

中层顶区钠层化学反应寿命的初步研究^{*}

徐寄遥

(中国科学院空间科学与应用研究中心 北京 100080)

摘 要

利用本征值和本征矢量的分析方法,对钠层的光化学反应的寿命进行了研究,结果表明,利用该方法计算出的钠原子的化学寿命与传统理论有所不同.从而证明了在中层顶区,钠层的中上部的扰动主要受大气动力学过程的影响,钠层底部主要由光化学控制.这为利用钠层作为示踪剂研究中层顶大气动力学的理论提供了理论依据.

关键词 Na 层; 中层顶; 光化学; 化学寿命

1 引言

对大气化学成分的光化学反应寿命的计算对于评估大气动力学和光化学过程对大气成分的作用是十分重要的^[1].

利用激光雷达对中层顶钠层的探测是研究中层顶区域大气动力学和光化学的重要手段之一.中层顶区钠层是化学与动力学耦合的系统,动力学扰动过程将通过输运破坏原有的化学成分分布,使之远离光化学平衡状态.系统的光化学反应过程将对其进行调整,使之恢复到化学平衡状态.所以原则上讲,对钠层光化学系统的研究应该考虑动力学和光化学过程.但是,一些学者在研究重力波对钠层的影响时,忽略了钠层的光化学过程^{[2]~[4]}.Hickey 和 Plane 利用线性化的重力波模式对钠层对重力波的响应进行了研究^[5],结果表明在 85 km 以上,钠层对重力波的响应主要以动力学输运为主.所以目前普遍认为,钠层可以作为大气动力学的示踪剂,而不必考虑光化学过程.我们可以对动力学输运效应的时间尺度进行估计,根据 Plane 等人对钠层的观测和模式计算表明,钠原子数密度可以用半宽为 4—5 km 的高斯型函数表示^[6],由此可计算出钠原子密度的最大垂直梯度处的标高为 $|H_{\text{Na}}| \approx 4\text{—}5\text{ km}$.假设垂直风速为 1 m/s,则垂直风输运的时间尺度大约为 10^3 s ^[1].

另外, Swider 在对钠层光化学平衡系统的研究中^[7],计算了钠原子的化学损失率,并且利用化学寿命的传统理论(化学损失率的倒数)计算了钠原子的化学寿命^[1],结果表明在中层顶区,钠原子的化学寿命大约为几秒至几十秒.所以,按传统理论,光化学的作用比动力学要快,应该不可忽略.

两种理论给出了矛盾的结果.所以,有必要对钠层的光化学反应的时间尺度做进一步的研究.目前,尚未见对钠层光化学的寿命与动力学时间常数的比较研究.本文将对钠层的光化学系统进行研究,计算钠原子的化学反应寿命.

^{*} 国家重点基础研究专项经费(G2000078407),国家自然科学基金项目(40225011)和中国科学院项目(KZCX3-SW-217)共同资助

2003-02-28 收到原稿, 2003-07-10 收到修定稿

2 钠层化学反应寿命的计算

本文的重点是研究钠层光化学寿命, 因而忽略动力学输运和扩散, 采用钠层光化学的 BOX 模型. 钠层第 k 种成分的化学反应的连续性方程为

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = S_k = P_k - L_k n_k, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

其中, n_k 为第 k 种成分的密度, P_k 和 L_k 分别为钠层的光化学反应的产生率和损失率, S_k 为光化学的源项.

当钠层光化学系统处于光化学平衡状态时, 有

$$n_k = \bar{n}_k, \quad S_k = \bar{S}_k = \bar{P}_k - \bar{L}_k \bar{n}_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

对于任意扰动, (1) 式线性化后变为

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{n}' = \mathbf{A} \mathbf{n}', \quad (3)$$

其中,

$$\mathbf{n}' = \begin{bmatrix} n'_1 \\ n'_2 \\ \vdots \\ n'_N \end{bmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{\partial S_1}{\partial n_1} & \frac{\partial S_1}{\partial n_2} & \cdots & \frac{\partial S_1}{\partial n_N} \\ \frac{\partial S_2}{\partial n_1} & \frac{\partial S_2}{\partial n_2} & \cdots & \frac{\partial S_2}{\partial n_N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial S_N}{\partial n_1} & \frac{\partial S_N}{\partial n_2} & \cdots & \frac{\partial S_N}{\partial n_N} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

设矩阵 $\mathbf{A}$ 的本征值和本征向量为 $\lambda_i, \beta_i, i = 1, 2, \dots, N$, 则任意的扰动可以用本征向量展开为

$$\mathbf{n}'(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i(t) \beta_i. \quad (5)$$

将 (5) 式代入 (3) 式, 得到解

$$\mathbf{n}'(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i^0 \exp(\lambda_i t) \beta_i. \quad (6)$$

其中, $\alpha_i^0, i = 1, 2, \dots, N$ 为 $t = 0$ 时的展开系数. 所以, 光化学系统矩阵 $\mathbf{A}$ 的本征值表示了系统对扰动响应的时问特征. (6) 式表明, 通常情况下, 某一种成分的化学反应时间常数或化学寿命不能由一个本征值决定. 并且, 化学成分随时间的变化由初始扰动 ($\alpha_i^0, i = 1, 2, \dots, N$) 和本征值 ($\lambda_i, i = 1, 2, \dots, N$) 共同决定.

3 计算结果及讨论

在钠层模式中我们考虑了钠层中 Na, NaO, NaO₂, NaO₃, NaOH, NaCO₃, NaHCO₃, Na⁺ 和 NaX⁺ 9 种成分, 表 1 给出了钠层的光化学反应方程. 无扰动情况下背景化学成分

和钠层化学成分分布, 由已经建立的钠层光化学模式^[8] 计算得出. 图 1 给出了钠原子的分布, 模式计算表明, 钠原子分布的峰值高度在 90 km, 这与观测的平均结果相一致. 以 90 km 为例, 假设初始扰动是向钠层注入密度为 $1\,000\text{ cm}^{-3}$ 的钠原子. 也就是说, 该高度上钠原子的总数增加了 $1\,000\text{ cm}^{-3}$, 这 $1\,000\text{ cm}^{-3}$ 个钠原子最终将分配到钠层的 9 种化学成分中去. 我们主要考察这一初始扰动随时间的变化情况.

表 1 钠层光化学反应

Table 1 Photochemical reactions of Na Species in mesosphere

Reaction number	Reaction	Rate coefficient
1	$\text{Na} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NaO} + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-9} \exp(-116/T)$
2	$\text{NaO} + \text{O} \rightarrow \text{Na}(2\text{p}, 2\text{s}) + \text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-10} (T/200)^{0.5}$
3	$\text{Na} + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{NaO}_2 + M$	$5.0 \times 10^{-30} (T/200)^{-1.22}$
4	$\text{NaO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NaO} + \text{O}_2$	$5.0 \times 10^{-10} \exp(-940/T)$
5	$\text{NaO} + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{NaO}_3 + M$	$5.3 \times 10^{-30} (200/T)$
6	$\text{NaO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{Na} + 2\text{O}_2$	$2.5 \times 10^{-10} (T/200)^{0.5}$
7	$\text{NaO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-9} \exp(-568/T)$
8	$\text{NaO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Na} + 2\text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-10} \exp(-550/T)$
9	$\text{NaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{OH}$	$4.4 \times 10^{-10} \exp(-507/T)$
10	$\text{NaO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}$	$1.1 \times 10^{-9} \exp(-1100/T)$
11	$\text{NaO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \times 10^{-9} \exp(-1400/T)$
12	$\text{NaO} + \text{H} \rightarrow \text{Na} + \text{OH}$	$3.0 \times 10^{-10} \exp(-668/T)$
13	$\text{NaO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{Na} + \text{HO}_2$	$1.0 \times 10^{-9} \exp(-1000/T)$
14	$\text{NaOH} + \text{H} \rightarrow \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$	$4.0 \times 10^{-11} \exp(-550/T)$
15	$\text{NaO} + \text{CO}_2 + M \rightarrow \text{NaCO}_3 + M$	$1.3 \times 10^{-27} (200/T)$
16	$\text{NaCO}_3 + \text{O} \rightarrow \text{NaO}_2 + \text{CO}_2$	$5.0 \times 10^{-10} \exp(-1200/T)$
17	$\text{NaCO}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CO}_2$	$1.0 \times 10^{-9} \exp(-1400/T)$
18	$\text{NaOH} + \text{CO}_2 + M \rightarrow \text{NaHCO}_3 + M$	$1.9 \times 10^{-28} (200/T)$
19	$\text{NaHCO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{Na} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$1.84 \times 10^{-13} T^{0.78} \exp(-1014/T)$
20	$\text{Na} + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{O}_2$	1.4×10^{-9}
21	$\text{Na} + \text{NO}^+ \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}$	1.0×10^{-9}
22	$\text{Na}^+ + \text{N}_2 + M \rightarrow \text{NaN}_2^+ (= \text{NaX}^+) + M$	$4.8 \times 10^{-30} (T/200)^{-2.2}$
23	$\text{NaX}^+ + e \rightarrow \text{Na} + \text{X}$	$1.0 \times 10^{-6} (200/T)^{0.5}$
24	$\text{NaO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Na} + \text{O}_2$	4.0×10^{-3}
25	$\text{NaOH} + h\nu \rightarrow \text{Na} + \text{OH}$	1.0×10^{-3}
26	$\text{NaO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NaO} + \text{O}_2$	1.9×10^{-4}
27	$\text{Na} + h\nu \rightarrow \text{Na}^+ + e$	2.0×10^{-5}

注: T 为温度.

首先, 我们计算了矩阵 A 的本征值和本征矢量. 表 2 给出了计算的本征值和本征矢量. 由表 2 可以看出, 钠层光化学系统的矩阵的本征值除了 $\lambda_8 = 0$ 外都小于零. 也就是说, 这些态的扰动将随着时间而衰减, 最终, 系统将趋向于 λ_8 所对应的本征态. 所以, 钠层的化学系统是一个稳定的化学系统.

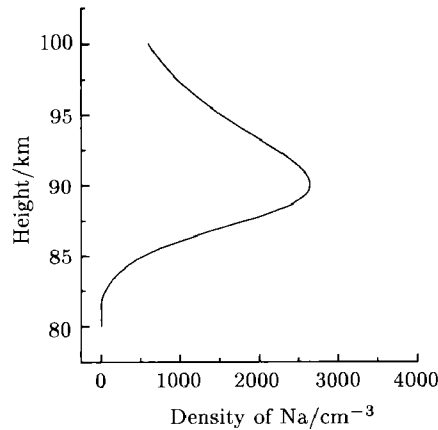


图 1 光化学平衡时钠原子密度的分布

Fig.1 The chemical equilibrium distribution of atomic sodium

表 2 90 km 处矩阵 A 的本征值和本征矢量Table 2 The eigenvalues and eigenvectors of matrix A at 90 km

序数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
本征值	-0.30(3)	-0.13(3)	-0.20(1)	-0.51(0)	-0.15(-1)	-0.18(-2)	-0.49(-3)	0	-0.51(-5)
	-0.50(0)	-1.0	-1.01	-0.13(1)	0.35(-1)	-0.88(0)	-0.99(0)	1.0	-0.99(0)
	0.76(-2)	1.0	0.12(-1)	-0.21(-3)	0.14(-3)	-0.35(-2)	-0.39(-2)	0.40(-2)	-0.39(-2)
	-0.50(0)	-0.34(-4)	1.0	0.33(0)	0.69(-4)	-0.18(-2)	-0.20(-2)	0.20(-2)	-0.20(-2)
	1.0	0.25(-4)	0.16(-6)	-0.29(-8)	0.19(-8)	-0.49(-7)	-0.55(-7)	0.56(-7)	-0.55(-7)
本征	-0.74(-7)	-0.23(-4)	-0.19(-4)	-0.85(-3)	-0.33(-4)	1.0	-0.92(-2)	0.68(-2)	-0.67(-2)
矢量	-0.34(-7)	-0.11(-4)	-0.11(-4)	1.0	0.39(-6)	-0.98(-5)	-0.11(-4)	0.11(-4)	-0.11(-4)
	0.51(-13)	0.37(-10)	0.2(-8)	-0.91(-5)	0.47(-6)	-0.11(0)	0.39(-2)	0.38(0)	1.0
	0.87(-9)	0.39(-8)	0.26(-6)	0.14(-5)	1.0	-0.36(-4)	-0.36(-4)	0.35(-7)	-0.35(-7)
	-0.42(-13)	-0.43(-12)	-0.18(-8)	-0.40(-7)	-1.03	0.39(-3)	1.0	0.10(-2)	-0.10(-2)

注: $-0.30(3) = -0.30 \times 10^3$, 余同.

$\lambda_8 = 0$ 是一个特殊的态, 它表示当时间趋向于 ∞ 时, 初始扰动分布在 9 种成分上的比例.

然后, 我们计算初始扰动在 9 个本征态的展开系数 α_i^0 , $i = 1, 2, \dots, N$. 代入 (6) 式得到扰动随时间的变化情况. 由于钠原子在钠层化学成分中目前是惟一能够用激光雷达直接观测的成分, 所以我们只对钠原子的结果进行讨论. 钠原子数密度的扰动随时间的变化由下式给出:

$$n'_{\text{Na}}(t) = 7.2 \times 10^2 - 2.2 \times 10^{-5} e^{-301t} + 3.9 e^{-133t} + 2.0 e^{-2t} + 1.5 \times 10^{-2} e^{-0.51t} - 1.2 \times 10^{-3} e^{-1.5 \times 10^{-2}t} + 5.9 e^{-1.8 \times 10^{-3}t} + 1.1 e^{-4.9 \times 10^{-4}t} + 2.7 \times 10^2 e^{-5.1 \times 10^{-6}t}. \quad (7)$$

图 2 给出了 (7) 式的曲线. (7) 式和图 1 显示, 当时间趋于无穷时, 初始加入的

1000 cm^{-3} 个钠原子, 最终将有 $7.2 \times 10^2\text{ cm}^{-3}$ 是以原子钠的形式存在的, 其他的钠原子基本上是以 NaHCO_3 的形式存在, 这也正是 λ_8 所对应的本征态, 它体现了 Na 原子总数守恒原则^[8]. 由 (7) 式可以看出, 在趋向 $7.2 \times 10^2\text{ cm}^{-3}$ 之前, 扰动主要以 $2.7 \times 10^2 e^{-5.1 \times 10^{-6}t}$ 的形式衰减, 所以, 钠的光化学寿命应该约为 $2 \times 10^5\text{ s}$, 大大高于传统的化学寿命理论的结果.

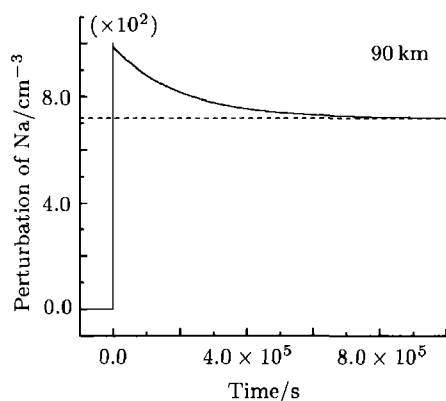


图 2 $t = 0$ 时刻, Na 原子增加 1000 cm^{-3} 后 Na 原子密度随时间的变化曲线 (实线)
Fig.2 The variation of atomic sodium density with time for the increase of 1000 cm^{-3} of atomic sodium density at $t = 0$

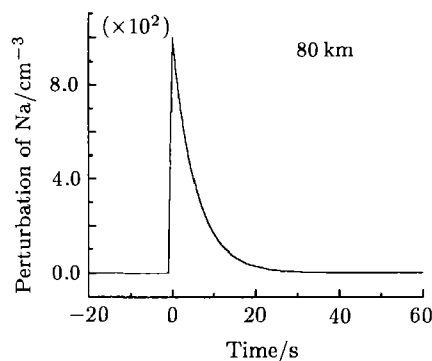


图 3 80 km 处钠原子扰动数密度随时间的变化情况
Fig.3 The variation of atomic sodium density with time at 80 km

我们对 95 km, 85 km 及 80 km 3 个高度进行了计算, 所得到的钠原子的化学寿命分别大约为 $2 \times 10^5\text{ s}$, $2 \times 10^4\text{ s}$ 和 10 s . 图 3 给出了 80 km 的情况. 可以看出, 在 80 km, 钠原子的化学寿命很短, 按照传统理论计算的化学寿命为 6 s , 所以与传统的理论结果比较一致. 另外, 随着时间, 钠原子数密度的扰动趋向于零, 其他的初始加入的钠原子基本上是以 NaHCO_3 的形式存在, 这是由于在该高度上, 95% 以上的钠原子是以 NaHCO_3 的形式存在.

4 结论

本文利用本征值和本征向量的分析方法对钠层的化学寿命进行了研究, 其结果与传统理论的结果存在相当大的差异, 这主要是由于钠层内部各个化学成分之间是相互耦合的, 而不是孤立的, 它表现在钠层化学系统的矩阵 A 的非对角元素不为 0. 假设钠层内部的各个成分间不存在相互作用, 则矩阵 A 的非对角元素将全部为 0, 这时, 利用本征值和本征向量的分析方法得出的化学寿命将与传统理论的结果一致.

本文的结果表明, 在 85 km 以上, 钠原子的化学寿命大于动力学输运作用的时间常数, 因而, 在这一区域, 钠原子密度的变化可被看做是大气动力学的示踪剂. 而在 80 km 附近, 钠层以光化学过程为主. 这一结果很好地解决了为什么在 85 km 以上在研究钠层对大气波动响应时, 主要以动力学输运为主的问题.

参 考 文 献

- [1] Brasseur G, Solomon S. *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, 2nd ed. D. Reidel Publishing Company, 1986, 452
- [2] Gardner C S, Shelton J D. Density response of neutral atmospheric layer to gravity wave perturbations. *J. Geophys. Res.*, 1985, **90**(A2):1 745—1 754
- [3] Gardner C S, Voelz D G. Lidar studies of the nighttime sodium layer over Urbana, Illinois 2, gravity wave. *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**(A5):4 673—4 694
- [4] Kwon K H, Gardner C S, Senft D C. Daytime Lidar measurements of tidal wave in the mesospheric sodium layer at Urbana, Illinois. *J. Geophys. Res.*, 1987, **92**(A8):8 781—8 786
- [5] Hickey M P, Plane J M C. A chemical-dynamical model of wave-driven sodium fluctuations. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, **22**(20):2 861—2 864
- [6] Plane J M C, Gardner C S, Yu J, She C Y, Garcia R R, Pumphrey H C. Mesospheric Na layer at 40 N: Modeling and observations. *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**(D3):3 773—3 788
- [7] Swider W. Mesospheric sodium: implications using a steady-state model. *Planet. Space Sci.*, 1986, **34**(7):603—608
- [8] Xu Jiyao *et al.* The simulation study of the sodium layer diurnal variation in the mesopause region. *Chin. J. Geophys.*, 2003, **46**(3):299—303. in Chinese (徐寄遥等. 中层顶区 Na 原子分布昼夜变化的模拟研究. *地球物理学报*, 2003, **46**(3):299—303)

A STUDY ON THE CHEMICAL LIFETIME OF SODIUM LAYER IN THE REGION OF THE MESOPAUSE

XU Jiyao

(Center for Space Science and Applied Research, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract

Using the method of the eignvalue and eignvector analysis of chemical system to study the chemical lifetime of sodium layer. The results show that the chemical lifetime of sodium layer calculated in this paper is very different with the traditionally defined chemical lifetime. The results indicate that in the region near the peak of sodium layer, the dynamical transportation predominant than the photochemical process. But in the region of the bottom side of sodium layer, the photochemistry is the main process. The Na layer can be regarded as a tracer of dynamical perturbation. The results of this paper provide a theoretical basis for analyzing the Lidar observations of sodium layer.

Key words Sodium layer, Mesopause region, Photochemistry, Chemical lifetime