее часто используемый базис строится на основе локализованного в k - и t -простран-

стве вейвлета Морле. Изменение $W(a, b)$ со временем позволяет судить о типах волновых возмущений и времени их появления [44].

Поскольку интенсивность рассеянного лидарного сигнала при зондировании для каждой из длин волн зависит от размеров и параметров рассеивающего аэрозоля, то в общем случае спектры вариаций возмущений тропосферы, снятые в различных каналах, должны отличаться друг от друга. Картины спектров могут быть похожи только при условии, что лидарный сигнал отражается от масштабной неоднородности в тропосфере, относящейся ко всем типам аэрозолей.

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОДЕРЖАНИЯ ПО ДАННЫМ GPS-ИЗМЕРЕНИЙ

Общий принцип измерений координат приемника спутниковых сигналов глобальной навигационной системы GPS достаточно прост. Эти координаты определяются из выражения для “псевдодальности” между приемником и спутником [45]:

$$P = \left[(x_R - x_S)^2 + (y_R - y_S)^2 + (z_R - z_S)^2 \right]^{1/2} + c(\tau_I + \tau_C + \tau_E), \quad (8)$$

где x_S, y_S, z_S – координаты спутника; x_R, y_R, z_R – координаты приемника; τ_I – ионосферная задержка; τ_C – отклонение часов приемника от системного времени GPS, τ_E – приборная задержка в аппаратуре спутника и приемника, включающая ошибку измерений. Величина P отличается от действительного расстояния (дальности)

$$D = \left[(x_R - x_S)^2 + (y_R - y_S)^2 + (z_R - z_S)^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

наличием ошибок измерений, содержащихся во втором слагаемом выражения (8). Определяя псевдодальности как минимум до четырех различных спутников, можно рассчитать τ_C и три координаты приемника. Измеряемым параметром для определения P является либо время распространения сигнала, либо изменение фазы несущей радиоволны на трассе “спутник–приемник”. В соответствии с этим различают *кодовые* и *фазовые* измерения псевдодальности.

Передачики, установленные на спутниках GPS, излучают на двух несущих частотах: $f_1 = 1575.42$ МГц и $f_2 = 1227.60$ МГц. В случае кодовых измерений псевдодальности P измеряемым параметром является время задержки τ между моментом излучения и моментом регистрации сигнала. Тогда из принятого со спутника сигнала в приемнике выделяется доступный код (C/A или P) и с помощью корреляционного анализа находится его сдвиг относительно аналогичного кода, кото-

рый выделяет сам приемник. Двухчастотный приемник может выдавать три вида кодовых измерений псевдодальности: по С/А-коду и Р-коду на частоте f_1 и Р-коду на частоте f_2 . Во время фазовых измерений псевдодальности измеряемым параметром является разность фаз $\Delta\varphi$ двух несущих радиоволн: принятой приемником и сгенерированной в самом приемнике.

Как было указано выше, одним из ключевых параметров ионосферы является полное электронное содержание. Существует несколько алгоритмов восстановления ПЭС по данным GPS-приемников. Например, ПЭС можно определять по двухчастотным фазовым измерениям псевдодальности, по кодовым и фазовым измерениям псевдодальности на основной частоте, а также по данным кодовых измерений псевдодальности на двух частотах.

В настоящей работе применялся метод определения ПЭС по кодовым измерениям псевдодальности на несущих частотах GPS f_1 и f_2 . В этом случае групповой путь радиоволны определяется по формуле Дэвиса [46]:

$$P_{1,2} = c\tau_{1,2} = \int_0^D n'_{1,2} ds, \quad (10)$$

где $P_{1,2}$ – групповой путь соответственно для частот f_1 и f_2 , $\tau_{1,2}$ – время распространения сигналов. Групповой показатель преломления $n'_{1,2}$ в ионосфере сигналов на частотах f_1 и f_2 определяется как

$$n'_{1,2} = n_{1,2} + f_{1,2} \frac{\partial n_{1,2}}{\partial f_{1,2}}. \quad (11)$$

Если пренебречь влиянием магнитного поля Земли, то коэффициент преломления $n_{1,2}$ определяется простым выражением [46]:

$$n_{1,2} \approx 1 - \frac{40.308n_e}{f_{1,2}^2}, \quad (12)$$

где n_e – локальная концентрация электронов. В этом приближении с учетом выражения (12) легко получить, что

$$n'_{1,2} \approx 1 + \frac{40.308n_e}{f_{1,2}^2}. \quad (13)$$

Тогда выражение для псевдодальности (10) принимает вид

$$P_{1,2} = D + \frac{40.308}{f_{1,2}^2} \int_0^D n_e ds + c[\tau_C + (\tau_E)_{1,2}]. \quad (14)$$

Второе слагаемое в правой части выражения (14) называется ионосферной поправкой к дальности,

которая определяется ионосферной задержкой спутникового сигнала τ_I на частоте f . Величина

$$I = \int_0^D n_e ds \quad (15)$$

называется полным электронным содержанием. Используя выражение (14), записанное по отдельности для двух частот, нетрудно получить формулу для определения ПЭС по кодовым измерениям на двух частотах:

$$I = \frac{1}{40.308} \frac{f_1^2 f_2^2}{f_1^2 - f_2^2} \{ (P_2 - P_1) + c[(\tau_E)_1 - (\tau_E)_2] \} = M[(P_2 - P_1) + \delta P_{12}], \quad (16)$$

где δP_{12} – аппаратная задержка (ошибка измерения дальности по Р-коду), а коэффициент M определяется как

$$M = \frac{1}{40.308} \frac{f_1^2 f_2^2}{f_1^2 - f_2^2} = 9.52 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}. \quad (17)$$

Следует отметить, что аппаратные поправки для спутника и приемника слабо изменяются во времени и с достаточно высокой степенью точности их можно считать фиксированными в течение суток [47].

В случае реальных наблюдений на одной из наземных GPS-станций проводятся одновременные измерения набора дифференциальных задержек ΔP^i , где i – номер спутника. Анализ вариации групповых задержек показывает, что измеренные величины ΔP^i имеют значительный случайный разброс [48]. Иногда дисперсия может составлять 1–2 м. Значительное ее уменьшение достигается путем усреднения на определенном интервале времени. Кроме того, остаются еще вариации ΔP неионосферного происхождения. Поэтому для повышения точности расчетов следует использовать максимально возможное число отчетов ΔP для различных спутников с большим периодом T . Поскольку нас интересовала высокочастотная составляющая вариаций ПЭС (с периодами 5–20 мин), то был определен спектр вариаций функции

$$G(t) = I(t) - \frac{1}{T} \int_{t-T/2}^{t+T/2} I(\tau) d\tau, \quad (18)$$

являющейся разностью текущих вариаций ПЭС, определенных по наблюдениям с шагом в 30 с и сглаженных с окном сглаживания $T = 1$ ч.

В настоящей работе все спектры вариаций ПЭС восстанавливались по данным спутниковых GPS-наблюдений на среднеширотной станции LAMA (Ламковко, Польша: 53°53' с.ш., 20°40' в.д.), которая является ближайшей к месту проведения лидарного зондирования тропосферы и находится

на расстоянии 85 км от станции KLGD. Восстановление ПЭС проводилось с использованием комплекса алгоритмов и программ, разработанных в Калининградском филиале ИЗМИРАН [48, 49].

4. ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ И ВНУТРЕННИХ ГРАВИТАЦИОННЫХ ВОЛН В АТМОСФЕРЕ

Как отмечалось выше, особенности вертикального распространения акустических и внутренних гравитационных волн существенно зависят от их пространственных и временных масштабов. Если рассматривать волны относительно небольших временных масштабов (периодом в несколько часов), то процессы распространения АВ и ВГВ можно описать двумерными уравнениями гидродинамики, включающими высоту и горизонтальную координату. Для качественного анализа волновых процессов обычно рассматривают изотермическую атмосферу и пренебрегают нелинейными и диссипативными процессами в атмосфере. В этом случае условие разрешения уравнений гидродинамики определяется хорошо известным дисперсионным соотношением [21, 50]:

$$k_z^2 = \left(\frac{\omega_g^2}{\omega^2} - 1 \right) k_x^2 - \frac{1}{4H^2} + \frac{\omega^2}{v^2}, \quad (19)$$

где k_x и k_z – горизонтальная и вертикальная компоненты волнового вектора, ω_g – частота Брента–Вайсяля, ω – частота волны, v – скорость звука, H – высота однородной атмосферы, которая представляется как

$$H = \frac{k_B T_n}{Mg}. \quad (20)$$

Здесь k_B – константа Больцмана, T_n – температура нейтральной среды, M – молекулярная масса атмосферного газа, g – ускорение свободного падения. Выражение для скорости звука имеет вид

$$v = (\gamma g H)^{1/2}, \quad (21)$$

где γ – показатель адиабаты.

Из выражения (19) следует, что компоненты волнового вектора \mathbf{k} могут быть одновременно действительны (т.е. волны могут распространяться в произвольном направлении) при выполнении одного из следующих двух условий:

$$\omega > \omega_a = \frac{\gamma g}{2v} \quad (22)$$

или

$$\omega < \omega_g = (\gamma - 1)^{1/2} \frac{g}{v}. \quad (23)$$

Выражение (22) определяет акустическую ветвь волновых процессов. Величина ω_a представляет

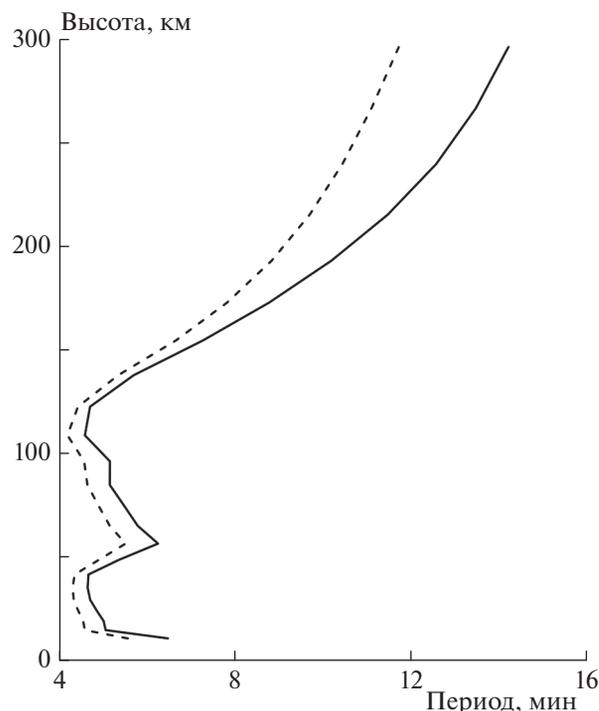


Рис. 2. Вертикальный профиль периодов волн, распространяющихся в атмосфере, рассчитанный с использованием данных из работы [58]. Сплошная линия – волна с частотой Брента–Вайсяля, штриховая – волна с частотой акустического обрезания.

собой наименьшую возможную частоту АВ и называется частотой акустического обрезания. Условие (23) определяет низкочастотную ветвь, соответствующую ВГВ, а частота Брента–Вайсяля ω_g есть максимально возможная частота ВГВ. На рис. 2 представлены вертикальные профили периодов волн, соответствующих частоте Брента–Вайсяля и частоте акустического обрезания. Видно, что временные и частотные характеристики АВ и ВГВ, распространяющихся в атмосфере, существенно зависят от высоты.

В работе [22] было показано, что при вертикальном распространении АВ с периодами, составляющими менее 4 мин, могут достигать высот ионосферы. Кроме того, авторами работы [20] было установлено, что это возможно при отклонении АВ от вертикального распространения не более чем на 20° . Предельная высота распространения АВ определяется диссипативными процессами в верхней атмосфере. Действительно, в исследованиях инфразвуковых волн отмечается резкое изменение характеристик на высотах, превышающих 150 км [51].

Более сложная ситуация возникает при распространении ВГВ с частотами, близкими к частоте Брента–Вайсяля. В первую очередь это связано с изменением частоты Брента–Вайсяля с

увеличением высоты (см. рис. 2). Так, волны, возбуждаемые на высотах тропосферы как ВГВ, в процессе распространения вверх могут проявлять себя как АВ, поскольку в некоторых диапазонах высот период таких волн может оказаться меньше периода акустического обрезания. Такой эффект может наблюдаться, например, в мезосфере и нижней термосфере.

Решение задачи о вертикальном распространении ВГВ с периодами, близкими к периоду Брента–Вяйсяля, аналитическими методами практически невозможно или сопряжено со значительными трудностями. Когда длина волны много меньше основного параметра неоднородности невозмущенного газа – высоты однородной атмосферы H , определенной в (20), можно пользоваться приближенным описанием, которое справедливо для однородной среды. Если же длины волн существенно превышают величину H , то приходится прибегать к разбиению атмосферы на горизонтальные слои, считая стратификацию в ней экспоненциальной [52–57].

Теоретические исследования с применением моделей, описывающих распространение в атмосфере внутренних гравитационных волн в широком частотном диапазоне, позволяют выделить их основные особенности. Распространение таких волн сопровождается диссипативными и волноводными процессами, которые приводят к возбуждению вторичных ВГВ [3, 4, 29, 34, 58]. За счет этого в значительной мере усложняются характеристики возмущений, создаваемые пространственно-протяженными и подвижными источниками в атмосфере (областями солнечного терминатора и затмения, метеорологическими штормами и др.) В частности, наблюдаются увеличение периодов вариаций и расширение области возмущений по сравнению с размерами области источника. В итоге в термосфере образуются локализованные области над источниками возмущений в тропосфере и на поверхности Земли. В свою очередь, такие области оказывают влияние на ионизационный баланс в верхней атмосфере и приводят к наблюдаемой реакции ионосферы на сейсмические возмущения, метеорологические штормы, прохождения солнечного терминатора, солнечные затмения и т.д. Поэтому для исследования ионосферного отклика на процессы, протекающие в тропосфере, необходимо рассматривать спектральные характеристики вариаций параметров ионосферы (например, ПЭС) в периоды заметных возмущений различной природы в нижних слоях атмосферы.

5. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численный эксперимент по исследованию влияния нерегулярных тропосферных возмущений на термосферу был выполнен с применением региональной двумерной версии модели высоко-

го разрешения “AtmoSym” [59–61]. Версия, использованная в данных расчетах, основана на решении системы двумерных нелинейных гидродинамических уравнений для атмосферного газа, где положение по горизонтали задается координатой x , а по вертикали – координатой z . Подробное описание “AtmoSym” приведено в работе [62]. Данная модель является негидростатической и обладает высоким разрешением по времени (0.1 с) и пространству (вертикальный шаг сетки – 500 м), что позволяет исследовать широкий ряд атмосферных волн, включая АВ и ВГВ [58, 63, 64]. Модель учитывает реальную стратификацию атмосферы, нелинейные и диссипативные процессы разных масштабов, описывает образование ударных волн и турбулентные процессы. В настоящее время она активно применяется для исследований волновых возмущений в атмосфере [18, 64–67].

Адекватное описание метеорологических источников волн в атмосфере с точки зрения моделирования распространения вертикальных волн все еще остается не решенной до конца проблемой. Наиболее развитый подход к описанию такого рода источников представлен в работе [62]. Авторами была сформулирована математическая постановка задачи распространения в атмосфере волн, инициируемых колебаниями давления, связанными с метеорологическими процессами, и доказана ее корректность. Результаты численных расчетов по моделированию атмосферных возмущений при прохождении метеорологического фронта с использованием полученных данных об изменениях приземного давления показали разумное согласие с результатами наблюдений [68, 69].

На практике не всегда возможно получить данные о вариациях давления путем прямых измерений, поэтому эффективным является использование экспериментальных данных об интенсивности отраженного лидарного сигнала, приведенных к данным о вариациях давления в приземном слое [29]. Вариации интенсивности лидарного сигнала отражают частотные характеристики вариаций давления на фиксированной высоте. Амплитудные значения вариаций давления рассчитывались согласно предположению, что максимальные амплитуды изменений наблюдаемой интенсивности рассеянного сигнала соответствуют амплитудам вариаций давления в весенний период. Тогда источник волн описывается функцией

$$f_p(t, x) = \exp\left[-\left(\frac{x - x_0}{d}\right)^2\right] f(t), \quad (24)$$

где $f(t)$ – экспериментальные данные, зависящие от времени; d – ширина источника, $f_p(t, x)$ – вариации давления у поверхности Земли. Функция $f(t)$ соответствует вариациям давления, полученным

на основе данных лидарного зондирования (см. разд. 2). Предполагается, что они отражают частотные характеристики вариаций давления на фиксированной высоте.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перейдем теперь к обсуждению основных результатов работы для регулярных и нерегулярных событий, происходящих в тропосфере Земли, которые приводят к ионосферным возмущениям. При проведении подобного рода экспериментов важным является вопрос о геомагнитной и метеорологической обстановке.

Для проведения “чистого” эксперимента обязательным условием является спокойная геомагнитная обстановка, поскольку возмущения ПЭС, возникшие в результате распространения АВ и ВГВ из тропосферы, могут быть скрыты вариациями ПЭС, вызванными геомагнитными бурями. Кроме того, как было показано в работе [70], слабая геомагнитная активность способна вызывать сильные и длительные возмущения в термосфере, что также может влиять на величину ПЭС. Однако из приведенных ниже данных следует, что характерные времена наблюдаемых быстрых изменений состояния термосферы и ионосферы значительно меньше времени развития послебуревых эффектов, продолжающихся в течение нескольких суток во время фазы восстановления.

Время для проведения экспериментов в период прохождения солнечных терминаторов выбиралось еще и таким образом, чтобы можно было исключить влияние метеорологического шторма на тропосферные возмущения. Скорость ветра в это время не превышала 2–4 м/с, что соответствует спокойной метеорологической обстановке.

6.1. Ионосферные возмущения в период прохождения утреннего солнечного терминатора

6.1.1. Геомагнитные и метеорологические условия во время проведения экспериментов

Во время проведения лидарных и спутниковых экспериментов в Калининграде 19 марта 2012 года геомагнитная обстановка была спокойной. Значения индексов D_{st} , K_p и A_E в период с 17 по 19 марта 2012 года представлены на рис. 3. Индекс D_{st} утром 19 марта изменялся от -40 нТл до -30 нТл, значения индекса K_p не превышали 2.2, а индекса A_E – 300 нТл. Метеорологическую обстановку накануне и во время проведения эксперимента тоже можно считать спокойной. Так, 17, 18 и утром 19 марта наблюдался слабый и умеренный ветер, скорость которого составляла 2–4 м/с. Как будет видно ниже, повышение скорости ветра до значений 8–10 м/с во второй половине дня 19 марта уже никак не могло повлиять на результаты измерений.

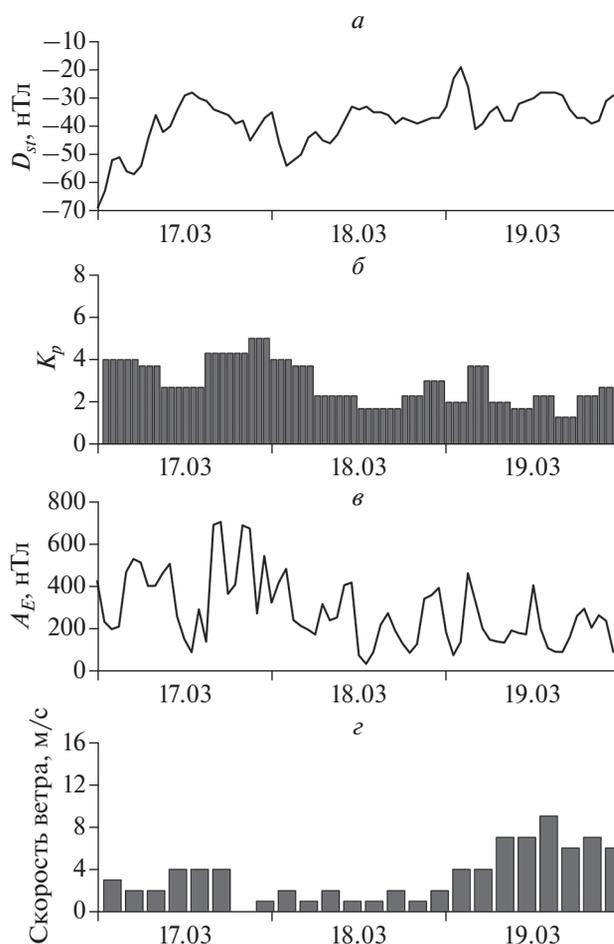


Рис. 3. Геомагнитная и метеорологическая обстановка в период с 17 по 19 марта 2012 года: значения индексов D_{st} (а), K_p (б) и A_E (в) по данным сервиса SPDF-OMNIWeb (<https://omniweb.gsfc.nasa.gov>, дата обращения – 10.01.2022) и ε – скорость порывов ветра в Калининграде (Россия: 54.7° с.ш., 20.5° в.д.) по данным метеорологического радара в Храброво (Россия: 54.8° с.ш., 20.5° в.д.).

6.1.2. Результаты экспериментов

Солнечный терминатор является регулярным источником возмущений параметров среды на всех высотах атмосферы. На рис. 4а, б представлены спектры вариаций интенсивности рассеянных в атмосфере лидарных сигналов с длинами волн $\lambda_1 = 1064$ нм (рис. 4а) и $\lambda_2 = 532$ нм (рис. 4б). Измерения проводились на станции KLGД 19 марта 2012 года в период прохождения утреннего солнечного терминатора над пунктом наблюдения (в 7:43 по местному времени или 6:43 UTC). Предварительный анализ данных показал, что наилучшее согласие спектров вариаций интенсивностей для обоих каналов достигается при длине траектории луча распространения $L_m = 4000$ м, что соответствует локализации тропосферных неоднородностей на высоте $h = 2836$ м (см. (3)). Из рис. 4

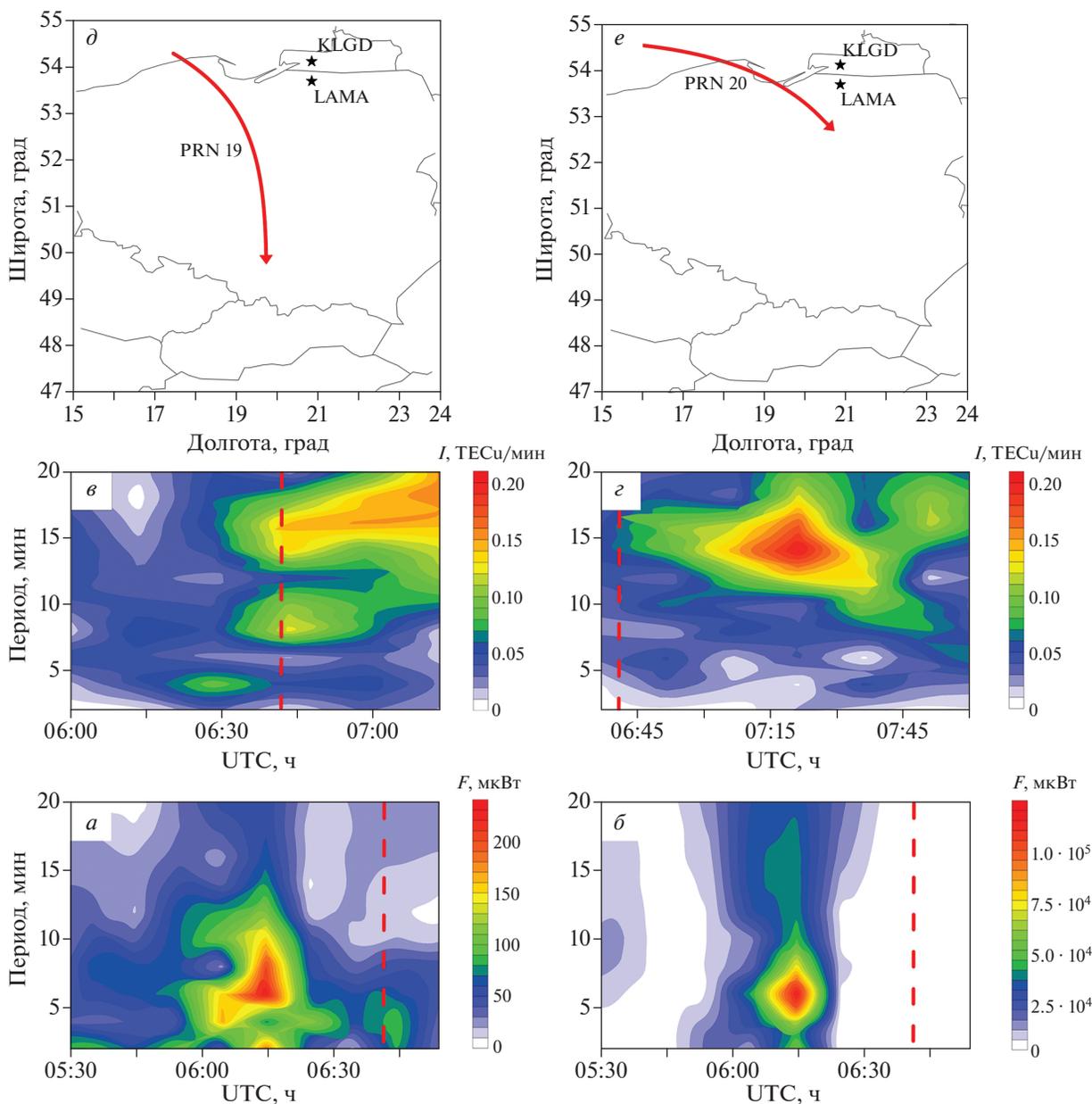


Рис. 4. Спектры вариаций возмущений параметров тропосферы (нижний ряд) и ионосферы (средний ряд) в период прохождения утреннего солнечного терминатора 19 марта 2012 года. Лидарные измерения проводились на станции KLGD на следующих длинах волн: $a - \lambda_1 = 1064$ нм, $b - \lambda_2 = 532$ нм. Длина луча распространения $L_m = 4000$ м. Спутниковые измерения выполнены на среднеширотной станции LAMA: v – спутник PRN 19; z – спутник PRN 20. Проекция траекторий пролета спутников, соответствующие шкале времени спутниковых измерений: d – спутник PRN 19, e – спутник PRN 20; стрелка указывает направление движения спутника, время прохождения терминатора соответствует 6:43 UTC и обозначено штриховой (красной).

следует, что приблизительно за 30 мин до прохождения терминатора наблюдается увеличение амплитуд вариаций интенсивности рассеянных сигналов с периодами в 5–7 мин.

На рис. 4в, г изображены спектры вариаций ПЭС, восстановленные по данным спутниковых GPS-наблюдений на среднеширотной станции LAMA. Спектры были получены в результате обра-

ботки сигналов, принятых с двух спутников – PRN 19 и PRN 20. При этом в период прохождения солнечного терминатора траектории спутников (рис. 4д и 4е) проходили над областью тропосферных возмущений (случай вертикальных измерений). По восстановленным данным видно (рис. 4в и 4г), что реакция ионосферы на тропосферные возмущения начинается через 40 мин после их начала и

продолжается около 40 мин. Основные возмущения ПЭС имеют характерный период, составляющий 15–17 мин, и соответствуют ВГВ. Вместе с тем на рисунке 4в в 6:45 UTC наблюдается также небольшой по сравнению с ВГВ вклад акустических волн с характерным периодом, составляющим 8–10 мин.

Следует отметить, что нагрев атмосферы определяется поглощением солнечного излучения, которое зависит от плотности среды и спектрального состава излучения. Процессы нагрева и ионизации при прохождении солнечного терминатора в термосфере возникают раньше, чем в тропосфере. Однако сама возможность возбуждения АВ и ВГВ определяется условиями статической устойчивости атмосферы, т.е. градиентом температуры. Эти условия различны для тропосферы и термосферы. В тропосфере температура понижается с увеличением высоты, т.е. имеет место неустойчивое равновесие. В термосфере, наоборот, температура повышается с увеличением высоты над областью поглощения солнечного излучения, что указывает на устойчивое равновесие. Принципиальное различие между ними определяет высокую вероятность возбуждения волн при конвективных движениях в тропосфере, тогда как в термосфере процессы нагрева будут протекать медленнее и без возбуждения АВ и ВГВ.

6.2. Ионосферные возмущения в период прохождения вечернего солнечного терминатора

6.2.1. Геомагнитные и метеорологические условия во время проведения экспериментов

На рис. 5 представлены значения индексов D_{st} , K_p и A_E в период с 26 по 28 августа 2012 года. Видно, что накануне и в день проведения измерений геомагнитная обстановка была спокойной. Так, индекс D_{st} менялся от -10 до 5 нТл (не более чем на 15 нТл в сутки), значения индекса K_p 28 августа не превышали 1.5 , а индекса A_E — 100 нТл. Метеорологическая обстановка также была спокойной. Во второй половине дня 28 августа временами наблюдался слабый ветер со скоростью 2 м/с.

6.2.2. Результаты экспериментов

Лидарные и спутниковые измерения в период прохождения вечернего солнечного терминатора над пунктом наблюдения (19:40 UTC) проводились 28 августа 2012 года. На рис. 6 представлены спектры вариаций интенсивности рассеянных лидарных сигналов. Увеличение амплитуд вариаций интенсивности с периодами в 3–5 мин наблюдается на высоте $h = 4255$ м приблизительно за 45 мин до прохождения солнечного терминатора. На рис. 6в, г показаны спектры вариаций ПЭС, восстановленные по данным сигналов,

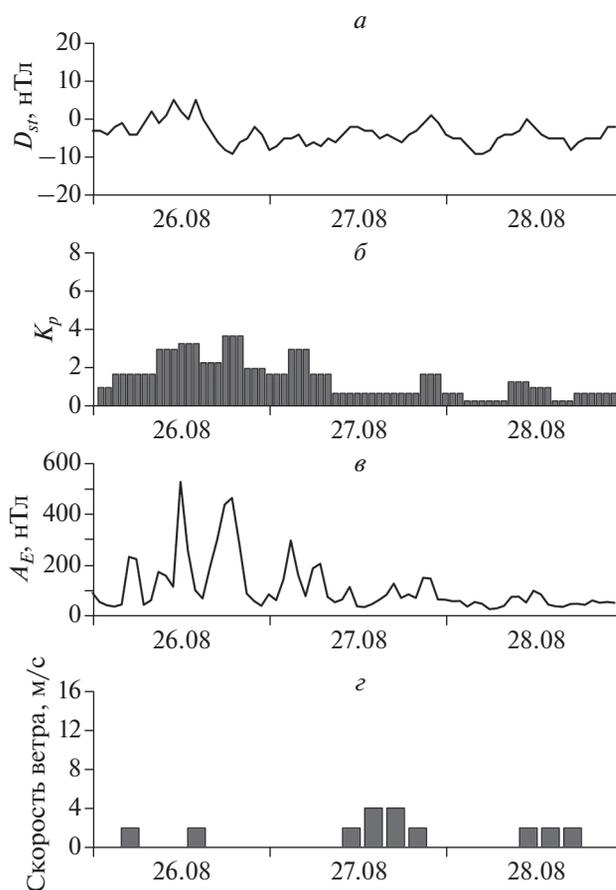


Рис. 5. То же, что и на рис. 3, в период с 26 по 28 августа 2012 года.

принятых со спутников PRN 19 и PRN 20. Видно, что временная задержка реакции ионосферы на тропосферные возмущения в вечернее время составляет 40 мин. Продолжительность ионосферных возмущений составляет чуть более получаса. Так же как и в утреннее время (см. рис. 4), основные возмущения ПЭС имеют характерный период, составляющий 15–17 мин.

6.3. Ионосферные возмущения в период солнечного затмения

6.3.1. Геомагнитные и метеорологические условия во время проведения экспериментов

Геомагнитная обстановка в день проведения экспериментов в период солнечного затмения 20 марта 2015 года вызывала у нас некоторые опасения, поскольку за три дня до солнечного затмения наблюдалась сильная геомагнитная буря [71]. Ее последствия отражены в значениях индексов D_{st} , K_p и A_E (см. рис. 7). Видно, что индекс D_{st} 20 марта изменялся от -80 до -40 нТл (на 40 нТл в сутки), значения индекса K_p уменьшились от 5.0 в начале затмения до 3.0 в конце, а индекс A_E из-

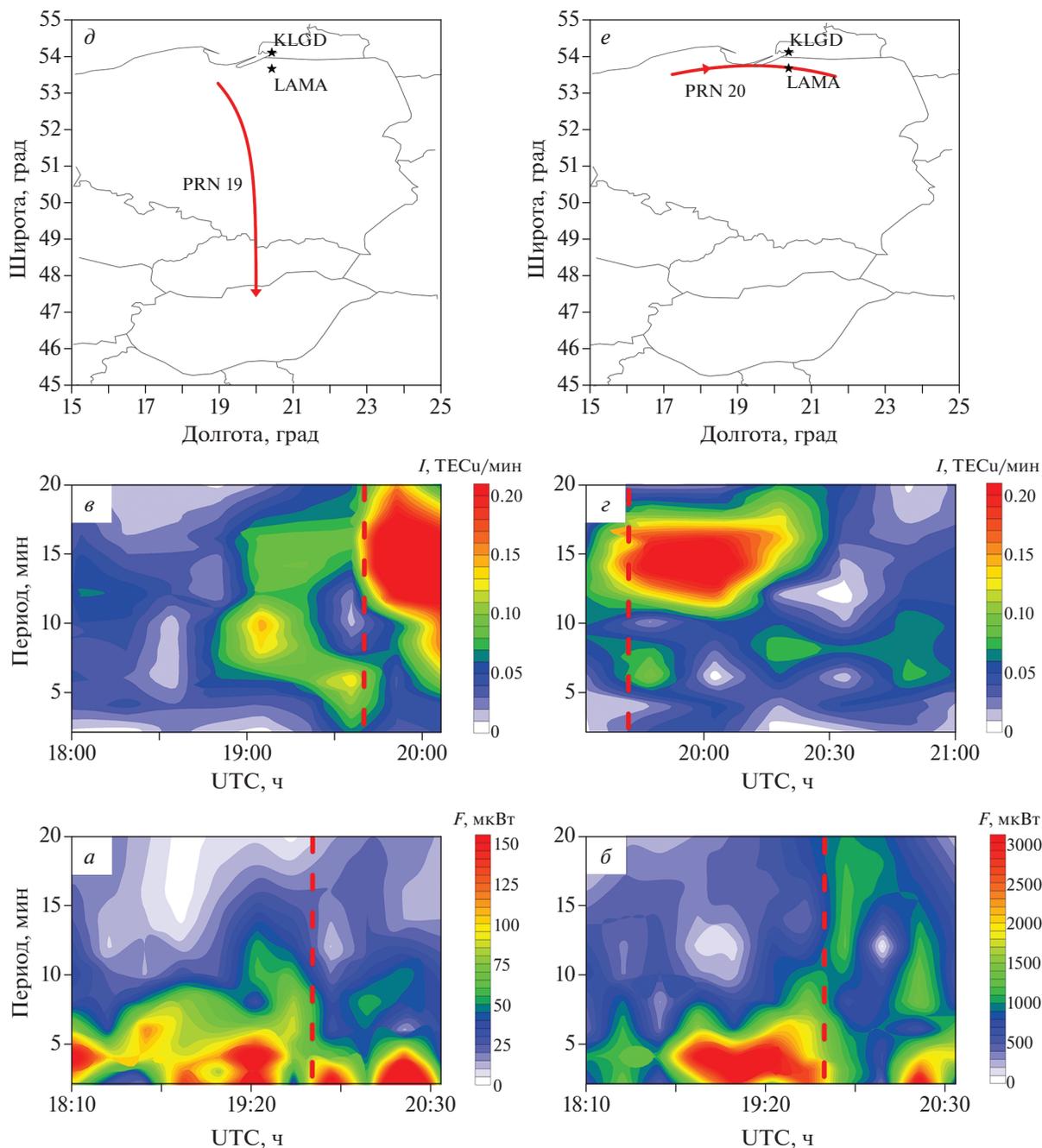


Рис. 6. Спектры вариаций возмущений параметров тропосферы (нижний ряд) и ионосферы (средний ряд) в период прохождения вечернего солнечного терминатора 28 августа 2012 года. Лидарные измерения проводились на станции KLGD на следующих длинах волн: $a - \lambda_1 = 1064$ нм, $b - \lambda_2 = 532$ нм. Длина луча распространения $L_m = 6000$ м. Спутниковые измерения выполнены на среднеширотной станции LAMA: v – спутник PRN 19, z – спутник PRN 20; d и e – проекции траекторий пролета спутников, соответствующие шкале времени спутниковых измерений, стрелка указывает направление движения спутника, время прохождения терминатора соответствует 19:40 UTC и обозначено штриховой (красной) линией.

менялся в диапазоне от 50 до 600 нТл. Однако по-слебуревые эффекты, как правило, развиваются достаточно медленно и продолжаются несколько дней, поэтому они не должны были оказать сильного влияния на быстрые изменения состояния

ионосферы, которые мы наблюдали. Кроме того, в отличие от предыдущих двух экспериментов мы не могли поменять дату и время эксперимента. Метеорологическая обстановка 20 марта была спокойной. Как видно из рис. 7, во время прове-

дения измерений наблюдался слабый ветер со скоростью 2–3 м/с.

6.3.2. Результаты экспериментов

Измерения тропосферных и ионосферных возмущений в период солнечного затмения проводились 20 марта 2015 года. Начало затмения соответствовало 9:50 UTC, а конец – 12:10 UTC. На рис. 8 показаны спектры вариаций интенсивности рассеянных в атмосфере лидарных сигналов с длинами волн $\lambda_1 = 1064$ нм (рис. 8а) и $\lambda_2 = 532$ нм (рис. 8б). Представлены результаты измерений, соответствующие высоте $h = 3546$ м. В момент начала солнечного затмения наблюдается увеличение вариаций интенсивности рассеянных лидарных сигналов с периодами в 2–4 мин. Причем картина является более выраженной в канале с длиной волны $\lambda_2 = 532$ нм. В заключительной фазе солнечного затмения слабое увеличение вариаций в обоих каналах отмечено за 50 и 40 мин до конца затмения и заметное увеличение – через 20 и 40 мин после его окончания. Здесь следует отметить, что область солнечного затмения является подвижным и пространственно распределенным источником возмущений в атмосфере. В этих условиях возбуждаются волны, распространяющиеся как в направлении движения области возмущений, так и в противоположном направлении [29]. Результирующая картина возмущений, создаваемых областью затмения, является суперпозицией волн, распространяющихся в разных направлениях. Поэтому естественно предположить, что отмеченные задержки в появлении возмущений определяются различной скоростью распространения волн, приходящих с переднего и заднего фронта возмущений в нижней атмосфере, создаваемых областью затмения.

Одновременные спутниковые наблюдения (см. рис. 8в) показывают, что реакция ионосферы на тропосферные возмущения наступает через 30 мин после их начала и продолжается около получаса. Основные возмущения ПЭС имеют характерный период, равный 12–15 мин, и соответствуют ВГВ. В период с 12:00 UTC до 13:00 UTC наблюдается также небольшой по сравнению с ВГВ вклад акустических волн с характерным периодом в 6–8 мин.

В целом можно отметить, что реакция тропосферы и ионосферы на солнечное затмение проявляется как в начале, так и в конце события. Это согласуется с наблюдениями во время прохождения утреннего и вечернего солнечных терминаторов, только в данном случае картина является инвертированной, поскольку события происходят в обратной последовательности. В главной фазе затмения как тропосферные, так и ионосферные вариации выражены слабее.

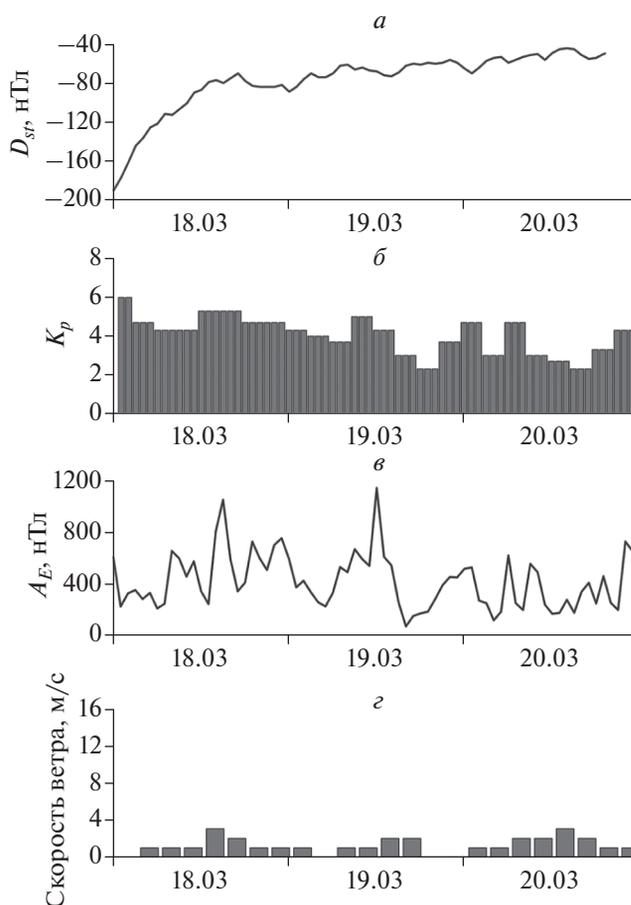


Рис. 7. То же, что и на рис. 3, в период с 18 по 20 марта 2015 года.

6.3.3. Результаты численного моделирования

Численные расчеты проводились в пространственной области, охватывающей 2000 км по горизонтали и 500 км по вертикали. Для задания граничных условий на нижней границе расчетной области предполагалась, что наблюдаемые вариации нижней атмосферы создаются подвижными источниками (солнечный терминатор и солнечное затмение), распространяющимися вдоль нижней границы со скоростью $V = 270$ м/с солнечного терминатора на широте Калининграда. Тогда

$$P(z = 0, x, t) = p(\tau), \quad \tau = Vt - x > 0, \quad (25)$$

и

$$P(z = 0, x, t) = 0, \quad \tau = Vt - x < 0. \quad (26)$$

Здесь x – горизонтальная координата, t – время, z – высота, $p(\tau)$ – рассчитанные по (24) возмущения давления в момент времени τ . Таким образом, передний фронт источника возмущений на нижней границе пересекает область интегрирования приблизительно за 2 ч. В качестве начальных условий использованы распределения атмосфер-

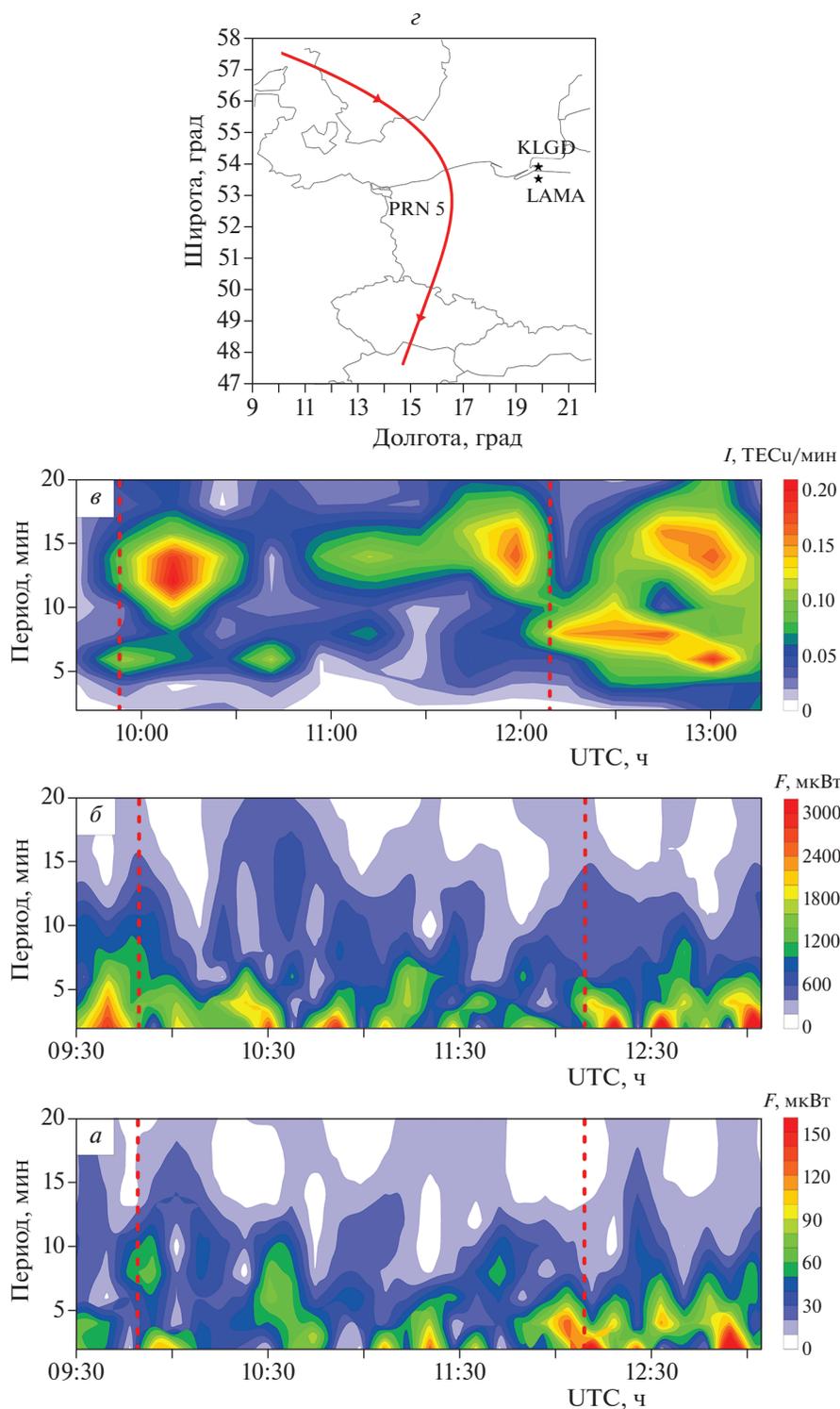


Рис. 8. Спектры вариаций возмущений параметров тропосферы (*a*, *б*) и ионосферы (*в*) в период солнечного затмения 20 марта 2015 года. Лидарные измерения проводились на станции KLGД на следующих длинах волн: *a* – $\lambda_1 = 1064$ нм, *б* – $\lambda_2 = 532$ нм. Длина траектории луча распространения $L_m = 5000$ м. Спутниковые измерения выполнены на среднеширотной станции LAMA. Штриховыми (красными) линиями обозначены начало (9:50 UTC) и окончание (12:10 UTC) солнечного затмения. На верхней панели (*з*) изображена проекция траектории пролета спутника PRN 5, соответствующая шкале времени спутниковых измерений, стрелки указывают направление движения спутника.

ных параметров, заданные по эмпирической модели MSIS [72].

На рис. 9 показаны возмущения температуры на высоте 94 км в точках с горизонтальной координатой $x = 500, 1000$ и 1500 км. Как видно из этого рисунка, в нижней термосфере амплитудные характеристики возмущений температуры весьма незначительны, однако прослеживается их повышение при прохождении утреннего терминатора. Возмущения появляются за 30 мин перед прохождением терминатора и продолжают в течение 1 часа после его прохождения. В период с 8:00 до 10:00 UTC возмущения температуры проявляются сначала в точке с $x = 1500$ км, а позднее – в точках с $x = 1000$ и 500 км.

Похожая картина отмечается и после начала солнечного затмения в период с 13:00 до 14:00 UTC. Ранний всплеск возмущений виден через полчаса после начала затмения в точке с $x = 1500$ км. Увеличение амплитуды возмущений в точке с координатой $x = 1000$ км наблюдается ближе к окончанию затмения и совпадает с временем его окончания при $x = 500$ км. После окончания затмения (с 15:00 до 16:00 UTC) повышение амплитуд возмущений отмечается над точкой с координатой $x = 500$ км. С ростом x оно наблюдается в более позднее время. Однако в следующий период (с 17:00 до 18:00 UTC) рост амплитуды возмущений наблюдается над точкой с $x = 1500$ км и смещается с течением времени в сторону меньших значений x .

На высотах верхней термосферы возмущения температуры носят более сложный характер (см. рис. 10). Главная особенность временной зависимости температуры заключается в появлении достаточно продолжительных возмущений с периодами, составляющими около 50 мин. Эти возмущения появляются за 30–40 мин до прохождения солнечного терминатора и сохраняются вплоть до окончания солнечного затмения. После прохождения терминатора и до начала солнечного затмения наблюдаются максимальные возмущения температуры, причем время их появления над различными точками вдоль горизонтальной оси увеличивается с уменьшением горизонтальной координаты. Это говорит о том, что возмущения распространяются в противоположном направлении по отношению к направлению смещения области солнечного терминатора и солнечного затмения.

В период прохождения солнечного затмения сохраняется такая же тенденция. В точке с координатой $x = 1500$ км повышение амплитуды возмущений начинается за полчаса до начала затмения и достигает максимума с его началом. В точках с координатами $x = 500$ и 1000 км время достижения максимальных амплитуд возмущений смещается на 60 и 30 мин, соответственно, относительно начала затмения.

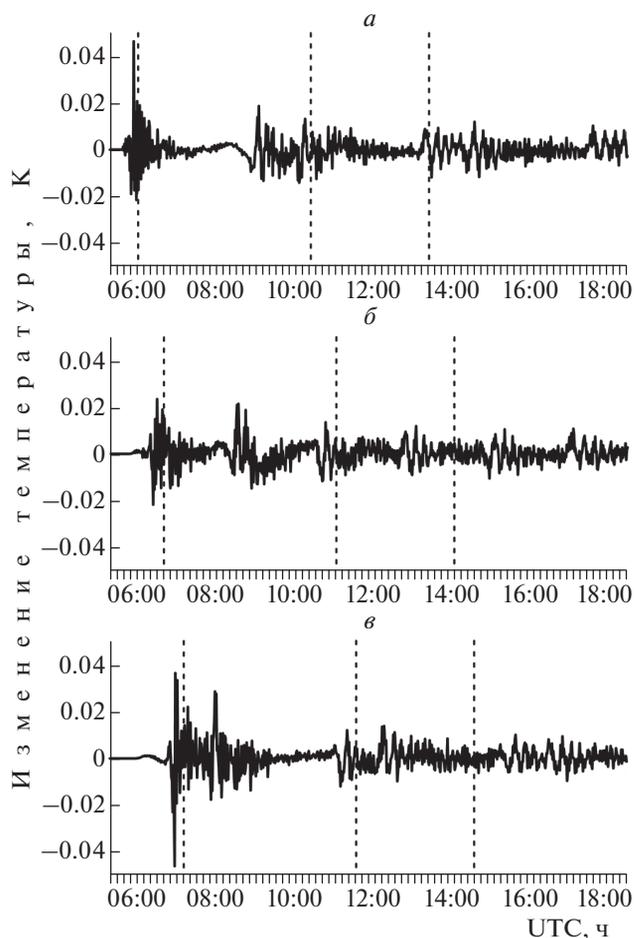


Рис. 9. Результаты численного моделирования возмущения температуры на высоте 94 км в точках с различными значениями горизонтальной координаты: *a* – $x = 500$ км, *б* – $x = 1000$ км, *в* – $x = 1500$ км. Вертикальными штриховыми линиями отмечены моменты прохождения солнечного терминатора, начала и конца солнечного затмения.

Таким образом, АВ и ВГВ, распространяющиеся из нижней атмосферы в периоды прохождения солнечного терминатора и солнечного затмения, формируют возмущения на высотах термосферы. Частотные характеристики термосферных возмущений определяются как ВГВ, распространяющимися из нижней атмосферы, так и волнами, возбуждаемыми непосредственно в термосфере вследствие диссипации волн, пришедших из тропосферы. Временные зависимости параметров термосферы формируются вследствие суперпозиции различных составляющих вариаций, распространяющихся в противоположных направлениях (см. рис. 10).

6.4. Ионосферные возмущения в период метеорологического шторма

Прохождение атмосферных фронтов, формирование циклонов и антициклонов, метеорологи-

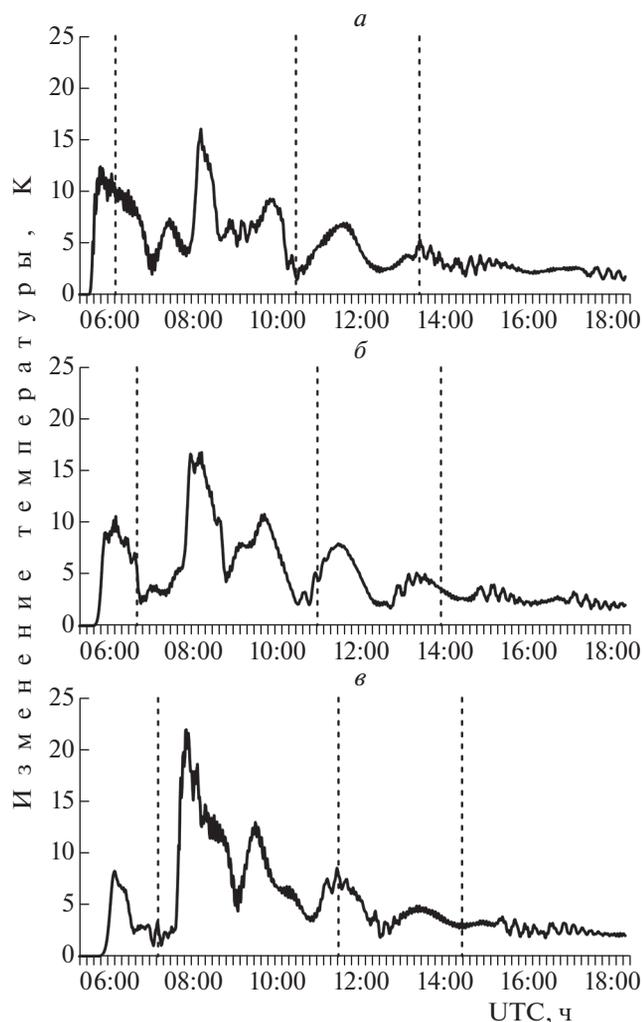


Рис. 10. То же, что и на рис. 9, на высоте 293 км.

ческие штормы и другие процессы, протекающие в нижней атмосфере, тоже являются источниками генерации АВ и ВГВ. Как правило, времена протекания метеорологических процессов существенно превышают времена прохождения солнечного терминатора, поэтому отклик ионосферы на такие тропосферные возмущения требует специального рассмотрения.

6.4.1. Геомагнитные и метеорологические условия во время проведения экспериментов

На рис. 11 представлены значения индексов D_{st} , K_p и A_E в период с 30 марта по 01 апреля 2016 года. Видно, что накануне и в период метеорологического шторма в Калининграде 01 апреля 2016 года геомагнитная обстановка была достаточно спокойной. Так, индекс D_{st} изменялся от -20 до 5 нТл (не более чем на 25 нТл в сутки), значения индекса K_p не превышали 3.3 , а индекса A_E — 500 нТл.

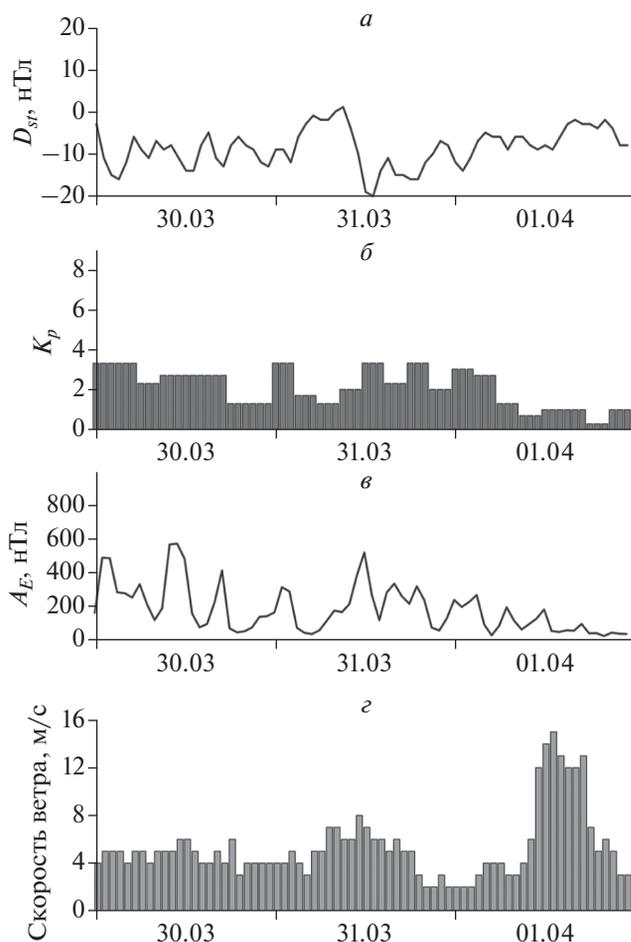


Рис. 11. То же, что и на рис. 3, в период с 30 марта по 01 апреля 2016 года.

В спокойный по метеорологическим показателям день 30 марта наблюдался слабый и умеренный ветер со скоростью $4-6$ м/с, 31 марта отмечалось усиление ветра до 8 м/с, а 1 апреля 2016 года с $12:00$ до $19:00$ UTC порывы ветра достигали 14 м/с, что соответствует метеорологическому шторму.

6.4.2. Определение параметров метеорологического шторма

Параметры метеорологического шторма определялись с использованием реанализа ERA5 [73], который предоставляет ежечасные оценки большого количества данных об атмосфере, суше и океане. Реанализ — это метод создания исчерпывающих сведений о том, как погода и климат меняются с течением времени. В настоящее время реанализ активно используется центрами численного прогнозирования погоды. В нем объективно объединяются наблюдения и численная модель, генерируется синтезированная оценка состояния системы и выдается новый, улучшенный прогноз. На рис. 12

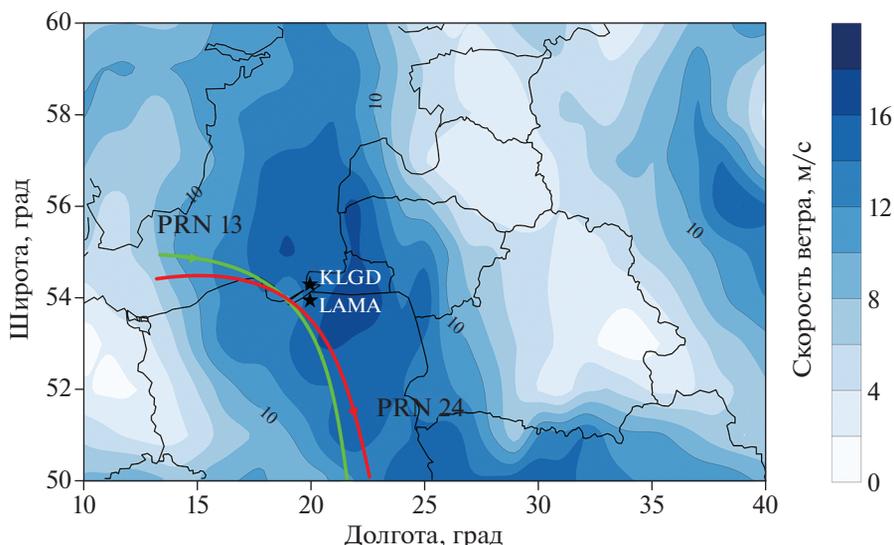


Рис. 12. Пространственное распределение скорости ветра по данным реанализа ERA5 [73] над областью метеорологического шторма в 15:00 UTC 01 апреля 2016 года. Зеленая и красная линии (см. электронную версию) отвечают проекциям траекторий спутников PRN 13 и PRN 24 соответственно. Стрелки указывают направление движения спутников.

представлена карта скорости ветра по данным ERA5 на 01 апреля 2016 года в 15:00 UTC. Как видно из этого рисунка, пространственные размеры метеорологического возмущения достигали 500 км.

6.4.3. Результаты экспериментов

На рис. 13 приведены интенсивности рассеянного в атмосфере лидарного сигнала на высоте 5650 м в наблюдениях, выполненных 1 апреля 2016 г. в период усиления ветра в тропосфере над Калининградом, и вариации ПЭС над станцией LAMA, полученные по наблюдениям сигналов спутников PRN 13 и PRN 24. Такой выбор спутников GPS обусловлен близостью проекций их траектории к станции наблюдений (см. рис. 12). Пролет спутников отмечался в дневное время (около полудня), что исключает влияние утреннего солнечного терминатора на ионосферу Земли. Анализ данных, представленных на рис. 13, позволяет предположить, что откликом ионосферы на повышение амплитуд тропосферных возмущений с периодами в 3–5 мин в 11:35–12:40, 13:00–13:40 и после 14:00 UTC являются возмущения ПЭС с периодами в 10–17 мин в 12:05–12:40, 13:00–13:45 и после 14:40 UTC соответственно. Заметим, что характерное время отклика ионосферы на тропосферные возмущения составляет 30–40 мин, однако сами тропосферные возмущения наблюдаются несколько выше, чем в случае солнечного затмения или прохождения утреннего и вечернего солнечных терминаторов.

Экспериментальные наблюдения волновых вариаций ионосферы в периоды усиления циклонической активности выявляют в наблюдениях

ПЭС вариации с периодами АВ и ВГВ. Можно предположить, что быстрые изменения метеорологической обстановки в условиях шторма создают благоприятные условия для возбуждения АВ и ВГВ в широком диапазоне периодов. Распространение АВ и ВГВ в термосферу и их диссипация вызывают наблюдаемые возмущения ионосферы.

6.4.4. Результаты численного моделирования

Результаты расчета давления у поверхности Земли показаны на рис. 14. Видно, что увеличение амплитуд вариаций давления в 11:30–12:40 UTC, 13:00–13:40 UTC и после 14:00 UTC отражает результаты вейвлет-анализа возмущений на высотах тропосферы (см. рис. 13а и 13б).

Граничные условия, соответствующие поверхности Земли (нижней границе области интегрирования модели), имеют вид

$$u(x, z = 0, t) = 0, \tag{27}$$

$$\frac{\partial w(x, z = 0, t)}{\partial z} = 0, \tag{28}$$

$$T(x, z = 0, t) = T_0(0), \tag{29}$$

$$P(x, z = 0, t) = P_0(0) + f_p(x, t), \tag{30}$$

где u и w – компоненты горизонтальной и вертикальной скорости, $T - T_0$ – фоновая температура, $P - P_0$ – фоновое давление, $f_p(x, t)$ – аппроксимированная функция изменения давления у поверхности Земли. Вертикальный масштаб расчетной области равен 500 км, горизонтальный – 3000 км. Локальный источник шириной $d = 300$ км располагается в центре области.

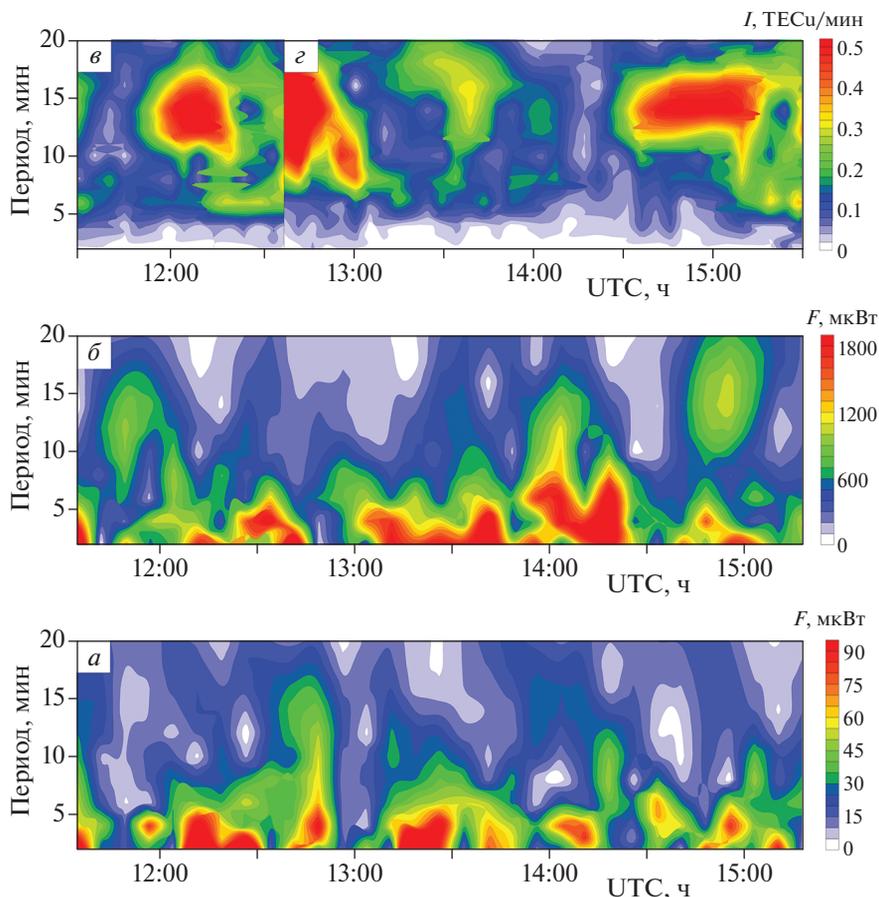


Рис. 13. Спектры вариаций возмущений параметров тропосферы (нижний и средний ряды) и ионосферы (верхний ряд) в период метеорологического шторма 01 апреля 2016 года (с 11:30 до 15:15 UTC). Лидарные измерения проводились на станции KLGD на высоте $h = 5650$ м на двух длинах волн: $a - \lambda_1 = 1064$ нм, $b - \lambda_2 = 532$ нм. Спутниковые измерения выполнены на среднеширотной станции LAMA: δ – спутник PRN 13, z – спутник PRN 24.

Особенности проявления волн, генерируемых тропосферными источниками, для различных событий имеют схожий характер. Инфразвуковые волновые составляющие, возбуждаемые тропосферными источниками, первыми достигают высот термосферы. Как видно из рис. 4, 6, 8 и 13,

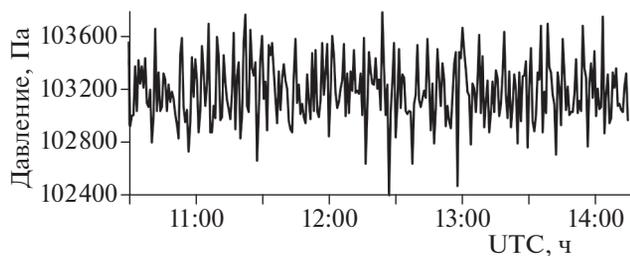


Рис. 14. Значения давления у поверхности Земли в период метеорологического шторма 01 апреля 2016 года (с 11:30 до 15:15 UTC), рассчитанные с использованием экспериментальных данных об интенсивности лидарного сигнала.

проявление действия АВ и ВГВ в термосфере и ионосфере происходит через 30–40 мин после начала их усиления в тропосфере. При этом вследствие нелинейных и диссипативных процессов в термосфере формируются возмущения с характерными пространственными и временными масштабами, превышающими размеры области тропосферных возмущений.

Численные расчеты в нейтральной атмосфере для исследуемого метеорологического события демонстрируют развитие волновой картины, описанной выше. Анализ возмущений поля температуры на высотах термосферы и в области тропосферного источника (см. рис. 15) показывает, что на начальном этапе расчетов короткопериодные возмущения в термосфере повторяют тропосферные возмущения с задержкой, характерной для акустических волн. С течением времени проявляются различия в характере изменений температуры в термосфере и тропосфере, что связано с нестационарностью тропосферного источника, а

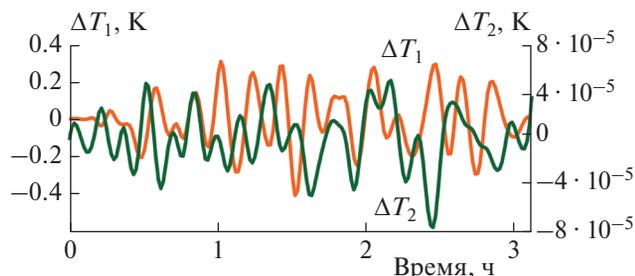


Рис. 15. Вариации температуры в области тропосферного источника (ΔT_1 , зеленая линия) и на высоте 300 км (ΔT_2 , оранжевая линия). Начальный момент времени соответствует началу расчетов.

также с нелинейными и диссипативными процессами в термосфере.

Пространственная структура возмущений температуры в атмосфере через 1 ч после включения источника возмущений показана на рис. 16. Как видно из этого рисунка, непосредственно над областью возмущений формируются области охлаждения ниже 300 км и нагрева выше 400 км. Пространственные размеры этих областей несколько превышают размеры источника возмущений в нижней атмосфере. Очевидно, что эти области формируются вследствие вертикального распространения волн из нижней атмосферы. Отметим также появление волновых возмущений с характерными длинами волн на высоте около 200 км, распространяющихся практически горизонтально от области возмущений в термосфере. Появление этих возмущений обусловлено процессами диссипации волн, приходящих из нижней атмосферы, возбуждения вторичных атмосферных волн непосредственно в термосфере [3], а также волновым распространением волн с соответствующими периодами. В работе [58] показано, что волны с периодами менее периода Брента–Вяйсяля могут захватываться в волновод на высотах, где этот период больше периода приходящих волн. Из рис. 15 и 16 видно, что нестационарный характер источника волн и небольшая продолжи-

тельность его работы не приводят к значительному разогреву термосферы. Тем не менее можно отметить, что положительные возмущения температуры на рис. 15 превышают амплитуды отрицательных возмущений, что объясняется вкладом диссипативных процессов.

На рис. 17 показаны возмущения температуры на высоте 300 км над источником возмущений в нижней атмосфере и в точке, смещенной на 500 км. Видно, что возмущения над областью источника в термосфере повторяют его нестационарный характер (см. рис. 13а и б), в то время как в смещенной точке процесс характеризуется квазигармоническими затухающими колебаниями с периодом, составляющим около 20 мин.

Возмущения температуры на высоте 250 км в различные моменты времени в процессе работы источника возмущений представлены на рис. 18. Как видно из этого рисунка, область термосферных возмущений составляет ± 500 км от эпицентра возмущений. На больших расстояниях от источника возмущения носят квазигармонический характер затухающих колебаний с характерной длиной волны на высоте около 200 км.

Вариации температуры над эпицентром источника возмущений показаны на рис. 19. Возмущения в термосфере в целом отражают развитие процесса возбуждения атмосферных волн в тропосфере (см. рис. 14). При этом можно отметить временную задержку в появлении возмущений на больших высотах, что обусловлено вертикальным распространением волн, а также рост периода возмущений с увеличением высоты и времени работы источника.

На рис. 20 представлены результаты вейвлет-анализа возмущений температуры на высоте 150 и 230 км над тропосферным источником возмущений. Видно, что на высоте 150 км преобладают волны с периодами в 6–12 мин, а на высоте 230 км – 10–16 мин. Усиление волновой активности наблюдается через полчаса после начала работы источника. Результаты расчетов, полученные для нейтральной атмосферы, практически соответ-

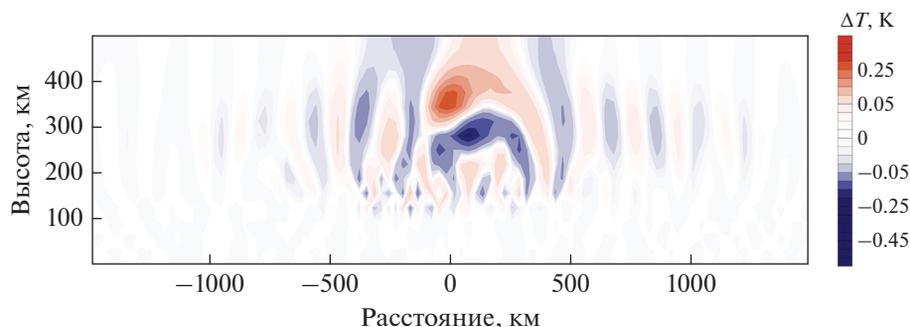


Рис. 16. Численные данные по изменению поля температуры через 1 ч после времени начала расчетов.

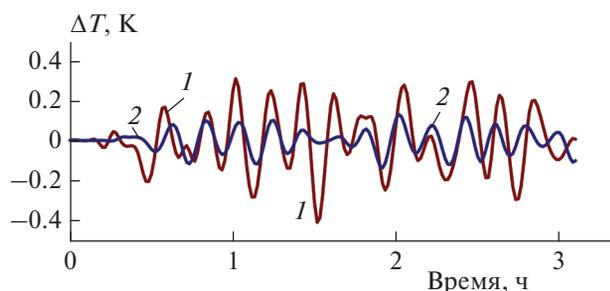


Рис. 17. Вариации температуры на высоте 300 км над тропосферным источником (1, красная линия) и в точке, удаленной от нее на 500 км слева (2, синяя линия). Начальный момент времени соответствует началу расчетов.

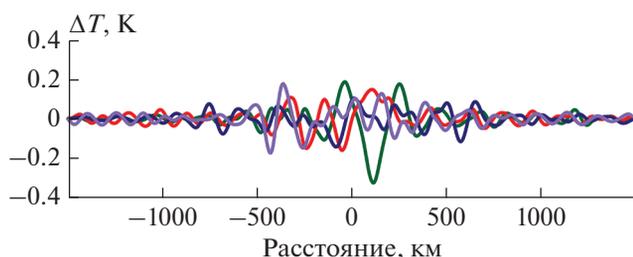


Рис. 18. Вариации температуры вдоль горизонтальной оси на высоте 250 км для различных моментов времени от начала расчета: 1.8 ч — зеленая линия, 2.2 ч — красная линия, 2.5 ч — синяя линия, 2.7 ч — фиолетовая линия (см. электронную версию).

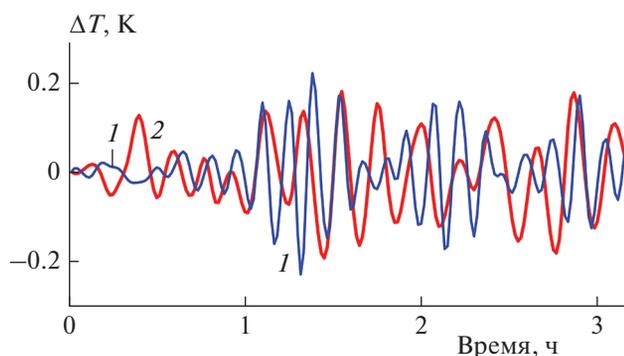


Рис. 19. Вариации температуры на различных высотах над тропосферным источником: 150 км — синяя линия (1), 230 км — красная линия (2). Начальный момент времени соответствует началу расчетов.

ствуют данным наблюдений ПЭС, рассмотренных в разделе 6.4.3 (см. рис. 13).

Результаты эксперимента и численного моделирования, приведенные в данной работе, подтверждают предположения о том, что АВ и ВГВ, возбуждаемые возмущениями приземного давления в периоды метеорологического возмущения,

распространяются в термосферу и приводят к изменениям ее состояния. Ранее в теоретических работах эффекты распространения АВ и ВГВ в термосферу были исследованы достаточно подробно [29, 34, 74–78]. Кроме того, в экспериментальных исследованиях спектров возмущений в ионосфере, ассоциированных с метеорологическими событиями, было показано, что в такие периоды отмечается увеличение амплитуд вариаций ПЭС с периодами в 2–20 и 20–60 мин [30, 79].

Возмущения в термосфере, создаваемые тропосферными источниками, имеют два диапазона частот. Первый, высокочастотный диапазон определяется короткопериодными АВ и ВГВ, которые формируют параметры возмущения непосредственно над тропосферным источником. Вторым, низкочастотный диапазон определяется длительностью действия волн, приходящих из нижних слоев атмосферы, и возбуждением в термосфере вторичных ВГВ в результате нелинейных и диссипативных процессов [64, 80–82].

6.3. Вариации параметров плазмы в D- и E-слоях ионосферы под действием тропосферных возмущений

В работах [83, 84] было показано, что фундаментальную роль в формировании ионосферной плазмы в D- и E-слоях ионосферы, приводящей к задержке радиосигналов, играют химические реакции с участием ридберговских состояний в нейтральной среде. К ним относятся: реакции диссоциативной рекомбинации, ассоциативной ионизации [85], реакции обмена при столкновениях ридберговских частиц с атомами и молекулами нейтральной среды, тушения высоковозбужденных частиц. Особое место занимает процесс *l*-перемешивания [86, 87], поскольку он отвечает за образование квантовых резонансных свойств среды распространения радиосигналов в СВЧ-диапазоне.

Подробный анализ влияния коллективных ридберговских состояний на задержку сигналов GPS в D- и E-слоях ионосферы приведен в работе [88]. Отмечено, что частоты переходов между возбужденными состояниями орбитально вырожденных ридберговских комплексов являются резонансными по отношению к несущим частотам сигналов GPS. В работе [89] был предложен квантовый механизм задержки сигнала за счет переходов между автоионизационными вибранными состояниями. Отметим, что при определении ПЭС по кодовым измерениям на двух частотах для минимизации систематической погрешности используется выражение (16), в котором множитель *M*, определенный в (17), не достаточно точно учитывает ионосферную задержку сигнала. Ранее было показано, что ее величина зависит от концентрации и температуры медленных

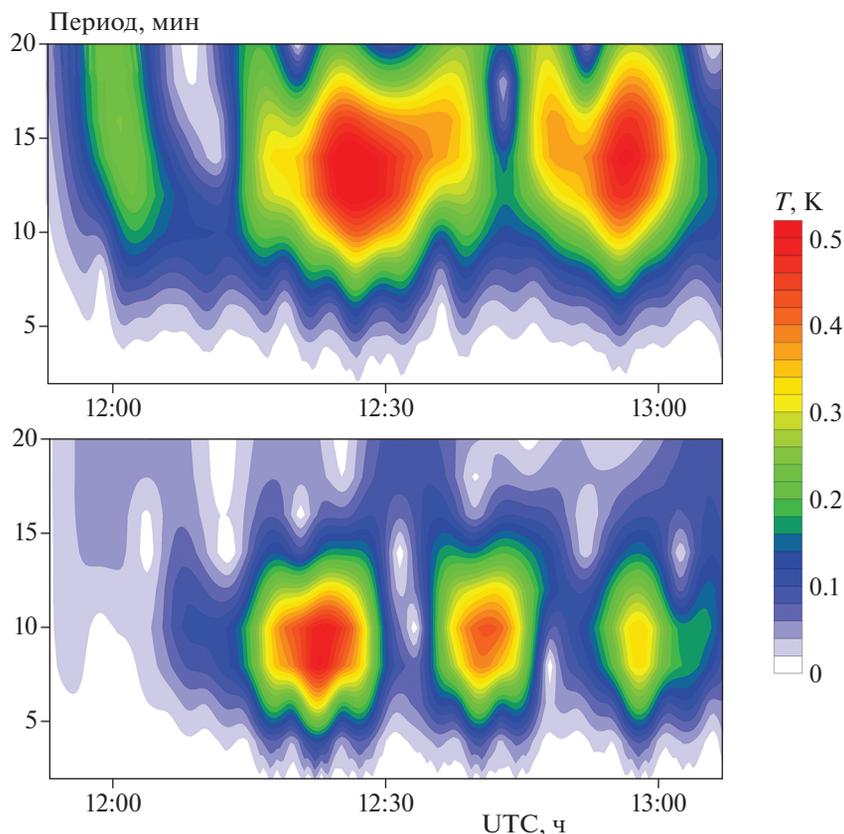


Рис. 20. Результаты моделирования частотных характеристик возмущений температуры на различных высотах над тропосферным источником: 230 км – верхний рисунок, 150 км – нижний рисунок.

электронов и нейтральных частиц среды в D- и E-слоях ионосферы [90].

Вообще говоря, для описания динамики двухтемпературной плазмы под действием тропосферных возмущений в первую очередь следует учитывать альтитудное распределение концентрации медленных электронов с энергией до 1 эВ на высотах от 60 до 110 км [88]. Мы не располагали такими данными на момент проведения эксперимента. Поэтому, например, на основании имеющихся данных невозможно корректно определить положение так называемой точки проникновения. Для решения этой задачи информации только о ПЭС недостаточно. Необходимо проводить дополнительные измерения с помощью баллистических ракет или радаров некогерентного рассеяния. При этом временные масштабы ионосферных возмущений определены нами достаточно точно, поскольку в настоящей работе рассматривались не абсолютные величины ПЭС, а их вариации.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты одновременных наблюдений тропосферных и ионосферных возму-

щений в периоды прохождения солнечного терминатора, солнечного затмения и метеорологического шторма. Лидарные наблюдения показали, что за 20–30 мин до начала события в тропосфере появляются возмущения атмосферных параметров с периодами акустических и внутренних гравитационных волн. Анализ временных рядов параметров тропосферы показывает, что продолжительность возмущения зависит от степени разогрева тропосферы. В более холодной тропосфере (прохождение утреннего солнечного терминатора) длительность возмущения не превышает 15 мин. В то же время в разогретой тропосфере (прохождение вечернего солнечного терминатора или начало/окончание солнечного затмения) возмущение длится около 40 мин.

Вертикальная структура и локализация тропосферных возмущений также зависит от температуры среды. В ходе эксперимента установлено, что в случае прохождения утреннего терминатора, когда разогрев тропосферы обусловлен поглощением солнечного излучения, максимум локализации возмущений находится на высоте $h \approx 2.8$ км от поверхности Земли. Для вечернего терминатора $h \approx 4.3$ км. При прохождении солнечного затмения понятие вертикальной локализации тропо-

сферных возмущений является условным. Она наблюдается только в начале и конце затмения на высоте $h \approx 3.5$ км, а в главной фазе затмения генерация АВ и ВГВ существенно ослабевает.

Одновременные спутниковые наблюдения демонстрируют отклик ионосферы (возмущение ПЭС) на тропосферные возмущения. Анализ временных рядов ПЭС позволяет утверждать, что характерный отклик ионосферы наступает через 30–40 мин после появления тропосферного возмущения. При этом период ионосферных возмущений составляет 15–17 мин, а продолжительность не превышает одного часа.

В результате численного моделирования установлено, что в ходе вертикального распространения АВ и ВГВ вверх из тропосферы на высоте от 150 до 230 км от поверхности Земли происходит заметное увеличение периода температурных возмущений с 6–12 до 10–17 мин. Это связано с тем, что в указанном слое нелинейные и диссипативные процессы приводят к образованию в термосфере источников вторичных волн с периодами, большими, чем у первичных. При этом нестационарный характер источника волн и небольшая продолжительность его работы не приводят к значительному разогреву термосферы, т.е. энергия первичных волн расходуется в основном на возбуждение вторичных волн.

Реакция ионосферы (вариации интегрального параметра ПЭС) на тропосферные возмущения наступает несколько позже, чем наблюдаемые вариации параметров термосферы (в частности, температуры) на высоте 230 км. Однако периоды вариаций температуры на высоте >230 км и ПЭС уже мало различаются, поскольку между параметрами термосферы и ионосферы существует тесная взаимосвязь [91].

Отметим также, что рассмотренные тропосферные возмущения могут приводить к дополнительным сбоям в работе глобальных навигационных спутниковых систем, обусловленным вариациями параметров плазмы в D- и E-слоях ионосферы [90, 92]. В первую очередь это относится к прохождению утреннего солнечного терминатора, когда отклик ионосферы является особенно сильным, но кратковременным (см. рис. 4).

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500060-4) и при финансовой поддержке Министерством науки и технологии Тайваня (гранты MOST 109-2111-M-001-001 и MOST 110-2111-M-001-005) и Министерством образования Тайваня в рамках проекта поддержки высшего образования и развития университета Ченг Кунг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Ораевский В.Н., Похотелов О.А. и др. // УФН. 1996. Т. 166. № 9. С. 1023.
2. Перцев Н.Н., Шалимов С.Л. // Геомагнетизм и аэрномия. 1996. Т. 36. № 2. С. 111.
3. Fritts D.C., Alexander M.J. // Rev. Geophys. 2003. V. 41. № 1. 1003.
4. Fritts D.C., Alexander M.J. // Rev. Geophys. 2012. V. 50. № 3. RG3004.
5. Lastovicka J. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2006. V. 68. № 3–5. P. 479.
6. Карнов И.В., Карнов М.И., Борчевкина О.П. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 79.
7. Борчевкина О.П., Коренькова Н.А., Леценко В.С. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 80.
8. Карнов М.И., Карнов И.В., Борчевкина О.П. и др. // Геомагнетизм и аэрномия. 2020. Т. 60. № 5. С. 6464.
9. Pulinet S.A., Boyarchuk K.A. Ionospheric precursors of earthquakes. Berlin: Springer, 2004.
10. Klimenko M.V., Klimenko V.V., Zakharenkova I.E. et al. // Earth, Planets and Space. 2012. V. 64. № 6. P. 441.
11. Ghosh S., Chakraborty S., Sasmal S. et al. // Geomat. Nat. Haz. Risk. 2019. V. 10. № 1. P. 1596.
12. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. // Nucl. Phys. A. 2003. V. 729. № 1. P. 337.
13. Голубков Г.В., Бычков В.Л., Готовцев В.О. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 51.
14. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987.
15. Mitchell N.J., Thomas L., Prichard I.T. // J. Atmos. Terr. Phys. 1994. V. 56. № 8. P. 939.
16. Банах В.А., Смалихо И.Н. Когерентные доплеровские ветровые лидары в турбулентной атмосфере. Томск: Изд-во Инс-та оптики атмосферы СО РАН, 2013.
17. Коришунов В.А. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 5. С. 671.
18. Карнов И.В., Кувевецкий С.П. // Геомагнетизм и аэрномия. 2014. Т. 54. № 4. С. 553.
19. Hickey M.P., Schubert G., Walterscheid R.L. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2001. V. 106. № A10. P. 21543.
20. Drobzheva Y.V., Krasnov V.M. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2003. V. 65. № 3. P. 369.
21. Hines C.O. // Nature. 1972. V. 239. № 5367. P. 73.
22. Петрухин Н.С., Пелиновский Е.Н., Бацына Е.К. // Геомагнетизм и аэрномия. 2012. Т. 52. № 6. С. 854.
23. Yue J., Wang W., Ruan H. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2016. V. 121. № 4. P. 3555.
24. Дёминов М.Г., Непомнящая Е.В. // Геомагнетизм и аэрномия. 2003. Т. 43. № 6. С. 763.
25. Rideout W., Coster A. // GPS Solutions. 2006. V. 10. № 3. P. 219.
26. Vierinen J., Coster A.J., Rideout W.C. et al. // Atmos. Meas. Techn. 2016. V. 9. № 3. P. 1303.
27. Coster A.J., Goncharenko L., Zhang S. et al. // Geophys. Res. Lett. 2017. V. 44. № 24. P. 12041.

28. *Borchevskina O.P., Adamson S.O., Dyakov Y.A. et al.* // Atmosphere. 2021. V. 12. № 9. 1116.
29. *Kurdyayeva Y., Borchevskina O., Karpov I. et al.* // Adv. Space Res. 2021. V. 68. № 3. P. 1390.
30. *Polyakova A.S., Perevalova N.P.* // Adv. Space Res. 2013. V. 52. № 8. P. 1416.
31. *Куницын В.Е., Сураев С.Н., Ахмедов Р.Р.* // Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика. астрономия. 2007. № 2. С. 59.
32. *Yigit E., Aylward A.D., Medvedev A.S.* // J. Geophys. Res.: Atmos. 2008. V. 113. № D19. D19106.
33. *Gavrilov N., Kshevetskii S. D.* // Adv. Space Res. 2015. V. 56. № 9. P. 1833.
34. *Дьяков Ю.А., Курдяева Ю.А., Борчевкина О.П. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 56.
35. *Borchevskina O.P., Kurdyayeva Y.A., Dyakov Y.A., et al.* // Atmosphere. 2021. V. 12. № 11. 1384.
36. *Mzé N., Hauchecorne A., Keckhut P. et al.* // J. Geophys. Res.: Atmos. 2014. V. 119. № 21. P. 12069.
37. *Khaykin S.M., Hauchecorne A., Mzé N. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2015. V. 42. № 4. P. 1251.
38. *Gong S., Yang G., Xu J. et al.* // Atmosphere. 2019. V. 10. № 2. 81.
39. *Матвиенко Г.Г., Бабушкин П.А., Бобровников С.М. и др.* // Опт. атмосферы и океана. 2019. Т. 32. № 9. С. 726.
40. *Yuan T., Heale C.J., Snively J.B. et al.* // J. Geophys. Res.: Atmos. 2016. V. 121. № 2. P. 579.
41. *Huang K.M., Liu H., Liu A.Z. et al.* // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2021. V. 126. № 4. e2020JA028918.
42. Lidar: Range-resolved optical remote sensing of the atmosphere / Springer series in optical sciences. V. 102 / Ed. Weitkamp C. N.Y.: Springer-Verlag, 2005.
43. *Коришунов В.А.* // Экол. приоб. сист. 2009. № 12. С. 3.
44. *Астафьева Н.М.* // УФН. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145.
45. *Афраймович Э.Л., Первалова Н.П.* GPS-мониторинг верхней атмосферы Земли. Иркутск: ГУ НЦ ВХВ ВСНЦ СО РАМН, 2006.
46. *Дэвис К.* Радиоволны в ионосфере. Пер. с англ. Ковалевского И.В., Кропоткина А.П. М.: Мир, 1973.
47. *Zhang W., Zhang D.H., Xiao Z.* // Ann. Geophys. 2009. V. 27. № 4. P. 1613.
48. *Шагимуратов И.И., Черняк Ю.В., Захаренкова И.Е. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 9. С. 81.
49. *Шагимуратов И.И., Черняк Ю.В., Захаренкова И.Е. и др.* // Соврем. пробл. дист. зондир. Земли из космоса. 2016. Т. 13. № 1. С. 197.
50. *Брюнелли Б.Е., Намгаладзе А.А.* Физика ионосферы. М.: Наука, 1988.
51. *Artru J., Farges T., Lognonne P.* // Geophys. J. Intern. 2004. V. 158. № 3. P. 1067.
52. *Григорьев Г.И.* // Изв. вузов. Радиофизика. 1999. Т. 42. № 1. С. 3.
53. *Савина О.Н.* // Геомагнетизм и аэрономия. 1996. Т. 36. № 2. С. 104.
54. *Григорьев Г.И., Савина О.Н.* // Изв. вузов. Радиофизика. 2002. Т. 45. № 8. С. 664.
55. *Leble S., Perelomova A.* // Appl. Math. Model. 2013. V. 37. № 3. P. 629.
56. *Бахметьева Н.В., Григорьев Г.И., Толмачёва А.В. и др.* // Изв. вузов. Радиофизика. 2017. Т. 60. № 2. С. 113.
57. *Лебле С.Б., Смирнова Е.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 68.
58. *Karpov I.V., Kshevetskii S.P.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2017. V. 164. P. 89.
59. *Kshevetskii S.P.* // Nonlin. Proc. Geophys. 2001. V. 8. № 1–2. P. 37.
60. *Кшевецкий С.П.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 2001. Т. 41. № 2. С. 295.
61. *Кшевецкий С.П.* // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 2001. Т. 41. № 12. С. 1870.
62. *Kurdyayeva Y.A., Kshevetskii S.P., Gavrilov N.M. et al.* // Pure Appl. Geophys. 2018. V. 175. № 10. P. 3639.
63. *Gavrilov N.M., Kshevetskii S.P.* // Earth. Planet. Space. 2014. V. 66. № 1. 88.
64. *Кшевецкий С.П., Куличков С.Н.* // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 1. С. 52.
65. *Gavrilov N.M., Kshevetskii S.P.* // Adv. Space Res. 2013. V. 51. № 7. P. 1168.
66. *Кшевецкий С.П., Гаврилов Н.М.* // Геомагнетизм и аэрономия. 2003. Т. 43. № 1. С. 74.
67. *Васильев П.А., Карпов И.В., Кшевецкий С.П.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 12. С. 56.
68. *Kurdyayeva Y., Kulichkov S., Kshevetskii S. et al.* // Ann. Geophys. 2019. T. 37. № 3. C. 447.
69. *Kshevetskii S., Kurdyayeva Y., Kulichkov S. et al.* // Pure Appl. Geophys. 2020. V. 177. № 11. P. 5567.
70. *Cai X., Burns A.G., Wang W. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2020. V. 47. № 18. e2020GL088838.
71. *Klimenko M.V., Klimenko V.V., Despirak I.V. et al.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2018. V. 180. P. 78.
72. *Борчевкина О.П., Карпов И.В., Карпов А.И.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 12. С. 51.
73. *Hersbach H., Bell B., Berrisford P. et al.* // Quart. J. Roy. Met. Soc. 2020. V. 146. № 730. P. 1999.
74. *Gavrilov N.M., Kshevetskii S.P., Koval A.V.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2020. V. 208. 105381.
75. *Fritts D.C., Vadas S.L.* // Ann. Geophys. 2008. V. 26. № 12. P. 3841.
76. *Kshevetskii S.P., Gavrilov N.M.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2005. V. 67. № 11. P. 1014.
77. *Vadas S.L.* // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2007. V. 112. № A6. A06305.
78. *Yigit E., Medvedev A.S.* // Adv. Space Res. 2015. V. 55. № 4. P. 983.
79. *Azeem I., Barlage M.* // Adv. Space Res. 2018. V. 61. № 7. P. 1931.
80. *Schubert G.* // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. № D7. D07106.
81. *Hickey M.P., Walterscheid R.L., Schubert G.* // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2011. V. 116. № A12. A12326.
82. *Vadas S.L., Liu H.L.* // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2009. V. 114. № 10. A10310.

83. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Лушников А.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 101.
84. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 1. С. 5.
85. Golubkov M.G., Ozerov G.K., Adamson S.O. et al. // Chem. Phys. 2015. V. 462. P. 28.
86. Голубков Г.В., Иванов Г.К., Балашов Е.М. и др. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 81.
87. Голубков Г.В., Иванов Г.К., Балашов Е.М. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. Вып. 1(7). С. 100.
88. Kiverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
89. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Эпельбаум Л.В. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 5. С. 63.
90. Голубков Г.В., Голубков М.Г., Манжелей М.И. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 2. С. 64.
91. Rishbeth H. // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 1998. V. 60. № 14. P. 1385.
92. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.

**МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЫСОТЫ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА
ИНТЕГРИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОТНОШЕНИЯ
КОНЦЕНТРАЦИЙ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА И МОЛЕКУЛЯРНОГО
АЗОТА, $n(O)/n(N_2)$, ПО МЕТОДИКЕ НАБЛЮДЕНИЙ TIMED GUVI**© 2022 г. М. В. Клименко^{1*}, В. В. Клименко¹, А. С. Ясюкевич², К. Г. Ратовский²¹Калининградский филиал Института земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова Российской академии наук, Калининград, Россия²Институт солнечно-земной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

*E-mail: maksim.klimenko@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022;

после доработки 17.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

Представлены результаты модельной оценки высоты нижнего предела интегрирования отношения концентраций атомарного кислорода и молекулярного азота ($n(O)/n(N_2)$) в термосфере по данным наблюдений по методике TIMED GUVI. Согласно этой методике наблюдений нижний предел интегрирования (h_1) соответствует высоте, на которой интеграл $n(N_2)$ в пределах от высоты пролета спутника до h_1 принимает значение 10^{17} см⁻². Оценки глобальной самосогласованной модели термосфера, ионосферы, протоносферы (ГСМ ТИП) показали, что для рассматриваемых условий (январь 2013 г. и март 2015 г.) h_1 варьируется в диапазоне 148–164 км; h_1 имеет суточную, сезонную, широтную и долготную вариации, слабо зависит от солнечного излучения и значительно зависит от геомагнитной активности в указанных выше пределах. Для демонстрации воспроизведения моделью ГСМ ТИП вариаций $n(O)/n(N_2)$ в верхней атмосфере Земли было проведено сравнение данных измерений с результатами модельных расчетов, которое показало их удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: ионосфера, верхняя атмосфера, нейтральный состав, геомагнитная буря.

DOI: 10.31857/S0207401X22050077

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано [1–3], что нейтральный состав термосферы играет одну из ключевых ролей в формировании пространственного распределения и временных вариаций заряженной компоненты ионосферной плазмы. Поскольку атомарный кислород является основным источником ионизации в F-области ионосферы, а молекулярный азот определяет основные потери доминирующих ионов атомарного кислорода, то изменение отношения их концентраций, $n(O)/n(N_2)$, определяет знак изменений электронной концентрации в F-области ионосферы. Рост этого отношения приводит к увеличению электронной концентрации, а падение – к уменьшению [4]. Согласно изложенному в работах [5–7], глобальное распределение $n(O)/n(N_2)$ является определяющим фактором в формировании зимней аномалии в F-области ионосферы. В пионерской работе [1] было показано, что основной причиной формирования отрицательных возмущений ионосферных параметров во время геомагнитных бурь является уменьшение от-

ношения $n(O)/n(N_2)$. В недавних работах для изолированных и сильных геомагнитных бурь были выявлены так называемые эффекты последствий: положительные возмущения электронной концентрации в максимуме F2-слоя, $N_m F2$, и полного электронного содержания (ПЭС), наблюдаемые в дневное время на 3–5-й день после начала фазы восстановления [8–10]. Было показано, что эффекты последствий объясняются увеличением концентрации атомарного кислорода вследствие его переноса от экватора на средние широты на фазе восстановления геомагнитной бури [8, 11, 12]. В работах [13, 14] были представлены результаты анализа влияния отношения $n(O)/n(N_2)$ на задержку вариаций ионосферных параметров относительно изменений ультрафиолетового излучения Солнца и было показано, что вариации отношения $n(O)/n(N_2)$ есть основная причина такой задержки. Причиной отрицательных/положительных возмущений электронной концентрации в периоды развития внезапного стратосферного потепления (ВСП) и на фазе восстановления, вероятно, явля-

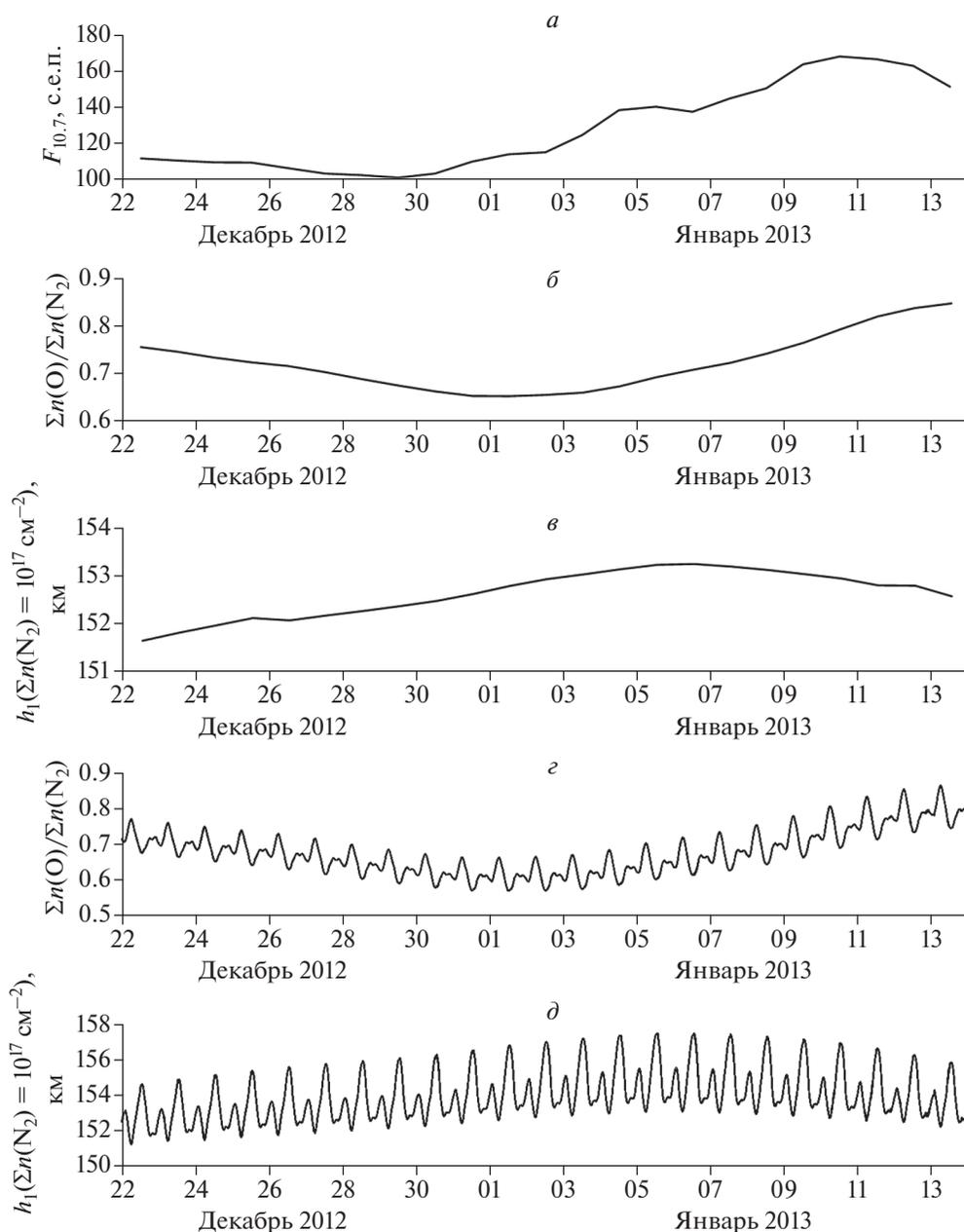


Рис. 1. *a* – Временной ход интенсивности потока солнечного радиоизлучения $F_{10.7}$ в с.е.п. (1 с.е.п. = 10^{-22} Вт/м²/Гц); рассчитанные по модели ГСМ ТИП отношения $n(\text{O})/n(\text{N}_2)$ – *b*, *г* и нижнего предела интегрирования h_1 – *в*, *д* в период с 22 декабря 2012 г. по 13 января 2013 г. На панелях *b* и *в* представлены вариации полуденных значений рассматриваемых параметров, на панелях *г* и *д* – изменения день ото дня суточных вариаций рассматриваемых параметров.

ются связанные с ВСП изменения отношения $n(\text{O})/n(\text{N}_2)$ в термосфере [15–18].

В последнее время широкую популярность в исследованиях нейтрального состава верхней термосферы получило использование результатов измерений отношения $n(\text{O})/n(\text{N}_2)$, полученных с использованием спутникового прибора GUVI (Global Ultra-Violet Imager), установленного на спутнике TIMED (Thermosphere, Ionosphere,

Mesosphere Energetics and Dynamics) [19]. Получение отношения интегральных содержаний $[\text{O}]/[\text{N}_2]$ основывается на измерении интенсивности дневного свечения атомарного кислорода на длине волны 135.6 нм и молекулярного азота в дальнем ультрафиолете в линии Lyman–Birge–Nor. В результате данные GUVI представляют собой отношение концентраций атомарного кислорода и молекулярного азота в дневное время, проинтегрированных в пределах от высоты пролета спут-

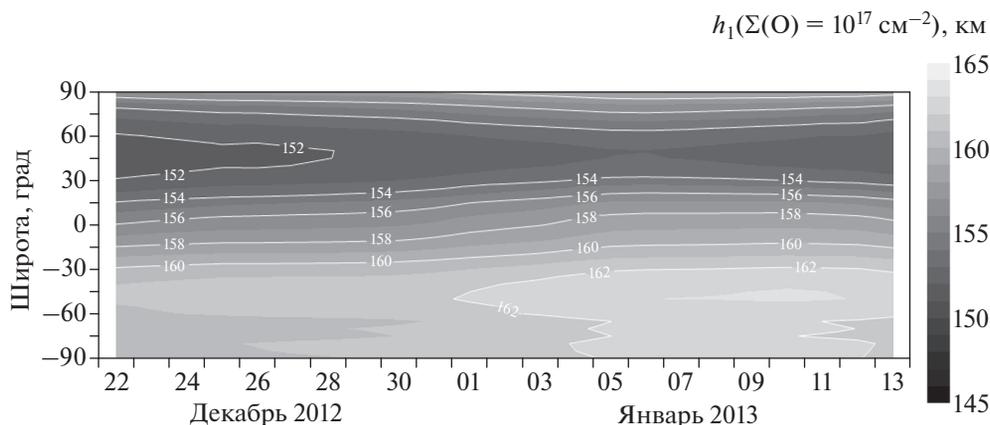


Рис. 2. Широтно-временная развертка рассчитанного по модели ГСМ ТИП (105° в.д.) нижнего предела интегрирования h_1 в период с 22 декабря 2012 г. по 13 января 2013 г. на долготе восточно-сибирского региона.

ника до высоты h_1 , на которой интеграл концентрации N_2 равен 10^{17} см^{-2} [20]. Согласно первым оценкам эта высота нижнего предела интегрирования составляет около 140 км. В настоящей работе мы представляем результаты модельных исследований вариаций значений высоты h_1 в зависимости от времени суток, широты, долготы, солнечной и геомагнитной активности.

1. ДАННЫЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе используется система скорректированных геомагнитных координат. Для оценки значений высоты h_1 были использованы результаты модельных расчетов глобальной самосогласованной модели термосферы, ионосферы, протоносферы (ГСМ ТИП) [21, 22]. Модель основана на численном интегрировании системы квазигидродинамических уравнений непрерывности, движения и теплового баланса для нейтральных и заряженных частиц тепловой околоземной плазмы совместно с уравнением для электрического потенциала в интервале высот от 80 км до геоцентрического расстояния в 15 земных радиусов с учетом несовпадения географической и геомагнитной осей Земли. В модели ГСМ ТИП рассчитываются для заданных входных параметров глобальные распределения температуры T_n , концентраций (O_2 , N_2 , O) и компонент вектора среднемассовой скорости нейтральных частиц в верхней атмосфере Земли; концентраций, температуры и скоростей атомарных (O^+ , H^+) и молекулярных ионов и электронов; двумерное распределение потенциала электрического поля ионосферного и магнитосферного происхождения.

Магнитное поле Земли в модели ГСМ ТИП аппроксимируется центральным диполем. В мо-

дели используется пространственная сетка в геомагнитной системе координат с шагом 5° по широте и долготе и переменным шагом по вертикали, растущим с высотой. В настоящей работе были использованы результаты расчетов по модели ГСМ ТИП: 1) для периода 15–23 марта 2015 г., включающего геомагнитную бурю 17 марта; 2) для периода с 22 декабря 2012 года по 25 января 2013 г., включающего заметный рост солнечной активности. Ранее результаты этих расчетов использовались для интерпретации вариаций ионосферных параметров в спокойных геомагнитных условиях и во время геомагнитной бури [8, 12, 23–25].

2. СУТОЧНЫЕ И ДЕНЬ ОТО ДНЯ ВАРИАЦИИ $n(O)/n(N_2)$ И h_1 В ПЕРИОД ИЗМЕНЕНИЙ СОЛНЕЧНОЙ АКТИВНОСТИ

На рис. 1 показаны вариации отношения проинтегрированной концентрации атомарного кислорода к проинтегрированной концентрации молекулярного азота $[O]/[N_2]$ и высоты h_1 над Иркутском, полученные по результатам модельных расчетов для периода 22 декабря 2012 – 14 января 2013 г. На этом же рисунке приведены изменения интенсивности потока солнечного радиоизлучения на длине волны 10.7 см ($F_{10.7}$). Видно, что максимум солнечной активности пришелся на 11 января 2013 г. Следует отметить, что модельные значения $[O]/[N_2]$ представляют собой отношения значений содержаний O и N_2 , полученных путем интегрирования их концентраций по высоте так же, как это делается при обработке данных TIMED GUVI. Солнечная активность вносит вклад в изменения $[O]/[N_2]$ – регистрируется отклик на повышение солнечной активности с начала января. Следует отметить некоторую задержку в результатах модельных расчетов максимумов $[O]/[N_2]$ от-

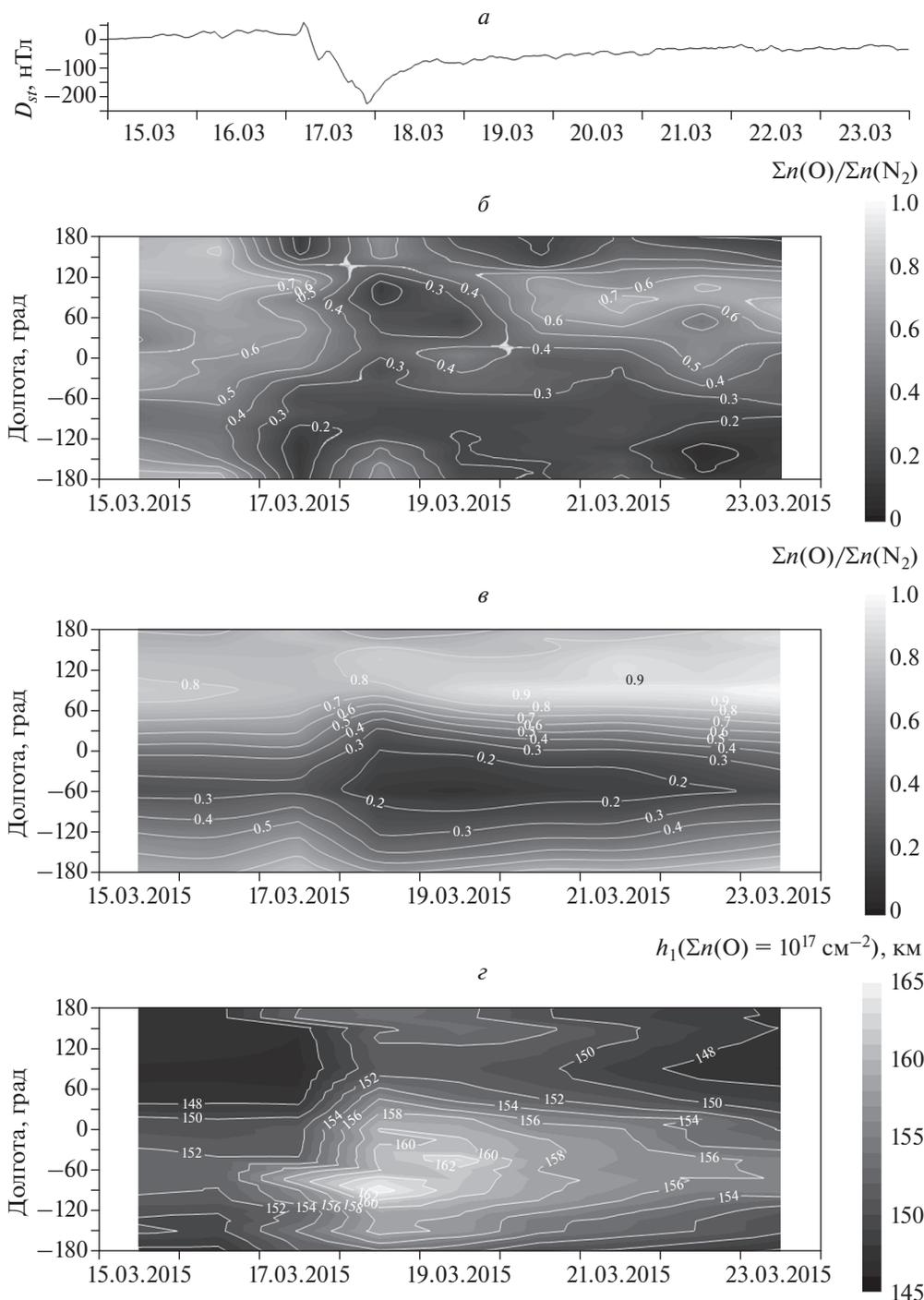


Рис. 3. Временной ход D_{st} -индекса (а) и долготно-временные развертки полуденных значений отношения $n(O)/n(N_2)$ по данным наблюдений (б) и результатам модельных расчетов (в), а также рассчитанного по модели ГСМ ТИП нижнего предела интегрирования h_1 (г) с 15 по 23 марта 2015 г. на широте 55° с.ш.

носителем максимума солнечной активности $F_{10.7}$, которая составляет ~ 4 сут. Согласно [14], задержка вариаций $[O]/[N_2]$ относительно вариаций $F_{10.7}$ является основным фактором, приводящим к задержке вариаций ПЭС и $N_m F_2$ относительно вариаций солнечной активности.

В рассмотренном на рис. 1 случае изменения солнечной активности (~ 50 с.е.п.) приводят к изменениям полуденных значений $[O]/[N_2] \sim 15\%$ относительно средних значений, что соответствует амплитуде суточных вариаций $[O]/[N_2]$. Вариации среднесуточных значений h_1 на средних ши-

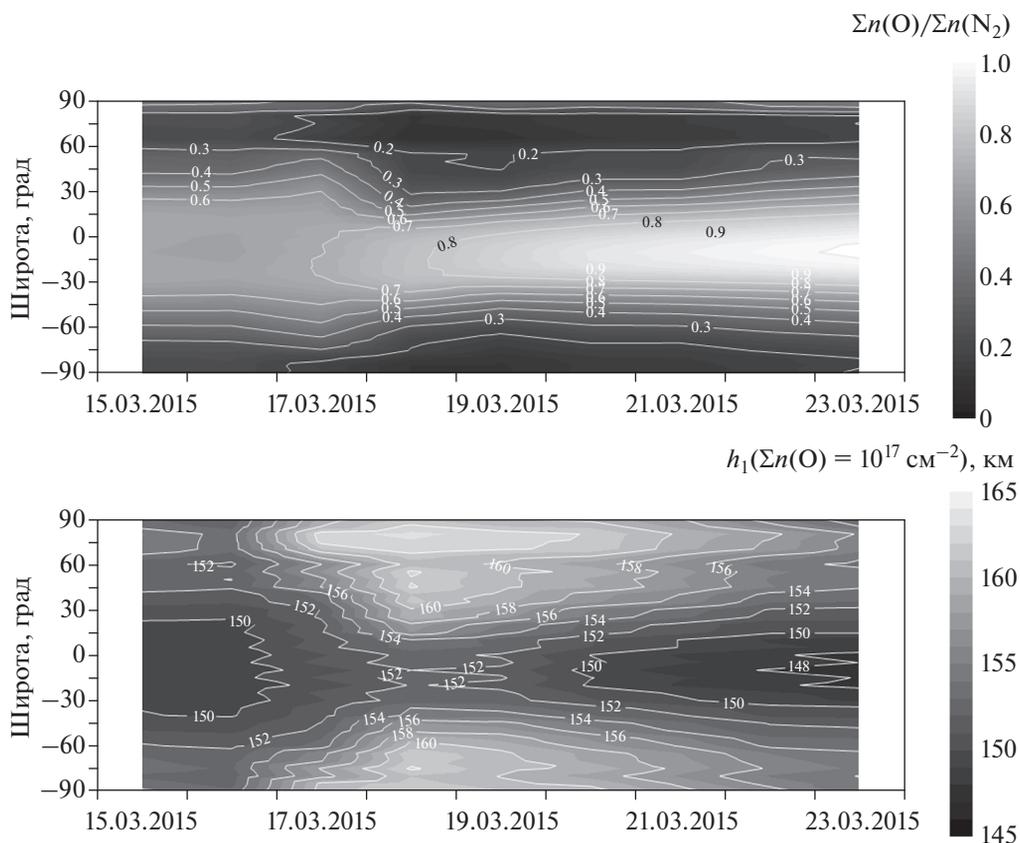


Рис. 4. Широтно-временная развертка рассчитанных по модели ГСМ ТИП (90° з.д.) полуденных значений отношения $n(\text{O})/n(\text{N}_2)$ – вверху и нижнего предела интегрирования h_1 – внизу в период с 15 по 23 марта 2015 г. на долготе восточно-сибирского региона.

ротах практически не выявляют изменчивости, связанной с солнечной активностью. В рассматриваемый период среднесуточные значения h_1 изменяются в пределах 152–153 км без четко выраженной зависимости от $F_{10.7}$. При этом амплитуда суточной вариации h_1 достигает ~ 4 км (2% от средней величины). Рисунок 2 демонстрирует широтно-временную зависимость среднесуточной высоты h_1 на долготе вблизи Иркутска. Видно, что h_1 изменяется по широте от 152 км в северном полушарии до 164 км в южном. То есть амплитуда широтной зависимости h_1 составляет $\sim 8\%$ от ее среднего значения. При этом заметной зависимости h_1 от быстрых изменений солнечной активности не обнаружено.

3. ШИРОТНЫЕ И ДОЛГОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ O/N_2 И h_1 ВО ВРЕМЯ ГЕОМАГНИТНОЙ БУРИ

На рис. 3 представлены долготно-временные развертки $[\text{O}]/[\text{N}_2]$, полученные по результатам измерений GUVI и модельных расчетов, и h_1 , по-

лученные по результатам модельных расчетов ГСМ ТИП для 15–23 марта 2015 г. на широте 55° с.ш. На этом же рисунке представлено поведение D_{st} -индекса в рассматриваемый период, которое указывает на то, что 17 марта наблюдалась довольно сильная геомагнитная буря, имеющая достаточно долгую фазу восстановления. Сравнение значений $[\text{O}]/[\text{N}_2]$, полученных по данным наблюдений и по результатам модельных расчетов, выявляет количественные и следующие наиболее важные качественные сходства: 1) область минимальных значений $[\text{O}]/[\text{N}_2]$ в американском долготном секторе ($\sim 60^\circ$ з.д.); 2) отрицательные возмущения значений $[\text{O}]/[\text{N}_2]$ 17 и 18 марта относительно 16 марта на всех долготах; 3) положительные возмущения O/N_2 на долготах 60° – 105° в.д. после окончания геомагнитной бури (20–23 марта). Следует также отметить следующие отличия результатов модели от данных наблюдений: 1) качественно более сложная картина по данным наблюдений; 2) формирование максимального отрицательного возмущения 18 марта на долготе $\sim 105^\circ$ в.д., которое количественно не воспроизводится моделью (этот факт обсуждался в работе [23]). Не-

смотря на указанные отличия можно отметить, что модель ГСМ ТИП в целом неплохо воспроизводит наблюдаемые по методике TIMED GUVI значения $[O]/[N_2]$ и, следовательно, можно рассчитывать на то, что оценка величины h_1 и ее вариации во время бури, полученные по результатам расчетов модели ГСМ ТИП, являются адекватными. Согласно модельным оценкам в спокойных условиях h_1 в зависимости от широты изменяется в диапазоне 148–154 км с минимальными значениями в области экватора и максимумами в высоких широтах. Во время геомагнитной бури (17 и 18 марта) происходит значительное увеличение значения h_1 до 164 км в высоких широтах и до 152 км на экваторе. Такое поведение h_1 совпадает с поведением $n(N_2)$ во время геомагнитных бурь [1]. Следует также отметить довольно продолжительное восстановление h_1 до предбуревых значений (4–5 сут) и падение значений h_1 на экваторе на 5-й день после геомагнитной бури.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлены результаты модельной оценки высоты нижнего предела интегрирования отношения концентраций атомарного кислорода к молекулярному азоту ($n(O)/n(N_2)$) в термосфере, получаемого по методике TIMED GUVI. Согласно этой методике наблюдений нижний предел интегрирования (h_1) соответствует высоте, на которой интеграл $n(N_2)$ в пределах от высоты пролета спутника до h_1 принимает значение 10^{17} см⁻². Оценки модели ГСМ ТИП показали, что для рассмотренных условий (январь 2013 г. и март 2015 г.) h_1 варьируется в диапазоне 148–164 км; h_1 имеет суточную, сезонную, широтную и долготную вариации, слабо зависит от солнечного излучения и довольно сильно от геомагнитной активности. Амплитуда суточной вариации h_1 на среднеширотной станции достигает ~2% от ее средней величины. В спокойных геомагнитных условиях амплитуда широтной зависимости h_1 составляет ~8% от ее среднего значения для зимнего солнцестояния и ~4% в период весеннего равноденствия. Максимальные изменения h_1 во время геомагнитной бури происходят в высокоширотном регионе и для геомагнитной бури в марте 2015 года составили ~8% от среднего значения.

Авторы выражают благодарность Aerospace Corporation и Johns Hopkins University за спутниковые данные GUVI/TIMED, а также сервису OMNIWeb Plus NASA/Goddard Space Flight Center за данные геомагнитных и солнечных индексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 21-17-00208 в части проведения

исследований с использованием модели верхней атмосферы и Минобрнауки России в части обработки данных спутниковых наблюдений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mayr H.G., Volland H.* // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 13. P. 2251.
2. *Mayr H.G., Hedin A.E.* // J. Geophys. Res. 1977. V. 82. № 7. P. 1227.
3. *Mayr H.G., Harris I., Spencer N.W.* // Rev. Geophys. Space Phys. 1978. V. 16. P. 539; <https://doi.org/10.1029/RG016i004p00539>
4. *Брюнелли Б.Е., Намгаладзе А.А.* // Физика ионосферы. М.: Наука, 1988.
5. *Rishbeth H.* // J. Atmos. Sol. and Terr. Phys. 1998. V. 60. P. 1385.
6. *Yasyukevich Y.V., Yasyukevich A.S., Ratovsky K.G. et al.* // J. Space Weather Space Clim. 2018. V. 8. P. A45; <https://doi.org/10.1051/swsc/2018036>
7. *Клименко М.В., Клименко В.В., Захаренкова И.Е. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 83; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19070082>
8. *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>
9. *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>
10. *Ratovsky K.G., Klimenko M.V., Yasyukevich Y.V. et al.* // Atmos. 2020. V. 11. № 12. P. 1308; <https://doi.org/10.3390/atmos11121308>
11. *Klimenko M.V., Klimenko V.V., Zakharenkova I.E. et al.* // Ann. Geophys. 2017. V. 35. P. 923; <https://doi.org/10.5194/angeo-35-923-2017>
12. *Klimenko M.V., Klimenko V.V., Despirak I.V. et al.* // J. Atmos. Sol.-Terr. Phys. 2018. V. 180. P. 78; <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2017.12.017>
13. *Ren D., Lei J., Wang W. et al.* // J. Geophys. Res. Space Phys. 2018. V. 123. P. 7906; <https://doi.org/10.1029/2018JA025835>
14. *Клименко М.В., Клименко В.В., Ратовский К.Г. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 75; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050058>
15. *Korenkov Y.N., Klimenko V.V., Klimenko M.V. et al.* // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. A10309; <https://doi.org/10.1029/2012JA018018>
16. *Shpynev B.G., Kurkin V.I., Ratovsky K.G. et al.* // Earth Planets and Space. 2015. V. 67. P. 18; <https://doi.org/10.1186/s40623-015-0187-1>
17. *Yasyukevich A.S.* // J. Geophys. Res. Space Phys. 2018. V. 123; <https://doi.org/10.1002/2017JA024739>
18. *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>
19. *Strickland D.J., Meier R.R., Walterscheid R.L. et al.* // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. A01302; <https://doi.org/10.1029/2003JA010220>

20. *Christensen A.B., Paxton L.J., Avery S. et al.* // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № A12. P. 1451; <https://doi.org/10.1029/2003JA009918>
21. *Namgaladze A.A., Korenkov Yu.N., Klimenko V.V et al.* // Pure Appl. Geophys. (PAGEOPH). 1988. V. 127. № 2/3. P. 219.
22. *Korenkov Yu.N., Klimenko V.V., Forster M. et al.* // J. Geophys. Res. 1998. V. 103. № A7. P. 14697; <https://doi.org/10.1029/98JA00210>
23. *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>
24. *Ясюкевич А.С., Клименко М.В., Куликов Ю.Ю. и др.* // Солнечно-земная физика. 2018. Т. 4. № 4. С. 5; <https://doi.org/10.12737/szf-43201801>
25. *Klimenko M.V., Zakharenkova I.E., Klimenko V.V. et al.* // Space Weather. 2019. V. 17. P. 1073; <https://doi.org/10.1029/2018SW002143>

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСЫПАНИЙ
ИНТЕНСИВНЫХ ПОТОКОВ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
В ИОНОСФЕРЕ В 23-м И 24-м СОЛНЕЧНЫХ ЦИКЛАХ© 2022 г. М. Г. Голубков^{1*}, А. В. Дмитриев^{2, 3}, А. В. Суворова³, Г. В. Голубков^{1, 4}¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия²Национальный центральный университет, Чонгли, Тайвань³Институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 10.01.2022;
после доработки 17.01.2022;
принята в печать 20.01.2022

Интенсивные высыпания быстрых электронов (с энергией в десятки кэВ) из радиационного пояса Земли (РПЗ) являются одним из важнейших источников ионизации в ионосфере и атмосфере. В настоящей работе проведен анализ пространственного распределения потоков электронов с энергией, большей 30 кэВ, на высоте 850 км с использованием максимально возможного на сегодняшний день объема статистических данных. Установлено, что область высыпаний электронов из внешней зоны РПЗ смещается над Северной Америкой к полюсу, а над Сибирью – к экватору. Причем в области Бразильской магнитной аномалии интенсивность потока быстрых электронов и ее площадь в 24-м солнечном цикле уменьшились по сравнению с 23-м циклом. На основе анализа распределения квазизахваченных электронов под радиационным поясом на низких широтах подтвержден механизм их быстрого радиального переноса из внешней зоны РПЗ к Земле. Полученные результаты в основном связаны с изменением конфигурации магнитного поля Земли, а также с уменьшением солнечной и геомагнитной активности в 24-м солнечном цикле.

Ключевые слова: ионосфера, радиационный пояс Земли, солнечный цикл.

DOI: 10.31857/S0207401X22050065

1. ВВЕДЕНИЕ

Радиационный пояс Земли (РПЗ) формируется быстрыми заряженными частицами (с энергией E от десятков кэВ и больше), которые проникают на низкие высоты и приводят к ионизации и возбуждению нейтральных атомов и молекул верхней атмосферы [1]. Быстрые электроны с энергиями $E > 30$ кэВ могут попадать в верхние слои атмосферы на высоты от 1000 до 50 км и ионизировать D-, E- и F-слои ионосферы [2]. Высыпание электронов сопровождается нагревом верхних слоев атмосферы [3], приводящим к ее подъему и изменению химического состава термосферы [4].

Радиационный пояс электронов состоит из внешней и внутренней зон. Внешний РПЗ содержит быстрые и релятивистские электроны (с энергиями E от десятков кэВ до нескольких МэВ), захваченные в магнитосфере [5, 6]. Электроны

внешнего РПЗ дрейфуют вокруг Земли на экваториальных расстояниях, больших трех радиусов Земли, и колеблются вдоль силовых линий геомагнитного поля. Большинство захваченных электронов характеризуются питч-углами вблизи 90° и колеблются в непосредственной близости от геомагнитного экватора. Электроны с малыми питч-углами могут высыпаться в ионосферу и верхнюю атмосферу на средних и высоких широтах, что приводит к нагреву атмосферы. В свою очередь, нагрев атмосферы формирует нейтральные ветры, направленные к экватору, которые переносят возмущения в ионосфере и термосфере на более низкие широты [7]. В результате высыпание электронов на высоких широтах влияет на всю ионосферу, включая высокие и экваториальные широты.

Основным источником быстрых электронов (с $E > 30$ кэВ) во внешнем РПЗ является ускорение горячей плазмы магнитосферного хвоста во вре-

мя суббурь [8]. Продолжительные периодические магнитные бури связаны с высокоскоростными потоками солнечного ветра, которые характеризуются альфвеновскими волнами большой амплитуды в межпланетном магнитном поле [9]. Кроме того, магнитные бури сопровождаются непрерывной суббуревой активностью, ускорением электронов и высыпаниями, которые оказывают постоянное внешнее воздействие на атмосферу, термосферу и ионосферу [10]. Общее число и мощность магнитных бурь, а также интенсивность потоков электронов внешнего РПЗ выше в более активных солнечных циклах.

Электроны внутреннего радиационного пояса Земли обладают энергиями в десятки-сотни кэВ. На экваторе он простирается на расстояния, составляющие от 1.2 до 2.5 земных радиусов. Вследствие наклона оси земного диполя и его сдвига относительно оси Земли внутренний РПЗ опускается на низкие высоты в области Бразильской магнитной аномалии (БМА), где постоянно фиксируются интенсивные потоки заряженных частиц. Сдвиг диполя, как следует из длительных наблюдений геомагнитного поля, непрерывно уменьшается, поэтому на высотах внутреннего РПЗ потоки частиц и площадь БМА со временем также уменьшаются [11]. С другой стороны, на величину площади БМА влияют потери энергии частиц на ионизацию в атмосфере. Во время высокой солнечной и геомагнитной активности атмосфера разогревается и поднимается, что приводит соответственно к усилению потерь и уменьшению площади БМА. В то же время при низкой солнечной активности эта площадь, наоборот, увеличивается [12].

На низких широтах и высотах в несколько сотен километров, т.е. ниже внутреннего РПЗ, также наблюдаются спорадические интенсивные потоки быстрых электронов с энергиями $10 < E < 300$ кэВ [13, 14]. Здесь электроны дрейфуют поперек геомагнитного поля по долготе на восток и менее чем за 20 ч достигают БМА, где опускаются на высоты ниже 100 км, что приводит к их гибели вследствие термализации из-за потерь энергии на ионизацию. Такие электроны называются квазизахваченными, так как срок их жизни ограничен всего одним оборотом вокруг Земли. В работе [15] было показано, что источником этих электронов является внутренний РПЗ. Однако механизм их транспорта из РПЗ до конца исследован не был. Таким образом, быстрые электроны на низких широтах способны проникать в ионосферу и атмосферу практически на любых долготах, а не только в области БМА.

Цель настоящей работы – определение пространственного распределения высыпаний быстрых электронов из РПЗ в ионосферу по данным

непрерывных низкоорбитальных спутниковых наблюдений в период 23-го и 24-го солнечных циклов (т.е. с 1998 по 2019 гг.) на основе самого большого объема статистических данных, имеющихся на сегодняшний день. Кроме того, по данным о распределении квазизахваченных электронов установлен механизм их появления под внутренним РПЗ на высоте 850 км и быстрого радиального переноса к Земле. Проведенное исследование является последовательным развитием статистического анализа динамики заряженных частиц РПЗ, представленного в наших предыдущих работах [1, 16].

2. ДАННЫЕ СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

С 1998 г. по настоящее время высыпания быстрых электронов из РПЗ постоянно наблюдаются низкоорбитальными полярными спутниками серии NOAA/POES [17]. Спутники имеют солнечно-синхронную орбиту с наклоном в 98° на высоте около 850 км, что позволяет проводить наблюдения в фиксированном диапазоне местного времени. В табл. 1 приведены период времени функционирования спутников и диапазоны местного времени (LT). Видно, что три пары спутников движутся преимущественно в трех орбитальных плоскостях, покрывающих диапазоны терминаторов в 6 и 18 LT, утро–вечер в 9 и 21 LT и ночь–день в 2 и 14 LT. На спутниках POES установлены детекторы для регистрации быстрых электронов и протонов, приходящих с различных направлений. В нашем случае использовался детектор электронов, направленный в зенит. Электроны регистрировались в трех интегральных каналах: $E > 30$ кэВ, $E > 100$ кэВ и $E > 300$ кэВ.

На низких широтах, где силовые линии магнитного поля расположены почти горизонтально, детектор фиксирует квазизахваченные частицы, которые быстро термализуются в верхних слоях атмосферы: во время азимутального дрейфа на восток их дрейфовые оболочки опускаются на высоты, обладающие плотной атмосферой в области БМА. На больших широтах, где силовые линии почти вертикальны, детектор регистрирует электроны, высыпающиеся из внешней зоны РПЗ в конус потерь и проникающие на высоты нижней ионосферы и верхней атмосферы.

Для численного анализа высыпаний интенсивных потоков электронов с энергиями $E > 30$ кэВ определялись максимальные потоки в пространственных ячейках $3^\circ \times 2^\circ$ географической долготы и широты соответственно [18, 19]. В результате были построены пространственные распределения потоков электронов с интенсивностью $I > 10^4$ (см² · с · ср)⁻¹ и частоты наблюдений таких потоков. При этом был использован

Таблица 1. Доступность данных со спутников NOAA/POES

Спутник	Интервал, гг	LT, ч	Диапазоны
P5	1998–2019	6 и 18	терминаторы
P6	2001–2014	6 и 18	терминаторы
P7	2002–2013	9 и 21	утро–вечер
P8	2005–2019	2 и 14	ночь–день
P9	2009–2019	2 и 14	ночь–день
P1	2014–2019	9 и 21	утро–вечер
P2	2006–2019	9 и 21	утро–вечер

массив данных, накопленный спутниками POES в период с 1998 по 2019 гг. Так, в 23-м солнечном цикле (с 1998 по 2009 г.) были учтены данные наблюдения 13773 дней, что соответствует 220368 виткам спутников, а в 24-м солнечном цикле (с 2010 по 2019 гг.) – 20157 дней, соответствующих 322512 виткам спутников.

Следует отметить, что до 2014 года спутниковые данные были получены с временным разрешением в 16 с, а после – с разрешением около 2 с. Таким образом, объем статистики событий увеличился почти в 10 раз. На сегодняшний день это является наиболее полным массивом данных по измерениям потоков быстрых электронов на низкой околоземной орбите.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ

Пространственные распределения потоков электронов с энергиями $E > 30$ кэВ в географической системе координат для 23-го и 24-го солнечных циклов представлены на рис. 1. На высоких и средних широтах (с полярным углом $\theta > 40^\circ$) в северном и южном полушариях видны широкие полосы высыпаний из внешней зоны РПЗ с интенсивностями $I > 10^7$ ($\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ср})^{-1}$. Сравнительный анализ показывает, что в 24-м солнечном цикле в северном полушарии на восточных долготах интенсивные высыпания расположены на более низких широтах (со смещением на несколько гра-

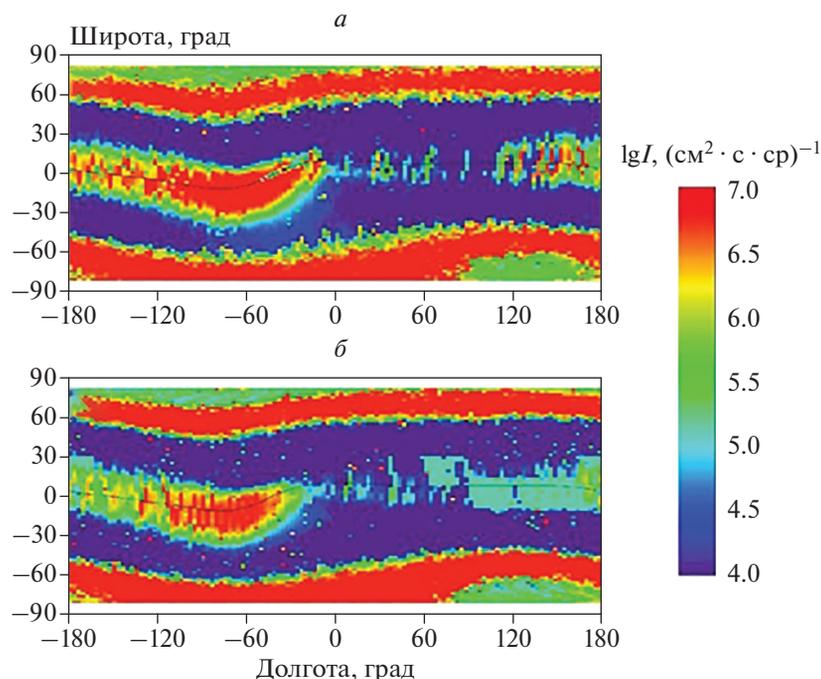


Рис. 1. Карты пространственного распределения максимальных потоков электронов с энергией $E > 30$ кэВ, высыпавшихся из радиационного пояса Земли, построенные по данным спутниковых измерений NOAA/POES на высоте 850 км: *a* – для 23-го солнечного цикла (с 1998 по 2009 гг.); *б* – для 24-го солнечного цикла (с 2010 по 2019 гг.). Магнитный экватор показан кривой черного цвета.

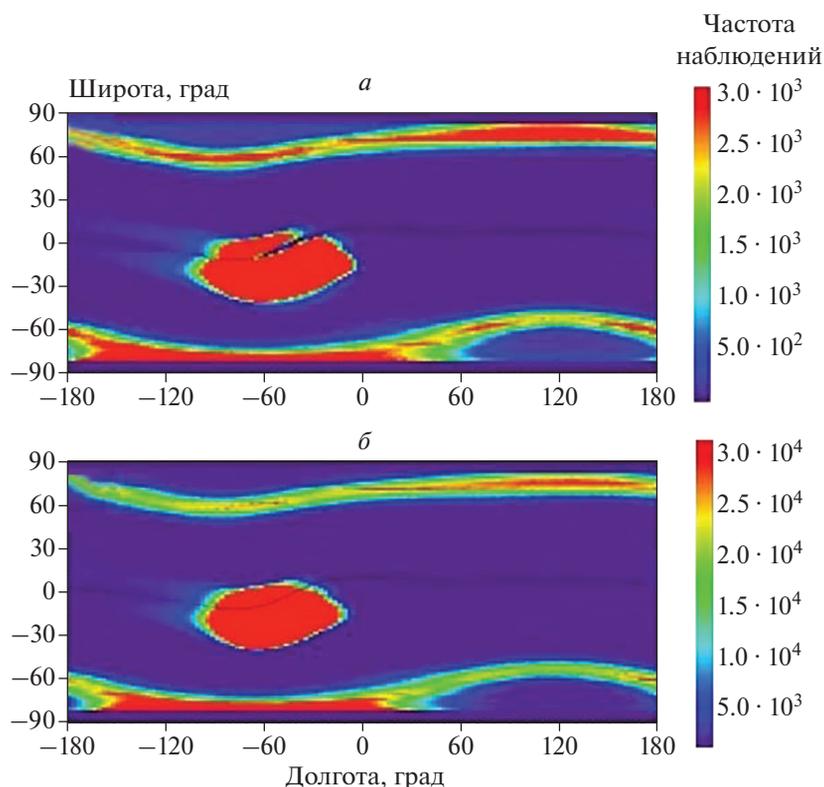


Рис. 2. Географические карты частоты появления интенсивных потоков электронов с энергией $E > 30$ кэВ, высыпавшихся из радиационного пояса Земли, построенные по данным спутниковых измерений NOAA/POES на высоте 850 км: *a* – для 23-го солнечного цикла (с 1998 по 2009 гг.); *б* – для 24-го солнечного цикла (с 2010 по 2019 гг.). Магнитный экватор показан кривой черного цвета.

дусов), чем в предыдущем солнечном цикле, что подтверждается выводами работы [1].

На низких широтах виден вклад потоков квазизахваченных электронов из внутренней области РПЗ, который растянулся вдоль геомагнитного экватора с максимумом в области азимутального угла $-100^\circ \leq \varphi \leq -20^\circ$, что соответствует БМА. Отметим, что потоки квазизахваченных электронов в 24-м цикле оказались заметно слабее, чем в 23-м, когда солнечная активность была значительно выше вследствие большего числа мощных магнитных бурь. Кроме того, наблюдается существенное уменьшение интенсивности потоков в области БМА.

Эффект уменьшения площади БМА наглядно демонстрируется на рис. 2, где сравниваются частоты появления интенсивных потоков электронов с $E > 30$ кэВ во время 23-го и 24-го солнечных циклов. Видно, что низкоширотная область в диапазоне $-100^\circ \leq \varphi \leq -20^\circ$, где интенсивные потоки наблюдаются наиболее часто, в 23-м цикле имеет существенно большую протяженность как по широтам, так и по долготам. Шлейф повышенного числа высыпаний перемещается на запад от БМА вдоль геомагнитного экватора. Ши-

ротная протяженность и интенсивность этого шлейфа заметно выше в 23-м цикле. Из рис. 2 также видно, что на высоких широтах область интенсивных потоков во внешней зоне РПЗ смещается над Северной Америкой к полюсу, а над Сибирью – к экватору. Поскольку объем статистики событий в 24-м солнечном цикле в 10 раз больше, чем в 23-м, то наблюдаемый эффект является статистически обеспеченным.

Детальное представление распределения интенсивных потоков квазизахваченных электронов на низких широтах приведено на рис. 3. Здесь объединены данные по двум солнечным циклам с 1998 по 2019 гг., что позволяет составить среднестатистическую картину динамики электронов и определить механизм их появления в запрещенной области под внутренней зоной РПЗ. Заметно различимы две области повышенных потоков. Первая находится над Африкой и простирается от восточной кромки БМА до долготы 60° (азимутальный угол $0^\circ \leq \varphi \leq 60^\circ$). Вторая область находится над Тихим океаном и простирается от долготы $\varphi = 100^\circ$ до западной границы БМА ($\varphi = -100^\circ$). Между этими областями располагаются зазоры, где потоки электронов довольно слабы и редки. Отметим,

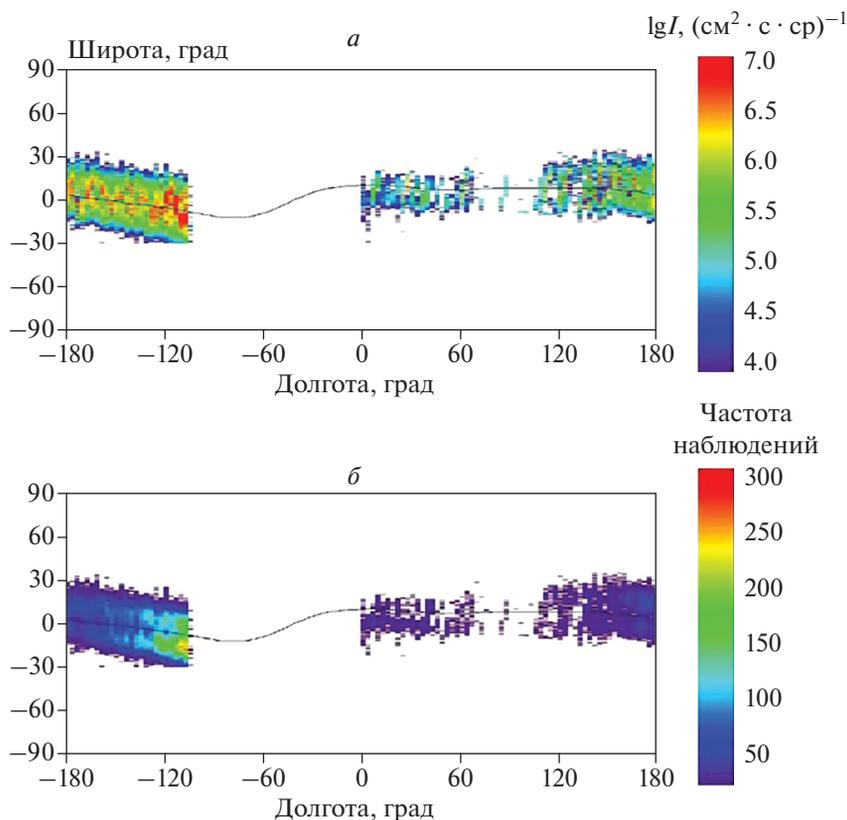


Рис. 3. Карты распределения максимальных потоков квазизахваченных электронов с энергией $E > 30$ кэВ на низких широтах (полярный угол $\theta < 40^\circ$), построенные по данным спутниковых измерений NOAA/POES на высоте 850 км в период 23-го и 24-го солнечных циклов (с 1998 по 2019 гг.): *a* – максимальные потоки электронов; *b* – частота событий в пространственной ячейке $3^\circ \times 2^\circ$ географической долготы и широты соответственно. Магнитный экватор показан кривой черного цвета.

что потоки квазизахваченных электронов над Африкой гораздо слабее, чем над Тихим океаном. Интенсивность потоков над Африкой и частота их появления уменьшаются на восток с удалением от БМА. В то же время потоки электронов над Тихим океаном как по интенсивности, так и по частоте событий растут с долготой, достигая максимума в области БМА (см. рис. 3).

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ пространственного распределения интенсивных высыпаний быстрых электронов с $E > 30$ кэВ из внешней зоны РПЗ на средних и высоких широтах северного полушария показал, что в 24-м солнечном цикле область высыпаний над Северной Америкой смещается к полюсу, а над Сибирью – к экватору. Впервые такая динамика была обнаружена ранее в работе [20]. Этот эффект можно объяснить ускоренным сдвигом северного магнитного полюса от Канады в сторону Сибири, в результате чего интенсивные высыпания быстрых электронов из внешней зоны РПЗ и дискрет-

ные полярные сияния начали наблюдаться в среднеширотной части России.

Вместе с тем на низких широтах обнаружено существенное уменьшение числа и интенсивности потоков электронов, а также площади БМА. Этот эффект нельзя объяснить уменьшением солнечной активности в 24-м солнечном цикле, поскольку оно должно приводить к усилению электронных потоков и увеличению площади БМА [12]. С другой стороны, благодаря ускоренному изменению геомагнитного поля Земли, напряженность магнитного поля в районе БМА увеличивается, что приводит к подъему нижней кромки внутренней зоны РПЗ на большие высоты, уменьшению потоков квазизахваченных частиц и площади БМА [11].

Анализ распределения квазизахваченных электронов на низких широтах позволил определить механизм их появления под внутренней РПЗ на высоте 850 км. Этот механизм напрямую связан с топологией магнитного поля Земли, имеющего на указанной высоте в области геомагнитного экватора минимальную напряженность в

районе БМА. Магнитное поле быстро растет на восток и достигает максимума в районе $60^\circ \leq \varphi \leq 100^\circ$. Далее напряженность поле начинает плавно спадать и возвращается к своему минимуму в БМА.

Если электроны начинают свое движение из области БМА и дрейфуют на восток, то они быстро движутся вдоль дрейфовых оболочек вверх на большие высоты в область меньшей напряженности поля, сохраняя при этом магнитный момент. Пройдя область максимальных высот, электроны начинают двигаться вниз и снова становятся видимыми на заданной высоте. При этом поток электронов не должен возрастать. Увеличение потока и частоты наблюдения быстрых электронов над Тихим океаном объясняется инжекцией частиц из внутренней зоны РПЗ. Полученное в данной работе распределение является надежным подтверждением механизма радиального переноса быстрых электронов из внутреннего РПЗ к Земле с последующим азимутальным дрейфом на восток [21].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа данных непрерывных спутниковых наблюдений низкоорбитальных полярных спутников серии NOAA/POES в период 23-го и 24-го солнечных циклов (т.е. с 1998 по 2019 гг.) определено пространственное распределение высыпаний быстрых электронов с энергиями $E > 30$ кэВ из РПЗ в ионосферу. Установлено, что область высыпаний электронов из внешней зоны РПЗ смещается над Северной Америкой к полюсу, а над Сибирью – к экватору, т.е. в 24-м солнечном цикле в северном полушарии на восточных долготах интенсивные высыпания расположены на более низких широтах (смещение на несколько градусов), чем в предыдущем солнечном цикле. Это хорошо согласуется с последними данными о динамике северного геомагнитного полюса.

Проведенное сравнение данных спутниковых наблюдений указывает на то, что интенсивность потоков быстрых электронов в области БМА и площадь самой БМА существенно уменьшились в 24-м солнечном цикле по сравнению с 23-м, что может быть вызвано в первую очередь изменением геомагнитного поля Земли на низких широтах, а также уменьшением геомагнитной активности.

Полученное в данной работе распределение квазизахваченных электронов на низких широтах позволяет подтвердить механизм их появления под внутренней зоной РПЗ на высоте 850 км и радиального переноса из внутреннего РПЗ по направлению к Земле с последующим азимутальным дрейфом на восток. Последнее особенно важно учитывать для повышения устойчивости работы глобальных на-

вигационных спутниковых систем и дистанционного зондирования Земли [22–25].

Авторы благодарят подразделение Полярных орбитальных космических спутников NOAA/POES за предоставление экспериментальных данных о высокоэнергетичных частицах.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (регистрационный номер 122040500060-4). Работа А.В. Дмитриева поддержана грантом MOST 108-2111-M-008-035, частично грантом MOST 110-2111-M-008-013 и научно-исследовательским фондом Национального центрального университета Тайваня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубков Г.В., Дмитриев А.В., Суворова А.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 72.
2. Dmitriev A.V., Jayachandran P.T., Tsai L.C. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2010. V. 115. № A12. A12244.
3. Rees M.H. // Planet. Space Sci. 1963. V. 11. № 10. P. 1209.
4. Verkhoglyadova O.P., Tsurutani B.T., Mannucci A.J. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2011. V. 116. № 9. A09325.
5. Baker D.N., Jaynes A.N., Hoxie V.C. et al. // Nature. 2014. V. 515. № 7528. P. 531.
6. Панасюк М.И., Подзолко М.В., Ковтюх А.С. и др. // Космич. исслед. 2017. Т. 55. № 2. С. 85.
7. Dmitriev A.V., Suvorova A.V., Klimenko M.V. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. № 2. P. 2398.
8. Liu J., Angelopoulos V., Frey H. et al. // Ann. Geophys. 2009. V. 27. № 5. P. 1831.
9. Tsurutani B.T., Gonzalez W.D. // Planet. Space Sci. 1987. V. 35. № 4. P. 405.
10. Verkhoglyadova O.P., Tsurutani B.T., Mannucci A.J. et al. // Ann. Geophys. 2013. V. 31. № 2. P. 263.
11. Thébaud E., Finlay C.C., Beggan C.D. et al. // Earth. Planet. Space. 2015. V. 67. № 1. P. 79.
12. Domingos J., Jault D., Pais M.A. et al. // Earth. Planet. Sci. Lett. 2017. V. 473. P. 154.
13. Красовский В.И., Кушнир Ю.М., Бордовский Г.А. и др. // Искусств. спутн. Земли. 1958. № 2. С. 59.
14. Suvorova A.V., Dmitriev A.V., Tsai L.C. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2013. V. 118. № 7. P. 4672.
15. Suvorova A.V., Huang C.M., Matsumoto H. et al. // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2014. V. 119. № 11. P. 9283.
16. Голубков М.Г., Суворова А.В., Дмитриев А.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 69.
17. Evans D.S., Greer M.S. Polar orbiting environmental satellite space environment monitor-2: Instrument descriptions and archive data documentation. NOAA

- Technical Memorandum. Version 1.4 Boulder: Space Environment Center, 2004.
18. *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.
 19. *Suvorova A.V.* // J. Geophys. Res.: Space Phys. 2017. V. 122. № 12. P. 12274.
 20. *Dmitriev A.V.* // Ann. Geophys. 2019. V. 37. № 4. P. 719.
 21. *Suvorova A.V., Tsai L.C., Dmitriev A.V.* // Planet. Space Sci. 2012. V. 60. № 1. P. 363.
 22. *Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al.* // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
 23. *Golubkov G.V., Manzhelii M.I., Berlin A.A. et al.* // Atmosphere. 2020. V. 11. № 6. 650.
 24. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.
 25. *Родионов А.И., Родионов И.Д., Родионова И.П. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 10. С. 61.