

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ:

Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΗ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ  
ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ ΕΔΑΦΟΣ

ΜΟΥΡΤΖΑΝΟΥ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2011

**‘ THE EFFECT OF AEROSOLS ON THE  
PHOTOLYSIS RATES OF OZONE AND  
NITROGEN DIOXIDE NEAR GROUND ’**

MOYPTZANOY ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάδοση της στην ατμόσφαιρα αλληλεπιδρά με τα συστατικά της ατμόσφαιρας(μόρια, άτομα, αερολύματα) μέσω διαφόρων οπτικών και φυσικοχημικών φαινομένων.

Η διάσπαση αερίων στην ατμόσφαιρα υπό την επίδραση φωτός είναι η κινητήρια δύναμη για σειρά χημικών αντιδράσεων που καθορίζουν τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας.

Το όζον στην στρατόσφαιρα έχει ευεργετικό ρόλο καθώς μας προστατεύει από την υπεριώδη ακτινοβολία. Αντίθετα, το όζον στην τροπόσφαιρα αποτελεί φωτοχημικό ρύπο και η φωτοδιάσπαση του σε διεγερμένο άτομο οξυγόνου  $O^1D$ (το οποίο εν συνεχεία θα αντιδράσει με τους υδρατμούς) οδηγεί στην παραγωγή της ρίζας υδροξυλίου  $OH$  κύριου οξειδωτικού στην ατμόσφαιρα. Από την άλλη μεριά η φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου  $NO_2$  είναι πηγή ατομικού οξυγόνου  $O^3P$  που χρειάζεται για την παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα.

Η μελέτη λοιπόν των ρυθμών φωτοδιάσπασης και των δυο ενώσεων είναι ιδιαίτερης σημασίας για την φωτοχημεία της τροπόσφαιρας.

Η εργασία αυτή σκοπό έχει:

► Την μελέτη των ρυθμών φωτοδιάσπασης ( $JO^1D, JNO_2$ ) στο σταθμό του Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ. του Π.Κ. στη Φινοκαλιά Λασιθίου με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν τη χρονική περίοδο 2002-2006.

► Την επίδραση των αερολυμάτων στη φωτόλυση των ενώσεων  $O_3$  και  $NO_2$  με τη βοήθεια μοντέλου ακτινοβολίας και τη σύγκριση των επιπέδων των ρυθμών φωτοδιάσπασης με και χωρίς αερολύματα.

Κεφάλαιο 1:Αλληλεπίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με τα συστατικά της ατμόσφαιρας και τον τρόπο διάδοσης της μέσα σε αυτήν.

Κεφάλαιο 2: Η χημεία της τροπόσφαιρας ο τρόπος παραγωγής και κατανάλωσης του όζοντος.

Κεφάλαιο 3: Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης των ενώσεων  $O_3$  και  $NO_2$  και οι παράγοντες από τους οποίους αυτός εξαρτάται.

Κεφάλαιο 4: Σύντομη περιγραφή των οργάνων μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν στο σταθμό της Φινοκαλιάς καθώς και του μοντέλου ακτινοβολίας.

Κεφάλαιο 5 : Τα αιωρούμενα σωματίδια ο τρόπος επίδρασης τους στη διάδοση της ακτινοβολίας.

Κεφάλαιο 6 : Παρουσίαση των αποτελεσμάτων με τη βοήθεια διαγραμμάτων και ανάλυση των συμπερασμάτων που προκύπτουν από αυτά.

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν είναι ότι η ύπαρξη αερολυμάτων μπορεί να αναστείλει του φωτοδιάσπαση του όζοντος μέχρι και 40% ενώ η επίδραση τους στη φωτοδιάσπαση του αζώτου μπορεί να φθάσει το 20%. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι τους καλοκαιρινούς μήνες η παρουσία αερολυμάτων μπορεί να ενισχύσει τη φωτόλυση του αζώτου μέχρι και 2.5% λόγω πολλαπλής σκέδασης. Τέλος, προέκυψε ότι χρησιμοποιώντας στους υπολογισμούς  $4\pi$  στερεακτίνα αντί  $2\pi$  που χρησιμοποιείται από το όργανο στο σταθμό της Φινοκαλιάς προκύπτουν υψηλότερες τιμές σε ποσοστό κατά μέσο όρο 12% για το όζον και 15% για το διοξείδιο του αζώτου.

## ABSTRACT

The split of gases in the atmosphere under the effect of light is the force of chemical reactions that changes the chemical constitution of the atmosphere.

The stratospheric ozone is really important for the preservation of life on Earth as it protects us from the ultraviolet radiation. On the contrary, the tropospheric ozone is characterized as a pollutant and its dissociation in excited atom  $O^1D$  (singlet oxygen), (which would react with vapour) leads to the production of the radical OH, one of the most effective chemical compounds in the atmosphere.

Additionally, the photodissociation of  $NO_2$  is the main source of individual oxygen  $O^3P$  (triplet oxygen) that is necessary for the production of ozone in the troposphere.

The investigation of the photolysis rates of those two chemical compounds is of great importance concerning the photochemistry of the troposphere.

The aim of this project is:

- The study of the photodissociation rates of  $O_3$  and  $NO_2$  at the Finokalia station considering the measurements that took place during the years 2002-2006.
- The aerosol effect at the photodissociation of  $O_3$  and  $NO_2$  using a radiation model and the differences of the dissociation levels with and without aerosols.

Chapter 1: The interaction of solar radiation with the constituents of the atmosphere and its distribution within the atmosphere.

Chapter 2: Tropospheric chemistry/production and loss of ozone.

Chapter 3: The factors that affect the photolysis rates of  $O_3$  and  $NO_2$ .

Chapter 4: Description of the radiation model and the instruments that were used at the Finokalia station.

Chapter 5: The effect of the existence of the aerosols at the distribution of the solar radiation throughout the atmosphere.

Chapter 6: Diagrams presenting the results and discussion of the conclusions.

In conclusion, in this study, it is shown that the photolysis rate of  $O_3$  is 40% decreased due to aerosols while the effect on the photodissociation of  $NO_2$  can reach up to 20%. Also, it was found that during summer the photolysis rate of  $NO_2$  can be enhanced up to 2.5% because of multiple scattering.

Moreover, it was really interesting that using  $4\pi$  sr for  $JO_3$  and  $JNO_2$  calculations instead of  $2\pi$  sr (used at the station of Finokalia), the levels of the photolysis rates are 12% (in average) higher for  $O_3$  and 15% for  $NO_2$ .

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Νίκο Μπενά για τα δεδομένα που μου παρείχε από το μοντέλο ακτινοβολίας και την πολύτιμη βοήθεια του καθόλη τη διάρκεια της έρευνας και της συγγραφής της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Dr. Γιώργο Κουβαράκη για όλες τις πληροφορίες που μου έδωσε για το σταθμό της Φινοκαλιάς καθώς και για τα απαραίτητα δεδομένα των μετρήσεων για το  $\text{JO}^1\text{D}$  και  $\text{JNO}_2$ .

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Αλληλεπίδραση ηλιακής ακτινοβολίας και συστατικών της ατμόσφαιρας	
1.1 Ο ρόλος της ατμόσφαιρας	8
1.2 Νόμοι διάδοσης της ακτινοβολίας	11
1.3 Αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με τα συστατικά της ατμόσφαιρας	12
1.4 Διάδοση ηλιακής ακτινοβολίας/ Νόμος Beer – Lambert	16

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Η Χημεία του όζοντος και του διοξειδίου του αζώτου στην Τροπόσφαιρα	
2.1 Το όζον	19
2.2 Το διοξείδιο του αζώτου	22
2.3 Φωτοχημικός κύκλος παραγωγής όζοντος	22
2.4 Επιρροή NO <sub>x</sub> στην παραγωγή/κατανάλωση όζοντος	25

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ρυθμός φωτοδιάσπασης	
3.1 Ορισμός	28
3.2 Συντελεστής ενίσχυσης φωτόλυσης	30
3.3 Κβαντική απόδοση όζοντος	32
3.4 Κβαντική απόδοση διοξειδίου του αζώτου	34
3.5 Ενεργός διατομή όζοντος	36
3.6 Ενεργός διατομή διοξειδίου του αζώτου	39
3.7 Εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία	40
3.8 Ζενίθια γωνία	44

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Μετρήσεις ρυθμού φωτοδιάσπασης	
4.1 Σταθμός Φινοκαλιάς	46
4.2 Μετρήσεις στο σταθμό της Φινοκαλιάς(1997-2004)	47
4.3 Όργανο μέτρησης ρυθμού φωτοδιάσπασης όζοντος	49
4.4 Όργανο μέτρησης ρυθμού φωτοδιάσπασης διοξειδίου του αζώτου	50
4.5 Περιγραφή μοντέλου	50

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αιωρούμενα σωματίδια/Αερολύματα	
5.1 Ορισμός	54
5.2 Προέλευση	54
5.3 Κατηγορίες	54
5.4 Σχήμα/συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων	55
5.5 Επίδραση των αιωρημάτων στη διάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας	56
5.6 Σκέδαση/Απορρόφηση από τα αιωρούμενα σωματίδια	58

5.7 Επίδραση των αερολυμάτων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης	59
--	----

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Επίδραση αερολυμάτων στην φωτοδιάσπαση του όζοντος	
6.1 Ανάλυση μετρήσεων από το σταθμό της Φινοκαλιάς	61
6.2 Χρονοσειρές ρυθμών φωτοδιάσπασης Όζοντος	62
6.3 Επίδραση αερολυμάτων στη φωτοδιάσπαση του Όζοντος	65
6.4 Σύγκριση μετρήσεων του σταθμού με το μοντέλο(O <sub>3</sub> )	70
6.5 Χρονοσειρές ρυθμού φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του Αζώτου	73
6.6 Επίδραση των αερολυμάτων στη φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του Αζώτου	75
6.7 Σύγκριση μετρήσεων του σταθμού με τις τιμές του μοντέλου(NO <sub>2</sub> )	78

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	81
--------------	----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82
--------------	----

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### Ενεργειακό Ισοζύγιο Της Ατμόσφαιρας Αλληλεπίδραση Ηλιακής Ακτινοβολίας και Συστατικών Ατμόσφαιρας

#### 1.1 Ο Ρόλος της Ατμόσφαιρας

Η πίεση και η σύσταση της σημερινής ατμόσφαιρας καθορίστηκε από αέρια που βρίσκονταν στο εσωτερικό της Γης και λόγω ηφαιστειακής δραστηριότητας εξήλθαν από αυτήν. Σήμερα η ατμόσφαιρα αποτελείται από τρία κύρια συστατικά, το άζωτο (78.1%), το οξυγόνο (20.9%) και το αργό (0.93%) των οποίων τα ποσοστά δεν έχουν αλλάξει αισθητά την τελευταία χιλιετία και δεν αναμένεται να αλλάξουν αισθητά στο άμεσο μέλλον. Επιπλέον αυτά τα τρία αέρια λόγω της συμμετρίας τους δεν απορροφούν ούτε εκπέμπουν ακτινοβολία στο υπέρυθρο σε συνήθεις συνθήκες για τη γήινη ατμόσφαιρα αλλά επηρεάζουν τη διάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω της σκέδασης Rayleigh οπότε συνεισφέρουν στην ψύξη του πλανήτη αν και δεν συνεισφέρουν άμεσα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Μετριάζουν λοιπόν το φαινόμενο του θερμοκηπίου έμμεσα καθώς η ατμοσφαιρική πίεση που δημιουργούν επηρεάζει την ικανότητα των μορίων να απορροφούν την ακτινοβολία που εκπέμπει η Γη πίσω στο διάστημα. Ο Άρης για παράδειγμα αν και έχει σε μεγαλύτερο ποσοστό CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα του, το φαινόμενο του θερμοκηπίου σε αυτόν είναι πολύ ασθενέστερο σε σύγκριση με αυτό της Γης εξαιτίας της ατμοσφαιρικής του πίεσης η οποία μόλις που φθάνει τα 7mbar, 1% λιγότερο από αυτήν που υπάρχει στη Γη.

Στην σημερινή ατμόσφαιρα τα ιχνοστοιχεία (trace gases) που υπάρχουν είναι οι υδρατμοί (H<sub>2</sub>O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), το μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) και το όζον (O<sub>3</sub>) και αποτελούν τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου (greenhouse gases). Εν αντιθέσει με τα κύρια αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα αυτά τα ποσοστά των παραπάνω αερίων ενδέχεται να αλλάξουν λόγω της έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας (Vardavas and Taylor, 2011).

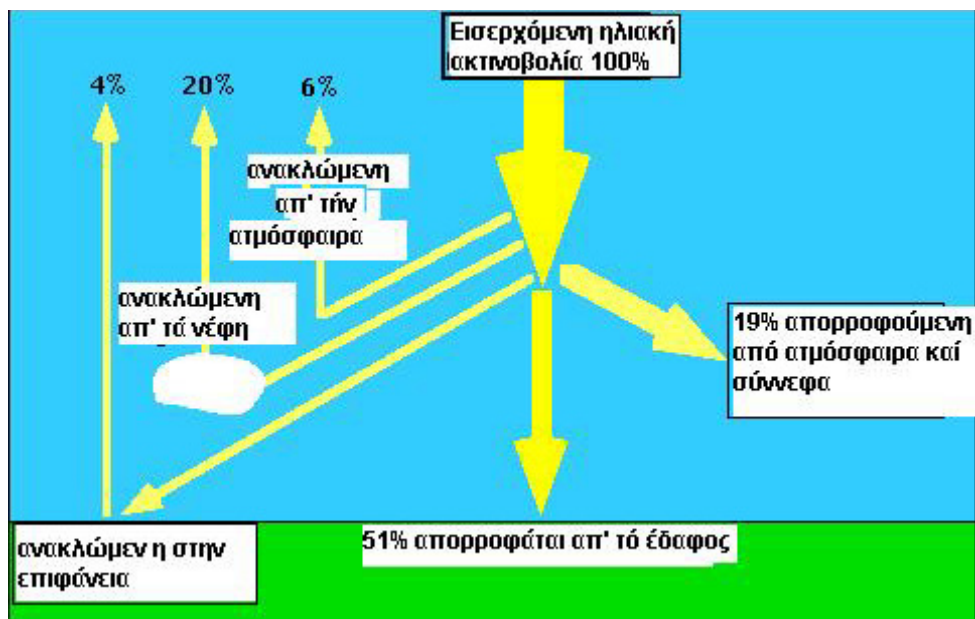
Ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη θερμοκρασία της επιφάνειας ενός πλανήτη είναι η ισορροπία μεταξύ της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας και της εξερχόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπει ο πλανήτης πίσω στο διάστημα. Για τη Γη το συνολικό ποσό ακτινοβολίας που φθάνει, γνωστό και ως ηλιακή σταθερά είναι 1366W/m<sup>2</sup>. Οι διαδικασίες που καθορίζουν το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφά ένας πλανήτης είναι πολύπλοκες και συμπεριλαμβάνουν πολλαπλές σκεδάσεις και απορροφήσεις από τα ατμοσφαιρικά μόρια, τα σύννεφα, τα αερολύματα και η επιφάνεια. Η εξερχόμενη υπέρυθρη ακτινοβολία καθορίζεται από τη θερμοκρασία της επιφάνειας και από τα αέρια, τα σύννεφα και άλλα σωματίδια στην ατμόσφαιρα.

Κύρια πηγή της ηλιακής ακτινοβολίας, όπως είναι αυτονόητο, είναι ο Ήλιος. Αυτός είναι ο πλησιέστερος προς τη Γη απλανής αστέρας που ανήκει στο νεφέλωμα του γαλαξία μας. Με τον όρο ηλιακή ακτινοβολία ή ηλιακή ενέργεια αναφερόμαστε στην ακτινοβολία που παίρνει η Γη από τον Ήλιο. Η ηλιακή ακτινοβολία είναι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό ηλεκτρομαγνητικής φύσης (περίπου 99%) και κατά το υπόλοιπο σωματιδιακής (κυρίως πρωτόνια και ηλεκτρόνια) που κινούνται με ταχύτητα που κυμαίνεται από 400 - 300 Km/s. Η ηλιακή ενέργεια είναι αιτία δημιουργίας των ατμοσφαιρικών κινήσεων και των διαφόρων διεργασιών στην ατμόσφαιρα και τα επιφανειακά στρώματα της γης. Από την ηλιακή ενέργεια που δέχεται η γη, ένα μέρος



της ανακλάται πίσω προς το διάστημα από τα σύννεφα και την επιφάνεια της γης, ενώ το υπόλοιπο μέρος απορροφάται από το σύστημα γη – ατμόσφαιρα.

Το μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της γης απευθείας με τις ηλιακές ακτίνες λέγεται άμεση ηλιακή ακτινοβολία. Ταυτόχρονα ένα μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας διαχέεται από την ατμόσφαιρα και φθάνει στην επιφάνεια του εδάφους ως διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία από όλα τα σημεία του ουρανού. Η άμεση ηλιακή ακτινοβολία παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές κατά τις ανέφελες ημέρες του θέρους και τις χαμηλότερες κατά τις συννεφιασμένες ημέρες του χειμώνα. Η διάχυτη ηλιακή ακτινοβολία είναι γενικά υψηλότερη κατά τις συννεφιασμένες ημέρες και χαμηλότερη τις ανέφελες. Το άθροισμα της άμεσης και της διάχυτης ακτινοβολίας συνιστούν την ολική ηλιακή ακτινοβολία. Επίσης ένα μέρος από την άμεση ηλιακή ακτινοβολία ανακλάται από το έδαφος και επιστρέφει στην ατμόσφαιρα από όπου και πάλι επιστρέφει στην επιφάνεια του εδάφους κλπ.



ΕΙΚΟΝΑ 1.1: Διάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται ανακλώμενη. Η επιφάνεια του εδάφους σαν αποτέλεσμα της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτήν, θερμαίνεται και εκπέμπει με τη σειρά της προς την ατμόσφαιρα ακτινοβολία που ονομάζεται θερμική Γήινη ακτινοβολία (υπέρυθρη).

Τέλος, η ίδια η ατμόσφαιρα, θερμαινόμενη και αυτή, ακτινοβολεί προς όλες τις κατευθύνσεις. Η ακτινοβολία αυτή ονομάζεται ατμοσφαιρική ακτινοβολία ή ακτινοβολία της ατμόσφαιρας. Η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διέλευση της μέσα στην ατμόσφαιρα 'εξασθενεί' από τη μια μεριά εξαιτίας της 'απορρόφησης - επανεκπομπής' που οφείλεται στη μεταβολή της διεύθυνσης της ακτινοβολίας και από την άλλη εξαιτίας της 'απορρόφησης' που οφείλεται στη μεταβολή της ηλιακής ενέργειας, κυρίως, σε θερμότητα.

Αν ονομάσουμε  $A$  την λευκότητα ή ανακλαστική ικανότητα (albedo), δηλαδή το ποσοστό της ακτινοβολίας που ανακλάται από το σύστημα γη – ατμόσφαιρα πίσω προς το διάστημα, τότε το σύστημα αυτό απορροφά από την ηλιακή ακτινοβολία ποσοστό ίσο με  $1-A$ .

Όμως η γη αποκόπτει, παρεμβαλλόμενη στην πορεία της ηλιακής ακτινοβολίας, ένα δίσκο εμβαδού  $\pi R_{\gamma}^2$  ( $R_{\gamma}$  = ακτίνα της γης) και συγχρόνως ακτινοβολεί ως μέλαν σώμα προς το διάστημα από όλη τη σφαιρική επιφάνεια της  $4\pi R_{\gamma}^2$ . Με την υπόθεση ότι επικρατούν συνθήκες θερμικής ισορροπίας (δηλαδή σταθερή θερμοκρασία του πλανήτη), η ηλιακή ενέργεια που απορροφά το σύστημα γη - ατμόσφαιρα θα ισούται με την ενέργεια που εκπέμπει μέλαν σώμα στην ίδια θερμοκρασία, δηλαδή :

$$\pi R_{\gamma}^2 (1-A) S = 4\pi R_{\gamma}^2 \sigma T_e^4 \quad (1)$$

όπου  $T_e$  η ενεργός θερμοκρασία ,  $A$  η λευκότητα ,  $S$  η ηλιακή σταθερά , και  $\sigma$  η σταθερά των Stefan - Boltzmann. Ένα μέλαν σώμα δεν αντανακλά ακτινοβολία αλλά την απορροφά και την εκπέμπει κατά ένα απόλυτα συγκεκριμένο τρόπο που εξαρτάται από τη θερμοκρασία του και μόνο. Σύμφωνα με το νόμο των Stefan - Boltzmann η ολική ισχύς που εκπέμπεται από μονάδα επιφανείας μέλανος σώματος είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της απόλυτης θερμοκρασίας του, δηλαδή :

$$E = \sigma T^4 \quad (\beta)$$

με μονάδες της  $E$  σε  $W/m^2$  όταν η  $T$  εκφράζεται σε  $K$  (βαθμούς Kelvin) και η σταθερά  $\sigma$  των Stefan - Boltzmann είναι ίση με :

$\sigma = (5.674 \pm 0.004) \times 10^{-8} W/m^2 K^4$  οπότε από την (1) μπορούμε να υπολογίσουμε την ενεργό θερμοκρασία της γης σύμφωνα με τη σχέση:

$$T_e = [(1-A)S/4\sigma]^{1/4} \quad (2)$$

Από την σχέση (2) προκύπτει ότι η ενεργός θερμοκρασία της γης ή γενικά ενός πλανήτη εξαρτάται από την απόσταση του από τον ήλιο και την λευκότητα του και όχι από το μέγεθος του πλανήτη. Έτσι λοιπόν για την γη αν  $S=1366 W/m^2$  και  $A=0,30$  προκύπτει ότι η ενεργός θερμοκρασία της γης είναι 255K. Δηλαδή αν δεν λάβουμε υπόψη το αποτέλεσμα της ατμόσφαιρας, η θερμοκρασία της γης θα είναι περίπου ίση με  $-33^{\circ}C$ . Όμως από τις διάφορες μετρήσεις είναι γνωστό ότι η μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της γης είναι περίπου ίση με 288K. Η διαφορά αυτή που παρατηρείται ανάμεσα στη θερμοκρασία της Γήινης επιφάνειας και της κατώτερης ατμόσφαιρας από την ενεργό θερμοκρασία της γης ( $-33$ ) οφείλεται, αφενός, στη μάζα της ατμόσφαιρας και αφετέρου στην ικανότητα των συστατικών της να απορροφούν, κυρίως, στην υπέρυθη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκπομπής του πλανήτη. Πράγματι, οι υδρατμοί και το  $CO_2$  απορροφούν ένα μεγάλο ποσοστό της γήινης ακτινοβολίας που επανεκπέμπεται τόσο προς τα πάνω όσο και προς τα κάτω. Έτσι η ακτινοβολία “παγιδεύεται” στην ατμόσφαιρα και διαμορφώνει με τον τρόπο αυτό θερμοκρασίες υψηλότερες από εκείνες που θα ήταν δυνατό να σημειωθούν, αν δεν υπήρχε η ατμόσφαιρα. Αποτέλεσμα αυτής της παγίδευσης είναι η αύξηση της επιφανειακής θερμοκρασίας της γης, που φτάνει περίπου στη μέση τιμή των  $15^{\circ}C$  (Στεφανόπουλος, 2010)

## 1.2 Νόμοι Διάδοσης της Ακτινοβολίας

Ο Ήλιος, τυπικό αστέρι του γαλαξία μας, είναι μια πυρακτωμένη αεριώδης μάζα που αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και ήλιο. Η θερμοκρασία του πυρήνα του υπολογίζεται σε  $14 \cdot 10^6 \text{K}$  και η ένταση ηλιακής ακτινοβολίας στη Γη ισούται με  $1366 \text{W/m}^2$  και ονομάζεται ηλιακή σταθερά. Η τιμή αυτή εξαρτάται από τη σχετική θέση της Γης ως προς τον Ήλιο και διαφοροποιείται κατά  $\pm 3,3\%$  κατά τη διάρκεια του έτους, λόγω της ελλειπτικής τροχιάς της και της κωνικής κίνησης γύρω από τον εαυτό της. Η φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας αντιστοιχεί σε αυτή του μέλανος σώματος σε θερμοκρασία περίπου  $6000 \text{K}$ .

**Μέλαν Σώμα :** ορίζεται ως το σώμα που έχει την ιδιότητα να απορροφά πλήρως κάθε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με οποιοδήποτε μήκος κύματος. Η ονομασία αυτή έχει δοθεί διότι στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι μαύρα (ή μελανά), επειδή ακριβώς απορροφούν όλα τα μήκη κύματος ακόμη και στην ορατή περιοχή.

Ένα μέλαν σώμα εκπέμπει ακτινοβολία, που είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του, και φυσικά ένα μέρος της μπορεί να βρίσκεται και στην ορατή περιοχή του φάσματος, όταν η θερμοκρασία του είναι αρκετά υψηλή. Η θερμική ακτινοβολία του μέλανος σώματος ακολουθεί μερικούς νόμους τους οποίους θα δούμε παρακάτω.

- Η ακτινοβολία που εκπέμπει ένα ιδανικό μέλαν σώμα δίνεται από την συνάρτηση του Planck η οποία σε συνάρτηση με το μήκος κύματος είναι:

$$B(\lambda, T) = (2\pi c / \lambda^4) [(hc/\lambda)/(e^{hc/\lambda kT} - 1)]$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck,  $h = 6.67 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s} = 4.11 \times 10^{-15} \text{eV}\cdot\text{s}$  και  $k = k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann,  $k_B = 8.6 \times 10^{-5} \text{eV K}^{-1}$

- Η ολική ισχύς που εκπέμπεται ανά μονάδα επιφανείας μέλανος σώματος είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της απόλυτης θερμοκρασίας του σύμφωνα με τους Stefan-Boltzman, δίνεται από την εξίσωση:

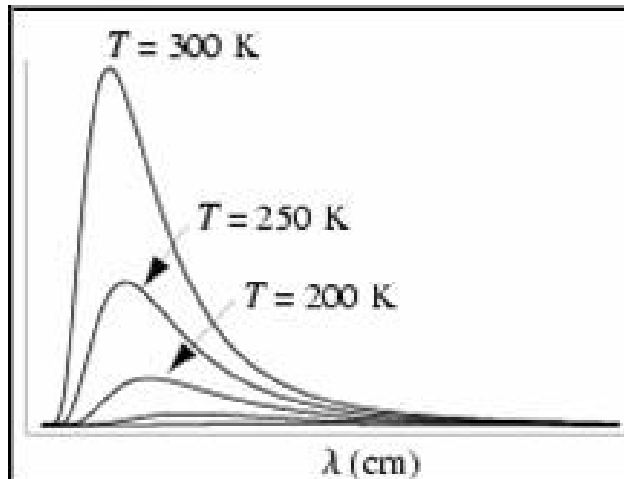
$$F(T) = \sigma T^4$$

όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin και το  $\sigma$  ορίζεται ως η σταθερά των Stefan-Boltzman και ισούται με  $5.67 \cdot 10^{-8} \text{Jm}^{-2} \text{K}^{-4} \text{s}^{-1}$

- Το μήκος κύματος σε  $\mu\text{m}$  που αντιστοιχεί στο μέγιστο της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας είναι αντιστρόφως ανάλογο της θερμοκρασίας μέλανος σώματος σε Kelvin σύμφωνα με το νόμο του Wien:

$$\lambda(\mu\text{m}) = 2898/T(\text{K})$$

και έχει παρατηρηθεί ότι η κορυφή μετακινείται σε υψηλότερα μήκη κύματος καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται και η καμπύλη που αντιστοιχεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία είναι πάντα κάτω από αυτή της υψηλότερης όπως βλέπουμε και στο παρακάτω διάγραμμα.



ΕΙΚΟΝΑ1.2.1: Νόμος μετατόπισης του Wien

### 1.3 Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας με τα Συστατικά της Ατμόσφαιρας

Αν κατατάξουμε όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα σε συνεχόμενη σειρά σε σχέση με το μήκος κύματος τους (ή τη συχνότητα τους) τότε έχουμε το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα του φάσματος, από τα ραδιοκύματα μέχρι τις κοσμικές ακτίνες έχουν την ίδια φύση και διαδίδονται στο κενό με την ίδια ταχύτητα,  $c=3 \cdot 10^8$  m/s διαφέρουν όμως στη συχνότητα τους και στις εφαρμογές τους. Τα ατμοσφαιρικά μόρια μπορούν να απορροφήσουν, να εκπέμψουν και να σκεδάσουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Για τις πλανητικές ατμόσφαιρες, η απορρόφηση και η επανεκπομπή και η σκέδαση εξαρτώνται από το μήκος κύματος. Ιδιαίτερα η σκέδαση έχει καθοριστικό ρόλο στη μεταφορά της ηλιακής ακτινοβολίας σε μία πλανητική ατμόσφαιρα καθώς αλλάζει τη διεύθυνση του εκπεμπόμενου φωτονίου. Έτσι όταν ένα αέριο της ατμόσφαιρας (σε μοριακή μορφή) απορροφήσει ένα φωτόνιο από την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία, τούτο μεταβαίνει από μια βασική σε μια διεγερμένη κατάσταση. Έτσι, το μόριο αποθηκεύει εσωτερικά ενέργεια με τρεις τρόπους:

- ηλεκτρονική ενέργεια ( $E_{el}$ ), που σχετίζεται με την κατανομή των ηλεκτρονίων στις επιτρεπόμενες στάθμες ενέργειας του μορίου
- περιστροφική ενέργεια ( $E_{rot}$ ), που αντιστοιχεί σε περιστροφή του μορίου γύρω από το κέντρο μάζας το
- ταλαντωτική ενέργεια ( $E_{vib}$ ) που οφείλεται στην ταλάντωση των ατόμων που συγκροτούν το μόριο.

Εάν η προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία έχει αρκετά μικρό μήκος κύματος (πχ. υπεριώδης ή ορατή) η διεγερμένη κατάσταση στην οποία θα βρεθεί το μόριο, αντιστοιχεί σε μια μετάβαση ενός τροχιακού ηλεκτρονίου σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο, ανάλογα με τη συχνότητα  $\nu$  της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας, σύμφωνα με τη σχέση

$$\Delta E = h\nu$$

$\Delta E$ : η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της αρχικής και της τελικής ενεργειακής κατάστασης

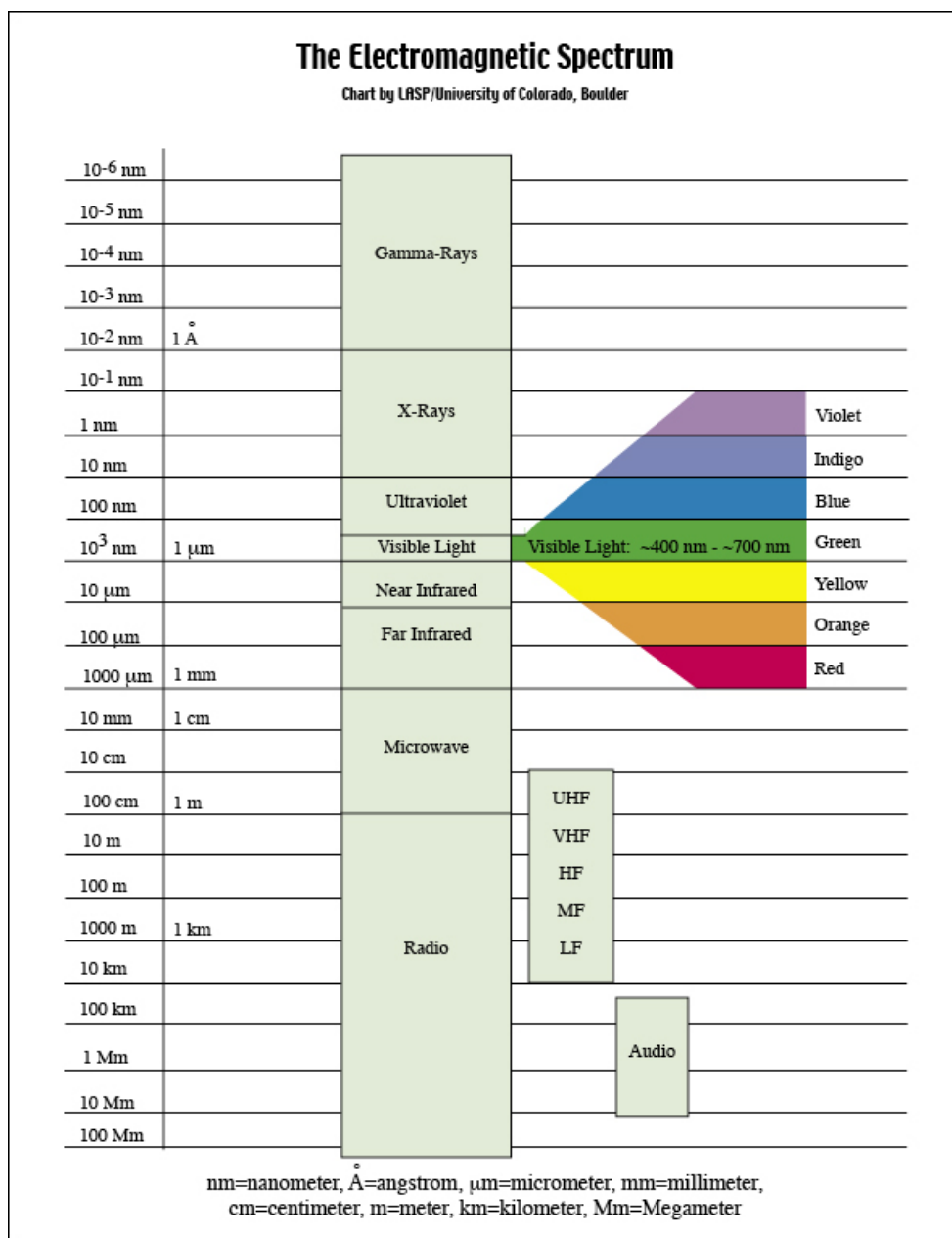
$h$  :η σταθερά του Planck

Αντίστοιχες οπτικές μεταβάσεις έχουμε μεταξύ ενεργειακών σταθμών περιστροφής και ταλάντωσης ενός μορίου, κάτι που συμβαίνει για απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας με μήκος κύματος στην περιοχή του κοντινού υπερύθρου ( $\lambda > \sim 0.78 \mu\text{m}$ ).

Το αντίστοιχο μήκος κύματος  $\lambda$  δίνεται από τη σχέση του Bohr:

$$\lambda = c / \nu = hc / \Delta E$$

όπου,  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός.



ΕΙΚΟΝΑ1.2.2: Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του μοριακού αερίου είναι περιορισμένος, το μόριο σύντομα θα επιστρέψει στην αρχική του ενεργειακή κατάσταση (Παπαγιάννης, 2008)

Υπάρχουν λοιπόν δύο μηχανισμοί αποδιέγερσης του μορίου:

- Το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει πίσω στη βασική του ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο που έχει ακριβώς την ίδια ενέργεια και συχνότητα με αυτήν του αρχικού προσπίπτοντος φωτονίου. Το φωτόνιο όμως αυτό εκπέμπεται σε μια τυχαία διεύθυνση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ακτινοβολητική μετάπτωση (radiative deexcitation).
- Σε σχετικά υψηλές πιέσεις (~1 atm) τα μόρια της ατμόσφαιρας συνεχώς αλληλεπιδρούν μέσω συγκρούσεων. Έτσι, υπάρχει η πιθανότητα η ενέργεια ΔΕ που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση του μορίου να μετατραπεί σε άλλες μορφές ενέργειας (πχ. κινητική ενέργεια και έπειτα θερμότητα). Στην περίπτωση αυτή έχουμε τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και λέμε ότι το φωτόνιο έχει απορροφηθεί. Η μετατροπή αυτή της ενέργειας σε θερμότητα ονομάζεται θερμοποίηση (thermalization).

Βλέπουμε λοιπόν ότι η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάδοση της στην ατμόσφαιρα εξασθενεί και η εξασθένιση αυτή οφείλεται στα φαινόμενα απορρόφησης και σκέδασης.

**Απορρόφηση:** η διαδικασία κατά την οποία ένα σωματίδιο (ηλεκτρόνιο, άτομο ή μόριο) αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο με αποτέλεσμα η ενέργεια του φωτονίου να μεταφερθεί ως θερμική ενέργεια της ατμόσφαιρας που περιέχει το σωματίδιο.

Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια (απορρόφηση στην περιοχή του υπεριώδους, κυρίως από τα αιωρούμενα σωματίδια που περιέχουν πυρίτιο), αλλά κυρίως στα μόρια της ατμόσφαιρας. Στην τελευταία περίπτωση η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από τα μόρια της ατμόσφαιρας μπορεί να οδηγήσει σε φωτοδιάσπαση του μορίου (έναρξη φωτοχημικών αντιδράσεων) ή σε φωτοϊονισμό (απόσπαση των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων). Αυτό συμβαίνει κυρίως στην υπεριώδη (UV) ηλιακή ακτινοβολία η οποία απορροφάται στα υψηλά ατμοσφαιρικά στρώματα. Τα μεγαλύτερα μήκη κύματος διεισδύουν βαθύτερα στην ατμόσφαιρα, μέχρι ότου να απορροφηθούν και αυτά από τα διάφορα ατμοσφαιρικά αέρια. Όσο πλησιάζουμε στην επιφάνεια της γης τόσο αυξάνεται η πυκνότητα της ατμόσφαιρας και παράλληλα αυξάνεται και η απορρόφηση της υπεριώδους ηλιακής ακτινοβολίας.

**Σκέδαση:** η διαδικασία κατά την οποία ένα φωτόνιο μετά την αλληλεπίδραση του με ένα άλλο σωματίδιο μπορεί να αλλάξει τη διεύθυνση του ή την ενέργεια του ή και τα δύο. Εάν η ενέργεια του φωτονίου δεν αλλάξει σημαντικά τότε πρόκειται για ελαστική αλληλεπίδραση με επίσης ασήμαντη μεταφορά ενέργειας στη θερμική ενέργεια της ατμόσφαιρας.

Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας οφείλεται τόσο στην ύπαρξη των αιωρούμενων σωματιδίων (aerosols, φαινόμενο σκέδασης Mie), όσο και των μορίων της ατμόσφαιρας (φαινόμενο σκέδασης Rayleigh). Και στις δύο περιπτώσεις το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που επανεκπέμπεται παραμένει σταθερό (ελαστική σκέδαση). Απλά αναφέρουμε εδώ και την ύπαρξη της μη-ελαστικής σκέδασης Raman που οφείλεται στα μόρια της ατμόσφαιρας (πχ. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O κλπ.).

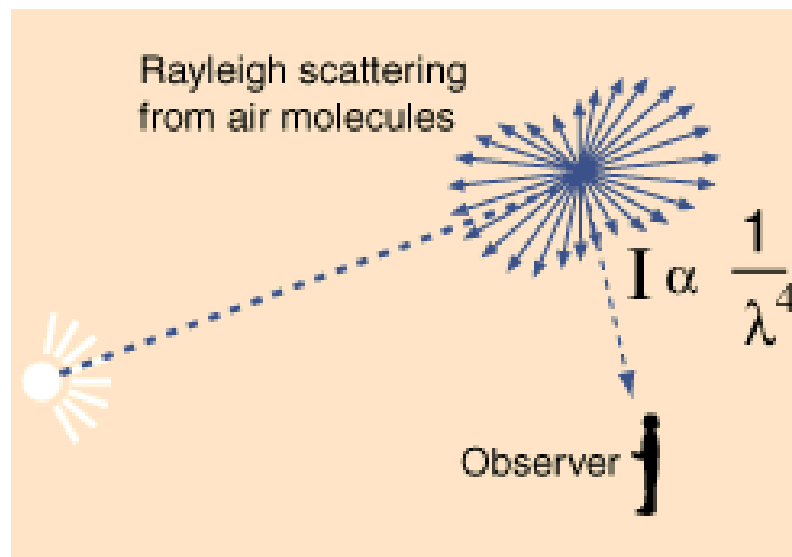
Ορίζουμε λοιπόν την παράμετρο μεγέθους  $\alpha$  (size parameter) του σκεδάζοντος αερολύματος:

$$\alpha \equiv 2\pi r / \lambda = \pi D_p / \lambda$$

που σχετίζεται με την ακτίνα του  $r$  (και τη διάμετρο  $D_p$ ) και το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

► **Σκέδαση Rayleigh:** όταν ένα φωτόνιο αλληλεπιδρά με ένα σχετικά μικρό σωματίδιο, όπως το άτομο ή το μόριο αλλά το σωματίδιο συμπεριφέρεται σαν να ήταν ένα στερεό σώμα που σκεδάζει το φωτόνιο χωρίς να υποστεί ανάκρουση. Η διαδικασία σκέδασης εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου αλλά η αλλαγή στη διεύθυνση του είναι μετριασμένη. Στη σκέδαση Rayleigh τα σκεδάζοντα σωματίδια (μόρια) της ατμόσφαιρας έχουν διάμετρο μικρότερη από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $\alpha \ll 1$ ) (πχ. για το ορατό φως έχουμε σωματίδια διαμέτρου  $\leq 0.1 \mu\text{m}$ ).

Η σκέδαση από τη μοριακή ατμόσφαιρα (σκέδαση Rayleigh) είναι αντιστρόφως ανάλογη της τέταρτης δύναμης του  $\lambda$  ( $\sim \lambda^{-4}$ ), έτσι η ηλιακή ακτινοβολία με μικρότερο μήκος κύματος (πχ. μπλε περιοχή του φάσματος  $\lambda \approx 450 \text{ nm}$ ) σκεδάζεται εντονότερα απ' ό,τι η ακτινοβολία στην ερυθρά περιοχή του φάσματος ( $\lambda \approx 650 \text{ nm}$ ), κάτι που εξηγεί και το μπλε χρώμα του καθαρού ουρανού.

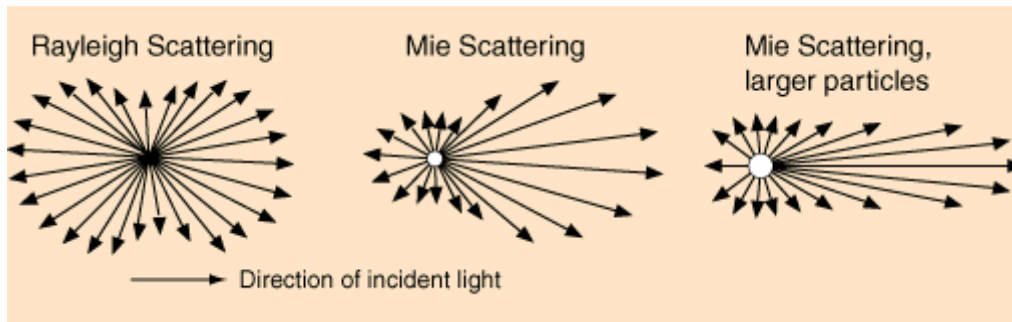


ΕΙΚΟΝΑ1.2.3: Σκέδαση Rayleigh

► **Σκέδαση Mie:** όταν ένα σχετικά μεγάλο σωματίδιο, όπως μια σταγόνα ή ένα σωματίδιο σκόνης, σκεδάζει το φωτόνιο σε διαφορετική διεύθυνση από αυτή που είχε αρχικά χωρίς να αλλάζει την ενέργεια του.

Στη σκέδαση Mie τα σκεδάζοντα σωματίδια της ατμόσφαιρας [πχ. αιωρούμενα σωματίδια (ή αερολύματα), ομίχλη, κλπ.] έχουν διάμετρο συγκρίσιμη με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε,  $a \approx 1$ .

Στην περίπτωση σκέδασης από σωματίδια με διάμετρο πολύ μεγαλύτερη ( $D_p > 100 \mu\text{m}$ ) από το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (πχ. σκέδαση από σταγονίδια βροχής) έχουμε φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης (multiple scattering) που αναφέρονται στη γεωμετρική οπτική (οπότε  $a \gg 1$ ).



ΕΙΚΟΝΑ 1.2.4: Σκέδαση Mie

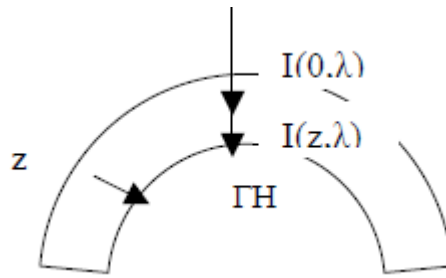
#### 1.4 Διάδοση Ηλιακής Ακτινοβολίας

Όπως προαναφέρθηκε, η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάδοσή της στην ατμόσφαιρα αλληλεπιδρά με τα συστατικά της ατμόσφαιρας (σύννεφα, μόρια, αερολύματα, κλπ.) μέσω διαφόρων οπτικών και φυσικοχημικών φαινομένων και τελικά φθάνει εξασθενημένη στο έδαφος (φαινόμενα σκέδασης και απορρόφησης). Έτσι, αν θεωρήσουμε ότι μια μονοχρωματική ακτίνα φωτός (μήκους κύματος  $\lambda$ ) που προσπίπτει και διαδίδεται κάθετα σε μια ομοιογενή ατμόσφαιρα, έχει ένταση  $I(0, \lambda)$ , τότε η ένταση της ακτινοβολίας στο επίπεδο του εδάφους (αφού η ακτίνα διανύσει απόσταση  $z$ ) δίνεται από τη σχέση των Beer-Lambert:

$$I(z, \lambda) = I(0, \lambda) \exp \left[ - \int_0^z \alpha(z', \lambda) dz' \right]$$

όπου,  $\alpha(z', \lambda)$  είναι ο συντελεστής εξασθένισης (extinction coefficient) της ατμόσφαιρας (σε  $\text{cm}^{-1}$ ) στο μήκος κύματος  $\lambda$  στη θέση  $z'$





Σχήμα 1.4.α

Ειδικότερα, ο συντελεστής εξασθένησης  $\alpha(z',\lambda)$  εξαρτάται από φαινόμενα σκέδασης και απορρόφησης που οφείλονται στα μόρια και στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Μπορούμε να γράψουμε λοιπόν τη γενική σχέση:

$$\alpha(\lambda) = \alpha_M(\lambda) + \alpha_R(\lambda) = \alpha_{Mscat}(\lambda) + \alpha_{Mabs}(\lambda) + \alpha_{Rscat}(\lambda) + \alpha_{Rabs}(\lambda) \quad (1.4.2)$$

όπου, οι δείκτες M και R στους συντελεστές εξασθένησης, αναφέρονται στα αιωρούμενα σωματίδια και μόρια της ατμόσφαιρας, αντίστοιχα.

Για τα μόρια της ατμόσφαιρας ισχύουν οι σχέσεις:

$$\alpha_{Rscat}(\lambda) = \sigma_R(\lambda) N \quad (1.4.3) \quad \text{και} \quad \alpha_{Rabs}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) N_{\text{αέρια}} \quad (1.4.4)$$

όπου,  $\sigma_R(\lambda) = 4.02 \times 10^{-28} (1/\lambda^4)$  είναι η ενεργός διατομή εξασθένησης (λόγω σκέδασης) Rayleigh από τα μόρια της ατμόσφαιρας (σε  $\text{cm}^2$ ),  $\sigma_{abs}(\lambda)$  η ενεργός διατομή απορρόφησης από τα διάφορα αέρια της ατμόσφαιρας και  $N(\text{αέρια})$  η συγκέντρωση των μορίων (αερίων) της ατμόσφαιρας (σε  $\text{cm}^{-3}$ ) που απορροφούν στο συγκεκριμένο μήκος κύματος.

Ας σημειωθεί ότι ο συντελεστής εξασθένησης  $\alpha(\lambda)$  εξαρτάται από το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας  $\lambda$ , τη θερμοκρασία, την πίεση και από την κατακόρυφη κατανομή της συγκέντρωσης των σκεδαζόντων ή απορροφούντων συστατικών της ατμόσφαιρας. Η εξίσωση όταν η ατμόσφαιρα, πάχους  $z$ , είναι ομοιογενής μπορεί επίσης να γραφεί ως:

$$I(z,\lambda) / I(0, \lambda) = \exp(-\alpha_\lambda z) = T_\lambda \quad (1.4.5)$$

όπου,  $T_\lambda$  είναι η διαπερατότητα (transmissivity) της ατμόσφαιρας.

Αντίστοιχα, με βάση το Σχήμα 1.4.α, εάν  $I(0,\lambda)$  είναι η προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία στην κορυφή της γήινης ατμόσφαιρας (Top Of the Atmosphere: TOA) και  $I_{\lambda a}$ ,  $I_{\lambda r}$ ,  $I_{\lambda t}$  είναι αντίστοιχα η ακτινοβολία που απορροφάται, ανακλάται και διαδίδεται στην ομοιογενή ατμόσφαιρα πάχους  $z$ , ορίζουμε:

την απορροφητικότητα :  $A_\lambda = I_{\lambda a} / I_{0\lambda}$

την ανακλαστικότητα (ή λευκότητα, albedo):  $R_\lambda = I_{\lambda r} / I_{0\lambda}$

τη διαπερατότητα:  $T_\lambda = I_{\lambda t} / I_{0\lambda}$

της ατμόσφαιρας, οπότε προκειμένου η ενέργεια να διατηρείται (θεωρούμε αμελητέα την εκπομπή από τα μόρια της ατμόσφαιρας) θα πρέπει να ισχύει:

$$A_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1 \quad (1.4.6)$$

Παραγωγίζοντας την εξίσωση (1.4.5) λαμβάνουμε:

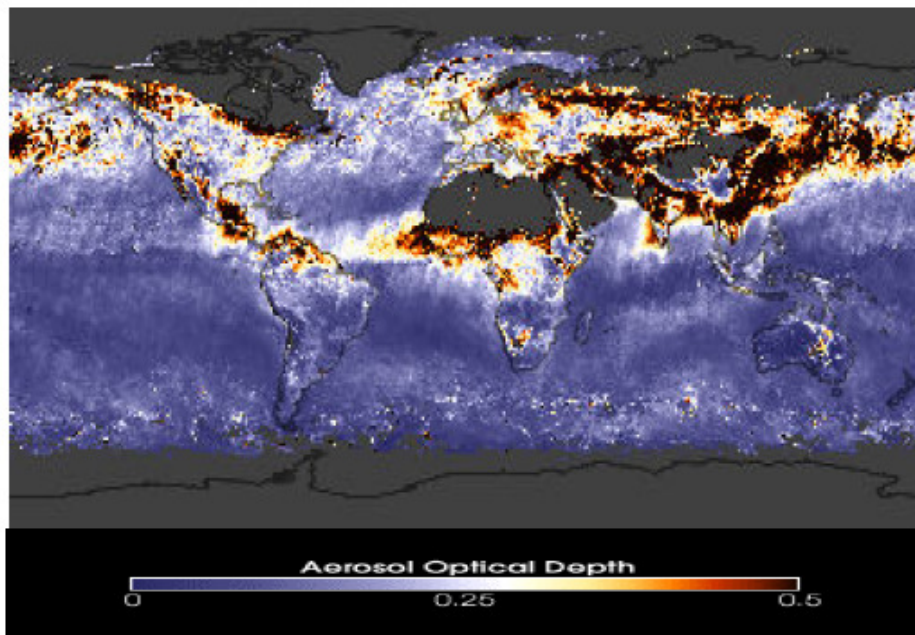
$$dI_\lambda / I(0,\lambda) = -\alpha_\lambda dz \quad (1.4.7)$$

Η φυσική έννοια της εξίσωσης (1.4.6) είναι ότι όταν ακτινοβολία έντασης  $I_0$  διέρχεται μέσα από μια ομοιογενή ατμόσφαιρα πάχους  $dz$  εξασθενεί κατά  $dI$ .

Η ποσότητα:

$$\tau(0,z) = \int_0^z \alpha(\lambda, z') dz'$$

ονομάζεται οπτικό πάχος (optical thickness ή optical depth) της ατμόσφαιρας για ένα στρώμα πάχους  $z$ . Συνήθεις τιμές του  $\tau$  για αερολύματα κυμαίνονται από 0.1-0.5. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις το  $\tau$  ξεπερνά το 1.



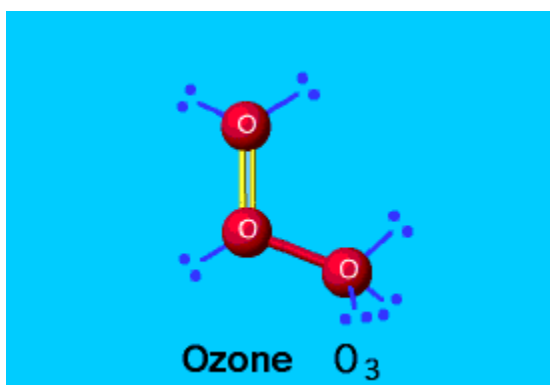
ΕΙΚΟΝΑ1.4 : Μέσο οπτικό πάχος (0-0.5) των αιωρούμενων σωματιδίων όπως πάνω από την επιφάνεια της γης όπως μετρήθηκε από το MODIS.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Η Χημεία του Όζοντος και του Διοξειδίου του Αζώτου στην Τροπόσφαιρα

#### 2.1 Το Όζον

Το όζον ανακαλύφθηκε από τον Schonbein το 1839, ο οποίος και του έδωσε την ονομασία αυτή από την ελληνική λέξη «όζειν». Είναι ένα αέριο που απαντάται στη φύση και αποτελείται από άτομα οξυγόνου. Το μόριο του οξυγόνου αποτελείται από δύο άτομα οξυγόνου. Τα τρία μόρια οξυγόνου διασπώνται σε δύο άτομα αυτού εξαιτίας ηλεκτρικών εκκενώσεων κατά τη διάρκεια καταιγίδων, ή της υπεριώδους ακτινοβολίας από τον ήλιο. Τα μονήρη άτομα οξυγόνου δεν είναι δυνατόν να υπάρξουν αφ' εαυτού και επανενώνονται για τον σχηματισμό διατομικού οξυγόνου. Ωστόσο κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου αναδιάταξης κάποια από αυτά επανασυνδέονται υπό τη μορφή του ασταθούς και πολύ δραστικού τριατομικού οξυγόνου. Το νέο αυτό μόριο ονομάζεται όζον.



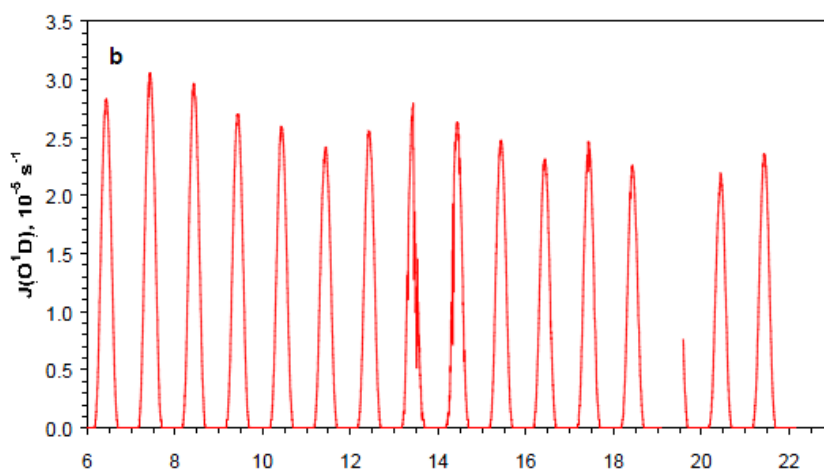
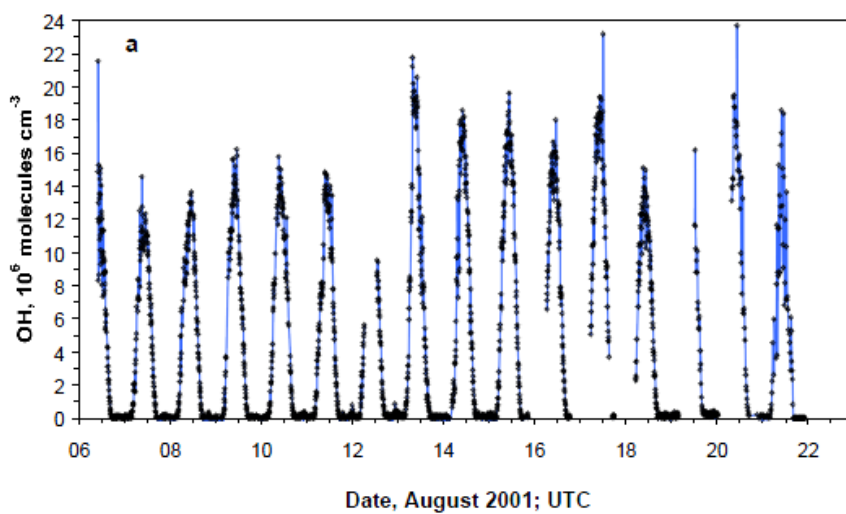
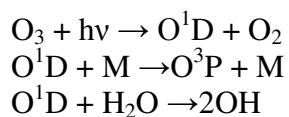
ΕΙΚΟΝΑ2.1: Σχηματική αναπαράσταση του μορίου του όζοντος

Το ατμοσφαιρικό όζον απορροφά έντονα την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία στη φασματική περιοχή από 180 έως περίπου 310 nm.

Ειδικότερα, το όζον απορροφά εντονότατα την Γ-υπεριώδη UV-C (180-280 nm) και την Β-υπεριώδη UV-B (280-320 nm) ηλιακή ακτινοβολία. Η λιγότερη βλαβερή Α-υπεριώδης ακτινοβολία UV-A (320-400 nm) απορροφάται λιγότερο έντονα από το όζον και φθάνει έτσι στην επιφάνεια της γης. Επομένως, το όζον παίζει σημαντικό ρόλο στην διατήρηση της έμβιας ζωής στον πλανήτη μας, καθώς απορροφά αποτελεσματικά την επικίνδυνη υπεριώδη ακτινοβολία.

Επίσης, το όζον απορροφά και στη φασματική περιοχή των 9.1 και 9.6 μm, περιοχή εκπομπής της γήινης ακτινοβολίας, επομένως και το όζον παίζει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της θερμικής ισορροπίας του πλανήτη μας (σύστημα γη-ατμόσφαιρα) στα πλαίσια του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Το όζον επίσης παίζει σημαντικότατο ρόλο στη φωτοχημεία της τροπόσφαιρας, καθ'όσον είναι η βασική πηγή των OH- (μέσω της φωτοδιάσπασης του όζοντος σε O(<sup>1</sup>D) και αντίδραση του O(<sup>1</sup>D) με τους υδρατμούς) τα οποία και καθορίζουν τη διάρκεια ζωής πολλών ρύπων στην ατμόσφαιρα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1: Συγκέντρωση της ρίζας OH και ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του όζοντος προς  $\text{O}^1\text{D}$  (σταθμός Φινοκαλιάς, MINOS campaign, 2001) (H. Berresheim et al, 2003)

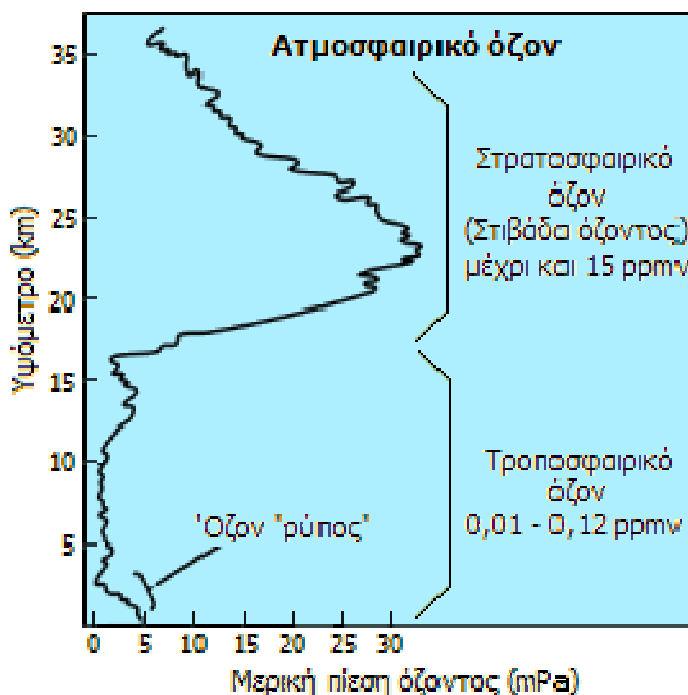
Βλέπουμε την ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του υδροξυλίου η οποία παρουσιάζει μέγιστο μεταξύ 10.30-11.00 (UTC) με τιμή ίση  $1.5\text{-}2.0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-3}$  καθώς και τη συσχέτιση τη χρονική με το  $\text{JO}^1\text{D}$ .

Η διαταραχή επομένως της κατακόρυφης κατανομής του όζοντος τόσο στην τροπόσφαιρα, όσο και στην στρατόσφαιρα, έχει σημαντικότερες συνέπειες στην βιόσφαιρα και στην ατμόσφαιρα, και κατ'επέκταση στη Παγκόσμια Κλιματική Αλλαγή, αλλά και στην φωτοχημεία της ατμόσφαιρας.

Τα μόρια του όζοντος επιδεικνύουν διαφορετική συμπεριφορά ανάλογα με το πού βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Περίπου το 90% του όζοντος βρίσκεται στο στρώμα μεταξύ 10 και 40 km από την επιφάνεια της Γης (στρατόσφαιρα). Το στρατοσφαιρικό όζον έχει ευεργετικό ρόλο καθώς απορροφά την επικίνδυνη UV ακτινοβολία η οποία είναι ιδιαίτερα βλαβερή για τους ζώντες οργανισμούς και να μη φθάνει στην επιφάνεια της Γης.

Το όζον στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) αποτελεί ένα από τους κύριους συντελεστές του φωτοχημικού νέφους, το οποίο παράγεται ως παραπροϊόν ατμοσφαιρικών χημικών αντιδράσεων από τους χημικούς ρύπους που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

Η κατακόρυφη κατανομή του όζοντος παρουσιάζει μικρό μέγιστο κοντά στο έδαφος λόγω ρύπανσης, μετά είναι σχεδόν σταθερή μέχρι το τέλος της τροπόσφαιρας. Στη στρατόσφαιρα αυξάνει, παρουσιάζοντας μέγιστη συγκέντρωση σε ύψος 20-25km.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ2.2: Κατακόρυφη κατανομή του όζοντος στην ατμόσφαιρα.

## 2.2 Το Διοξείδιο του Αζώτου

Είναι αέριο με καφέ χρώμα, διαλυτό στο νερό, ισχυρό οξειδωτικό, με οξεία ερεθιστική οσμή. Εμπλέκεται και ενεργοποιεί τον φωτοχημικό κύκλο αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα και το σχηματισμό έτσι της φωτοχημικής ρύπανσης. Σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι υπεύθυνο για την καφέ όψη του αστικού ουρανού.

Η καύση ορυκτών καυσίμων κυρίως σε αυτοκίνητα, σε ηλεκτροπαραγωγούς σταθμούς και κεντρικές θερμάνσεις παράγουν μεταξύ άλλων και μονοξείδιο του αζώτου (NO). Αυτό με διάφορες χημικές αντιδράσεις που ενισχύονται με την παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας και του όζοντος, μετατρέπεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>).

Συνήθως το NO<sub>2</sub> μελετάται μαζί με το NO τα οποία αποτελούν τα NO<sub>x</sub>. Τα αέρια αυτά συμμετέχουν στο σχηματισμό της φωτοχημικής ομίχλης, ενώ όταν έλθουν σε επαφή με υδρατμούς ή την αμμωνία(NH<sub>3</sub>) στην ατμόσφαιρα σχηματίζεται το εξαιρετικά διαβρωτικό νιτρικό οξύ, το οποίο συμμετέχει στην όξινη βροχή.

Τα NO<sub>x</sub> προέρχονται κυρίως από μηχανές εσωτερικής καύσης (π.χ. αυτοκίνητα) και τα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής. Η κύρια ένωση του αζώτου η οποία προέρχεται από τα καυσαέρια αυτά είναι το μονοξείδιο του αζώτου(NO), ενώ το διοξείδιο εμφανίζεται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις.

## 2.3 Φωτοχημικός Κύκλος Παραγωγής Όζοντος

Η σημαντικότερη αντίδραση παραγωγής όζοντος στην ατμόσφαιρα είναι αυτή ανάμεσα στο ατομικό και το μοριακό οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση:



όπου M είναι μια τρίτη ουσία, όπως το N<sub>2</sub>, η οποία αφαιρεί την ενέργεια από την αντίδραση και σταθεροποιεί το O<sub>3</sub>.

Σε μεγάλα υψόμετρα (h>20km) το ατομικό οξυγόνο παράγεται από τη φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου από το τμήμα ακτινοβολίας στο βαθύ υπεριώδες.

Σε μικρότερα υψόμετρα όμως η μόνη σημαντική παραγωγή ατομικού οξυγόνου είναι μέσω της φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου σύμφωνα με την αντίδραση:



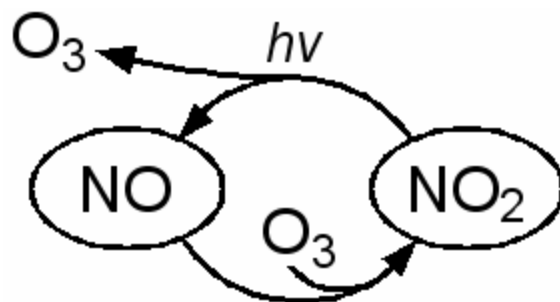
όπου το μήκος κύματος της ακτινοβολίας για την παραπάνω αντίδραση είναι ανάμεσα στα 280 και 424nm.



Το οξείδιο του αζώτου όμως που παράγεται αντιδρά ταχύτατα με το όζον(καταστρέφοντας το όζον) για να παράγει διοξείδιο του αζώτου σύμφωνα με την αντίδραση:



Ο κύκλος των αντιδράσεων (2.2),(2.3),(2.4) έχει μηδενικό αποτέλεσμα στην παραγωγή όζοντος όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Ζάνης, 2008)

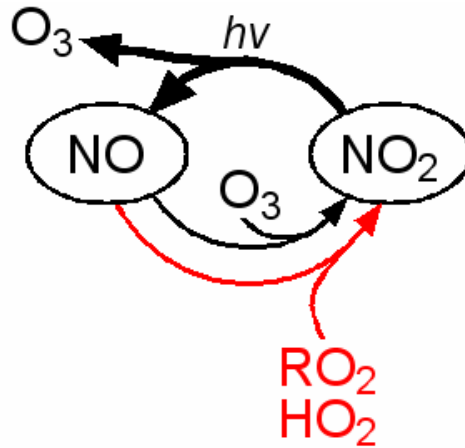


ΣΧΗΜΑ2.3.1:Μηδενικός κύκλος παραγωγής/καταστροφής όζοντος.

Για να είναι εφικτή η συσσώρευση όζοντος απαιτείται ένα μονοπάτι αντιδράσεων που να μετατρέπει το μονοξείδιο του αζώτου σε διοξείδιο του αζώτου χωρίς την κατανάλωση ενός μορίου όζοντος. Αυτό μπορεί να συμβεί παρουσία υδρογονανθράκων και μάλιστα της ύδρο-υπερόξη ρίζας (HO<sub>2</sub>) η οποία παράγεται από την οξείδωση του CO και τις αλκύλο-υπερόξη ρίζες RO<sub>2</sub> (όπου R είναι κάποια αλκυλική ομάδα), οι οποίες παράγονται από την οξείδωση μορίων υδρογονανθράκων. Αυτές οι ρίζες αντιδρούν με το NO προς παραγωγή NO<sub>2</sub> αποτρέποντας το να αντιδράσει με το O<sub>3</sub> όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Η χημική δομή του υδρογονάνθρακα RH καθορίζει τον αριθμό και την μορφή των ριζών υπεροξειδίου RO<sub>2</sub>, και περαιτέρω, τον αριθμό των μετατροπών NO σε NO<sub>2</sub> οι οποίες λαμβάνουν μέρος όταν ο υδρογονάνθρακας οξειδώνεται από OH και στην συνέχεια αποικοδομείται περαιτέρω παράγοντας αλδεύδες και κετόνες που μπορούν να φωτολυθούν ή να οξειδωθούν παραπέρα και να οδηγήσουν στη παραγωγή χαμηλότερων αποικοδομημένων ριζών. Ως αποτέλεσμα οι πιο δραστικοί υδρογονάνθρακες στην οξείδωση τους από OH έχουν και μεγαλύτερη ικανότητα παραγωγής όζοντος.

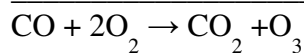


ΣΧΗΜΑ 2.3.2: Παραγωγή του όζοντος με τη βοήθεια των αλκυλο-υπεροξυ ριζών.

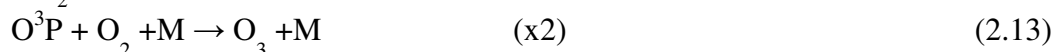
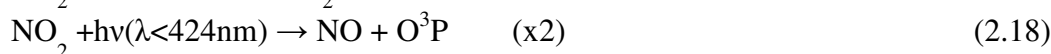
Με τη δημιουργία των OH ριζών γίνεται το πρώτο βήμα για πολλές οξειδωτικές πορείες στην τροπόσφαιρα. Η πορεία των αντιδράσεων είναι διαφορετική αν το περιβάλλον είναι πλούσιο ή φτωχό σε NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub> (Κανακίδου, 2008)

1) περιβάλλον πλούσιο σε NO<sub>x</sub> / παραγωγή όζοντος

α) για το CO



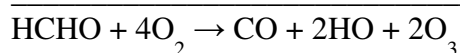
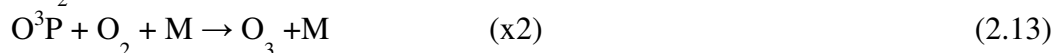
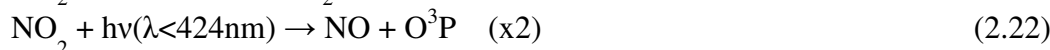
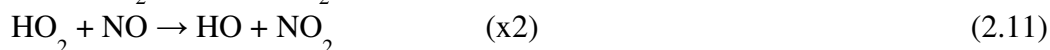
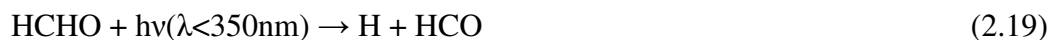
β) για το CH<sub>4</sub>





στη συνέχεια όμως οξειδώνεται η HCHO σε CO

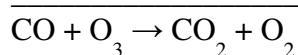
γ) για την HCHO



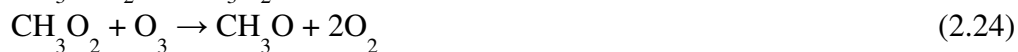
Από την οξείδωση του CO παράγεται ένα ακόμα μόριο όζοντος, έτσι συγκεντρωτικά από την οξείδωση του CH<sub>4</sub> παράγονται συνολικά πέντε μόρια όζοντος σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις.

II) περιβάλλον φτωχό σε NOx/καταστροφή όζοντος

α) για το CO

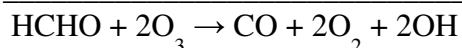
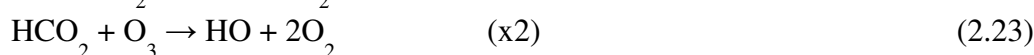


β) για το CH<sub>4</sub>



γ) για την HCHO





Ο κύκλος των αντιδράσεων οξειδωσης των CO και CH<sub>4</sub> τερματίζεται από τις αντιδράσεις:



Τόσο το HNO<sub>3</sub> όσο και το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> φωτολύονται ή αντιδρούν με OH ώστε να αντιστρέψουν τις παραπάνω αντιδράσεις αλλά είναι αργές και επομένως χρόνος ζωής των HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> είναι αρκετών ημερών. Οι δύο ενώσεις είναι διαλυτές (το H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> λιγότερο από το HNO<sub>3</sub>) και αποσύρονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα διαμέσου υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Η απομάκρυνση HNO<sub>3</sub> διαμέσου υγρής και ξηρής απόθεσης στην επιφάνεια της γης παρέχει έναν αποτελεσματικό τρόπο απομάκρυνσης των NO<sub>x</sub>, που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες τουλάχιστον στο ατμοσφαιρικό στρώμα ορίου οδηγώντας έτσι στην καταστολή του ποσοστού παραγωγής όζοντος.

#### 2.4 Επιρροή NO<sub>x</sub> στην παραγωγή/καταστροφή του όζοντος

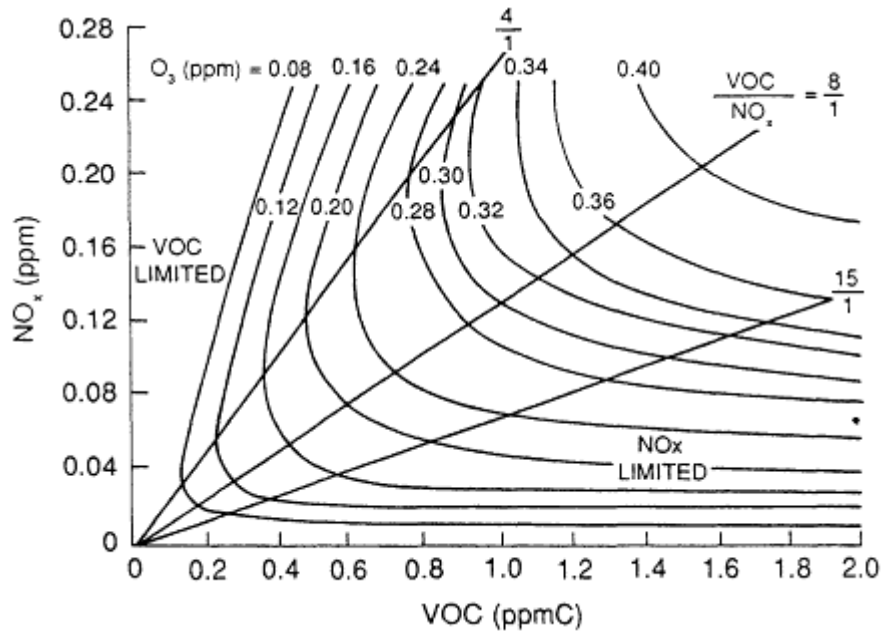
Το επίπεδο των NO<sub>x</sub> είναι καθοριστικό αφού σε αυτό οφείλεται αν ένα περιβάλλον έχει τη ικανότητα να παράγει ή να καταστρέφει το όζον. Η αντίδραση (2.11) είναι 4000 φορές πιο γρήγορη από την (2.23), οπότε η (2.11) γίνεται σημαντική και όταν οι συγκεντρώσεις των NO<sub>x</sub> είναι αρκετά μικρές.

Εκτός από τα NO<sub>x</sub> ο δεύτερος κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει την παραγωγή ή την κατανάλωση του όζοντος, είναι τα επίπεδα των υδρογονανθράκων κυρίως των πτητικών, VOC.

Η ευαισθησία της παραγωγής όζοντος σε σχέση με τα NO και τις πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) έχει μελετηθεί τόσο σε αγροτικές περιοχές όσο και σε αστικές περιοχές. Στις αγροτικές περιοχές, τις οποίες μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ημι-ρυπασμένες σε σχέση με τις αστικές περιοχές, ο καθαρός ρυθμός παραγωγής όζοντος εξαρτάται μόνο από τα NO ενώ πολύ μικρή ευαισθησία δείχνει στις αλλαγές των συγκεντρώσεων των VOCs. Απο την άλλη στις αστικές και περιαστικές περιοχές (NO > μερικά ppbv) ο ρυθμός παραγωγής όζοντος αυξάνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης των VOCs αλλά μένει αμετάβλητο ή μειώνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης των NO. Αυτό συμβαίνει επειδή στη ρυπασμένη αστική ατμόσφαιρα όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων NO προς VOCs είναι πολύ υψηλός τότε η ελεύθερη ρίζα OH οξειδώνει κατά προτίμηση περισσότερο NO προς HNO (μέσω της αντίδρασης (2.22)) από ότι VOCs, οδηγώντας κατά συνέπεια στην καταστολή της παραγωγής όζοντος μέχρις ότου μειωθεί ουσιαστικά η συγκέντρωση των NO .

Δεν είναι αρκετή η ύπαρξη του ενός μόνο παράγοντα για την παραγωγή όζοντος.

- αν τα NO<sub>x</sub> είναι λιγότερα από τα απαιτούμενα τότε η παραγωγή οριοθετείται από τα NO<sub>x</sub>(NO<sub>x</sub> limited)
- αν τα VOC είναι λιγότερα τότε η παραγωγή οριοθετείται από τα VOC(VOC limited)
- για να υπάρχει μέγιστη παραγωγή όζοντος θα πρέπει η αναλογία VOC προς NO<sub>x</sub> να είναι 8: 1.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.4.: Εξάρτηση της παραγωγής όζοντος από το λόγο VOC/NO<sub>x</sub>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΡΥΘΜΟΣ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

#### 3.1 Ορισμός

Φωτόλυση ή φωτοδιάσπαση ενός μορίου είναι ο διαχωρισμός του έπειτα από απορρόφηση ακτινοβολίας. Πρόκειται για μια διαδικασία κατά την οποία το μόριο απορροφά επαρκή ενέργεια για να υπερβεί το δεσμό που κρατάει το άτομο ενωμένο. Συνεπώς η φωτοδιάσπαση ενός μορίου εξαρτάται από την ενέργεια που έχει απορροφήσει η ένωση και την αποτελεσματικότητα της ενέργειας αυτής(φωτόνια) να διασπάσει την ένωση σε συγκεκριμένα προϊόντα.

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης ανά δευτερόλεπτο σε συνάρτηση με το μήκος κύματος υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$J(\lambda, t) = \int S_0(\lambda) \cdot \mu_0 \cdot f(\lambda) \cdot \sigma(\lambda, T) \cdot \Phi(\lambda, T) d\lambda$$

Όπου:

$S_0(\lambda)$  : η ηλιακή σταθερά (solar constant)

$f(\lambda)$  : συντελεστής ενίσχυσης φωτόλυσης (enhancement factor)

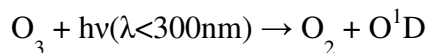
$\mu_0(t)$  : το συνημίτονο της γωνίας του ηλιακού ζενίθ

$\sigma(\lambda, T)$  : ενεργός διατομή μορίου (absorption cross section)

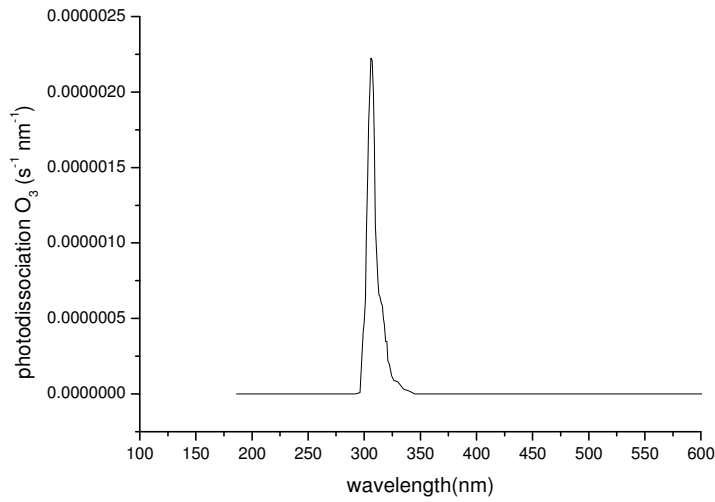
$\Phi(\lambda, T)$  : κβαντική απόδοση (quantum yield)

Η επίλυση του ολοκληρώματος απλοποιείται αν καθορίσουμε ως όρια το ελάχιστο και το μέγιστο μήκος κύματος που απορροφά η προς μελέτη ένωση.

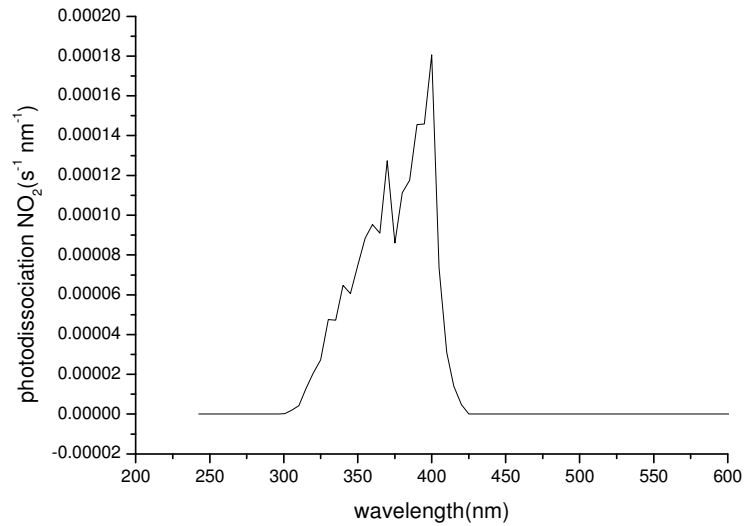
Συγκεκριμένα για το όζον θα έχουμε:



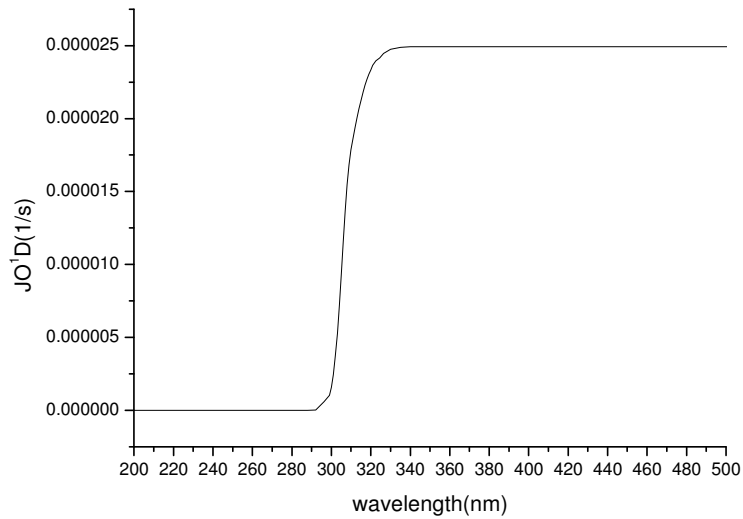
Όπου  $JO^1D$  είναι ο αριθμός των μορίων του όζοντος που διασπώνται ανά δευτερόλεπτο από φωτόνια που βρίσκονται στην περιοχή 0.2μm-0.3μm και παράγουν  $O^1D$



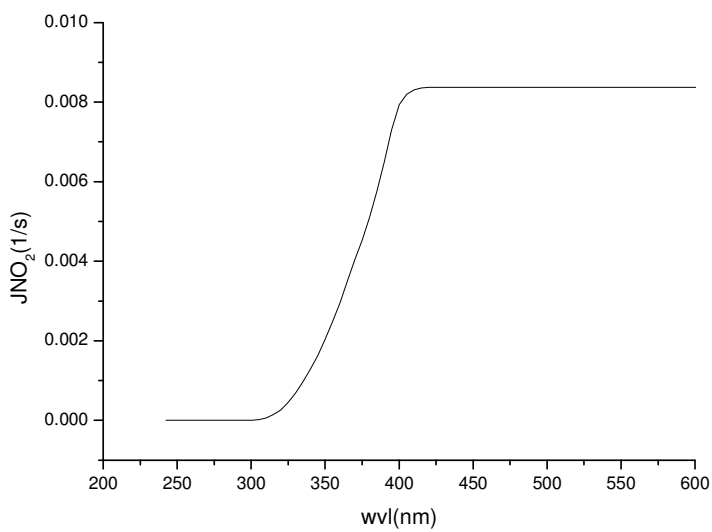
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1.1: Φασματική φωτοδιάσπαση του όζοντος κοντά στο έδαφος για θερμοκρασία T=285K (Φινοκαλιά, 14/03/2004)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1.2: Φασματική φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου κοντά στο έδαφος για θερμοκρασία T=285K (Φινοκαλιά, 14/03/2004)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1.3: Τελική τιμή ρυθμού φωτοδιάσπασης του όζοντος με τη μέθοδο τραπεζίου για θερμοκρασία  $T=285K$  (14/03/2004)  
 $JO^1D=2.491E-5$  1/s



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1.4: Τελική τιμή ρυθμού φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου με τη μέθοδο του τραπεζίου για θερμοκρασία  $T=285K$  (Φινοκαλιά, 14/03/2004)  
 $JNO_2=8.36E-3$  1/s

### 3.2 Συντελεστής Ενίσχυσης Φωτόλυσης

Εάν δεν υπήρχε ανάκλαση ακτινοβολίας πίσω στο διάστημα από την ατμόσφαιρα της Γης σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, γιατί για παράδειγμα η απορρόφηση είναι πολύ έντονη, τότε θα έχουμε μόνο προς τα κάτω ροή φωτονίων και προκύπτει  $f_\lambda = 1$  στην κορυφή της ατμόσφαιρας.

Εάν δεν έχουμε ατμοσφαιρική απορρόφηση ή σκέδαση αλλά μόνο επιφανειακή ανάκλαση, από επιφάνεια με συντελεστή ανάκλασης 0.5 προκύπτει  $f_\lambda = 1.5$  για όλα τα ύψη.

Τέλος, αν συμπεριλάβουμε τις πολλαπλές σκεδάσεις μεταξύ της ανακλώμενης επιφάνειας και της ατμόσφαιρας από πάνω τότε το  $f_\lambda$  μπορεί να ξεπεράσει το 2.0.

Η μέγιστη τιμή του συντελεστή ενίσχυσης φωτόλυσης στην κορυφή της ατμόσφαιρας είναι 3.0 διότι προσθέτουμε φωτόνια από όλες τις διευθύνσεις (Vardavas,2011).

$$f_\lambda = \frac{4\pi J_\lambda + \mu_0 F_{dl}}{\mu_0 S_0 \lambda} \quad (3.2.1)$$

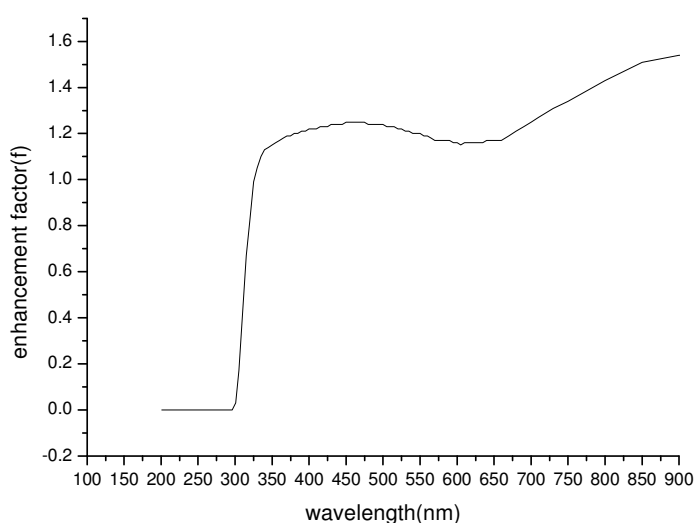
$4\pi J_\lambda$  : διάχυτη ροή ακτινοβολίας από σκεδάσεις που δέχεται το μόριο από  $4\pi$  sr

$\mu_0 F_{dl}$  : άμεση ροή ακτινοβολίας προς τα κάτω (μόνο απορρόφηση)

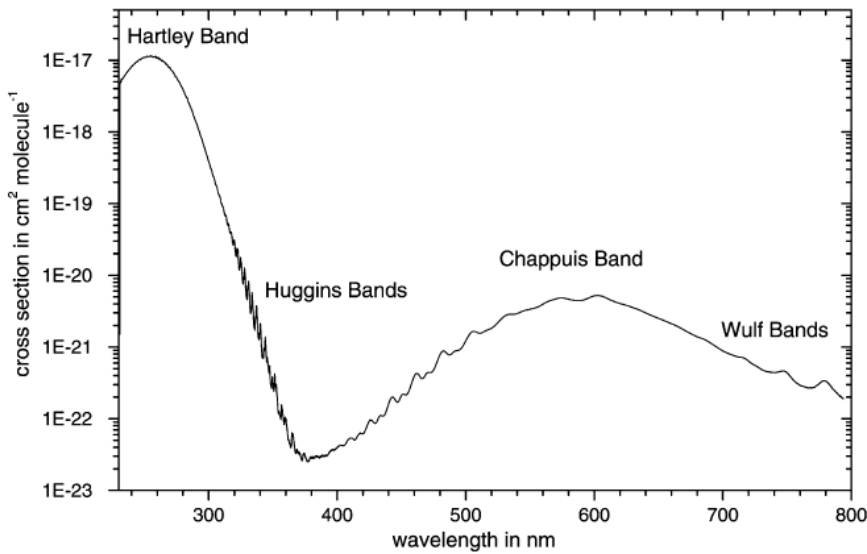
$\mu_0 S_{0\lambda}$ : συνολική εισερχόμενη ροή

Προκύπτει λοιπόν ότι η πολλαπλή σκέδαση και η ανάκλαση από την επιφάνεια μπορούν να ενισχύσουν το ρυθμό φωτοδιάσπασης ενός ατμοσφαιρικού μορίου, ενώ η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από άλλα μόρια μειώνει το  $f_\lambda$ .

Παρατηρούμε και από τα παρακάτω διαγράμματα ότι ο συντελεστής ενίσχυσης και η ενεργός διατομή απορρόφησης του όζοντος έχουν ανάστροφη πορεία και μάλιστα η ελάχιστη τιμή για το  $f_\lambda$  είναι στα 600nm που συμπίπτει με το μέγιστο για το  $\sigma(\lambda)$  (Chappuis bands), ενώ εκεί που έχουμε ισχυρή απορρόφηση ( $\lambda < 300$ nm, Hartley bands) δεν έχουμε ανάκλαση πίσω στο διάστημα οπότε το  $f_\lambda = 1$



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2: Συντελεστής ενίσχυσης φωτόλυσης σε συνάρτηση με το μήκος κύματος (14/03/2004) (MODIS, Φινοκαλιά)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1.5: Ενεργός διατομή απορρόφησης σε θερμοκρασία δωματίου (J.Orphal,2002)

### 3.3 Κβαντική Απόδοση Όζοντος

Η κβαντική απόδοση ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των μορίων που αντιδρούν ανά δευτερόλεπτο προς τον αριθμό των κβάντα που απορροφούνται ανά δευτερόλεπτο. Εάν η κβαντική απόδοση είναι μικρότερη της μονάδας τότε η αποδιέργεση του μορίου συμβαίνει υπό άλλες συνθήκες (π.χ. κρούσεις) πριν συμβεί η φωτόλυση, ενώ αν είναι μεγαλύτερη τη μονάδας υποδηλώνει ότι έχει συμβεί αλυσιδωτή αντίδραση.

Η κβαντική απόδοση  $\Phi$  της φωτοδιάσπασης του όζοντος προς  $O^1D$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος και της θερμοκρασίας και συγκεκριμένα σε εύρος μήκους κύματος ίσο με 306-328nm και για θερμοκρασίες 200-320K δίνεται από την παρακάτω εξίσωση όπως παρουσιάζεται στα φωτοχημικά δεδομένα του JPL-2006:

$$\Phi(\lambda, T) = \left( \frac{q_1}{q_1 + q_2} \right) \times A_1 \times \exp \left\{ - \left( \frac{X_1 - \lambda}{\omega_1} \right)^4 \right\} + \left( \frac{q_2}{q_1 + q_2} \right) \times A_2 \times \left( \frac{T}{300} \right)^2 \times \exp \left\{ - \left( \frac{X_2 - \lambda}{\omega_2} \right)^2 \right\} + A_3 \times \left( \frac{T}{300} \right)^{1.5} \times \exp \left\{ - \left( \frac{X_3 - \lambda}{\omega_3} \right)^2 \right\} + c$$

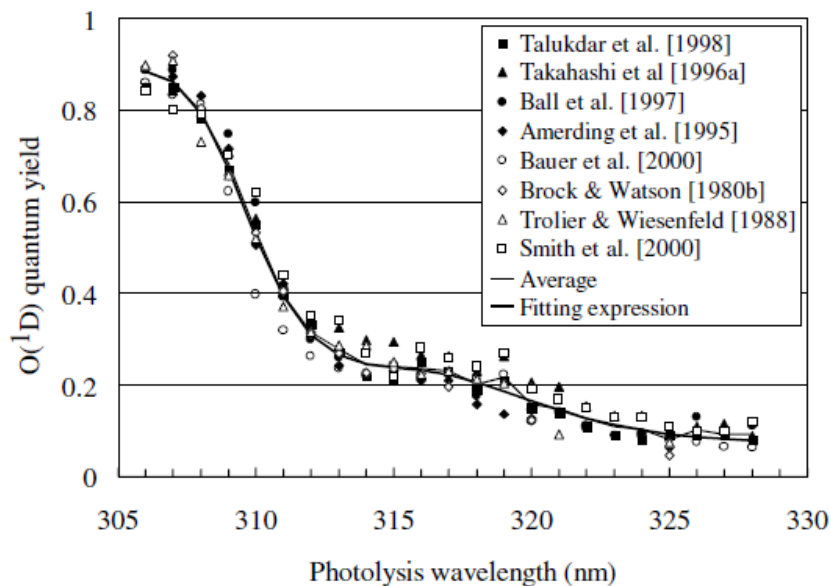
Πρόκειται για πειραματική προσέγγιση όπου ισχύει  $q(i) = \exp(-v(i)/RT)$ ,  $\lambda$  το μήκος κύματος,  $T$  η θερμοκρασία,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων με τιμή  $0.695 \text{ cm}^{-1}$  και οι υπόλοιπες σταθερές δίνονται στον παρακάτω πίνακα για  $i=1, 2, 3$ :



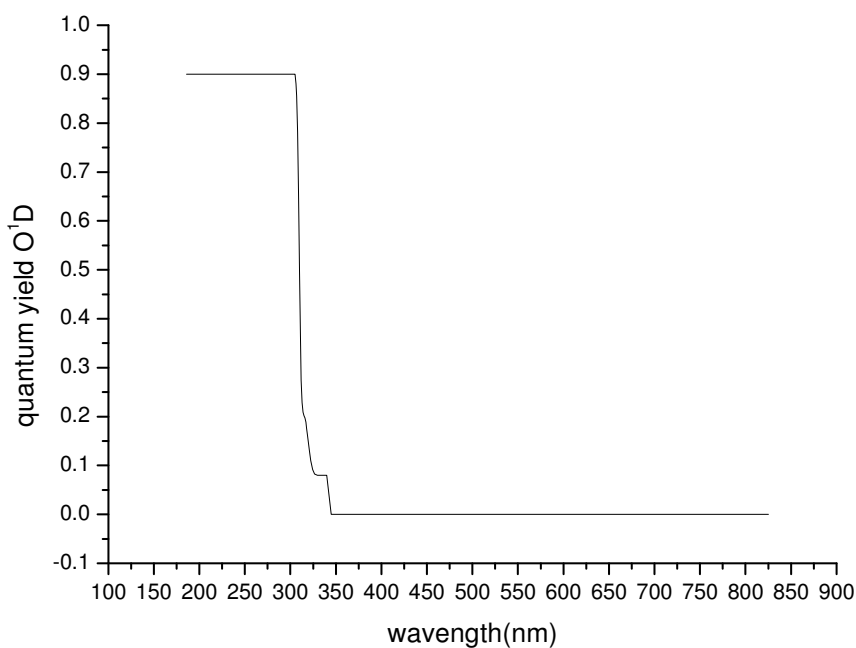
Parameter	i = 1	i = 2	i = 3
$X_i$ (nm)	304.225	314.957	310.737
$\omega_i$ (nm)	5.576	6.601	2.187
$A_i$	0.8036	8.9061	0.1192
$\nu_i$ (cm <sup>-1</sup> )	0	825.518	–
c	0.0765	–	–

Για τα μήκη κύματος εκτός του εύρους που καλύπτει η εξίσωση οι προτεινόμενες τιμές είναι:

- για  $\lambda=329-340\text{nm}$  το  $\Phi=0.08$  με σχετικό σφάλμα  $\pm 0.04$  ανεξάρτητο της θερμοκρασίας
- για  $\lambda<306\text{nm}$  το  $\Phi=0.90$  ανεξάρτητο της θερμοκρασίας
- για  $\lambda>340\text{nm}$  η κβαντική απόδοση μπορεί να είναι μη μηδενική αλλά δεν υπάρχουν προτεινόμενες τιμές.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.3.1: Εξάρτηση από το μήκος κύματος της κβαντικής απόδοσης του O<sup>1</sup>D στη φωτόλυση του O<sub>3</sub> για θερμοκρασία 298K. (Y.Matsumi et al, 2002)

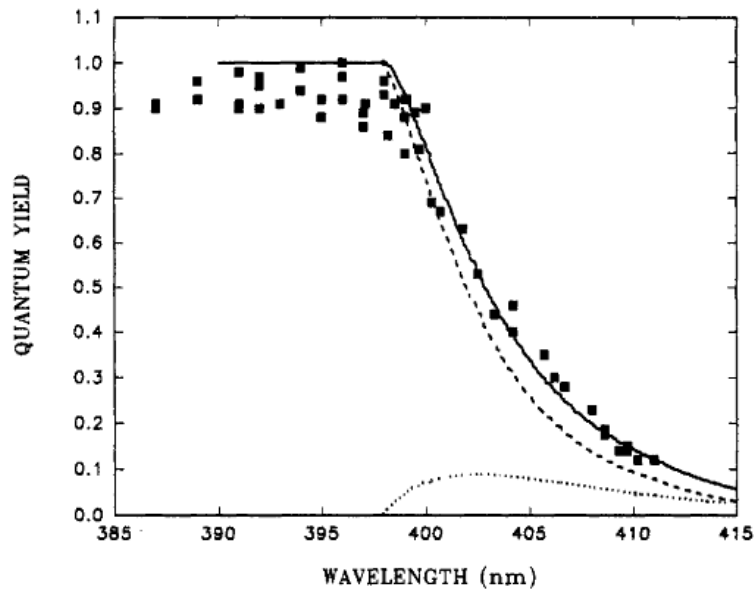


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ3.3.2: Εξάρτηση της κβαντικής απόδοσης από το μήκος κύματος σε θερμοκρασία ίση με 285K (JPL-2006)

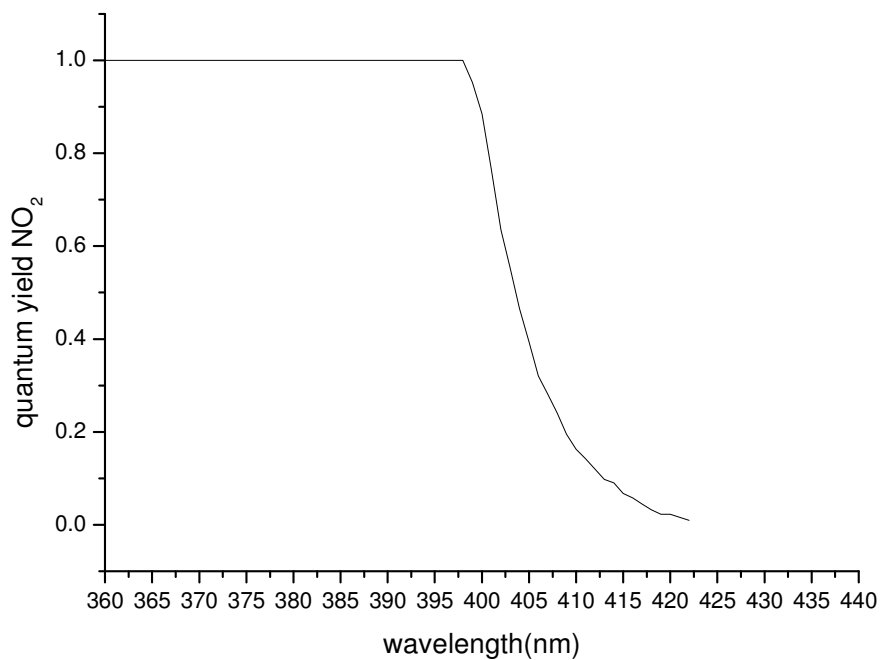
### 3.4 Κβαντική Απόδοση Διοξειδίου του Αζώτου

Τα μήκη κύματος ατμοσφαιρικής σημασίας για την κβαντική απόδοση του διοξειδίου του αζώτου είναι 300-470nm. Το όριο για τη διάσπαση είναι για μήκος κύματος 397.95nm και μάλιστα οι Gardner et al δίνουν τιμές στο  $\Phi$  που πλησιάζουν τη μονάδα μέχρι το λο και λίγο παραπάνω, ενώ μειώνεται απότομα κοντά στο μηδέν στα 424nm.

Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από το JPL-2006 όπως μελετήθηκαν από τους Troe et al, ύστερα από αναλύσεις που βασίστηκαν στους Gardner et al και Roehl et al, οι οποίοι είχαν βρει τιμές για το  $\Phi=(0.97 \pm 0.06)$  και  $\Phi=(0.93 \pm 0.10)$  αντίστοιχα για θερμοκρασία ίση με 298K.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ3.4.1: Εξάρτηση της κβαντικής απόδοσης του διοξειδίου του αζώτου από το μήκος κύματος για θερμοκρασία 298K (Coleen M.Roehl,1994)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.4.1: Η κβαντική απόδοση σε συνάρτηση με το μήκος κύματος για θερμοκρασία ίση με 285K (JPL-2006)

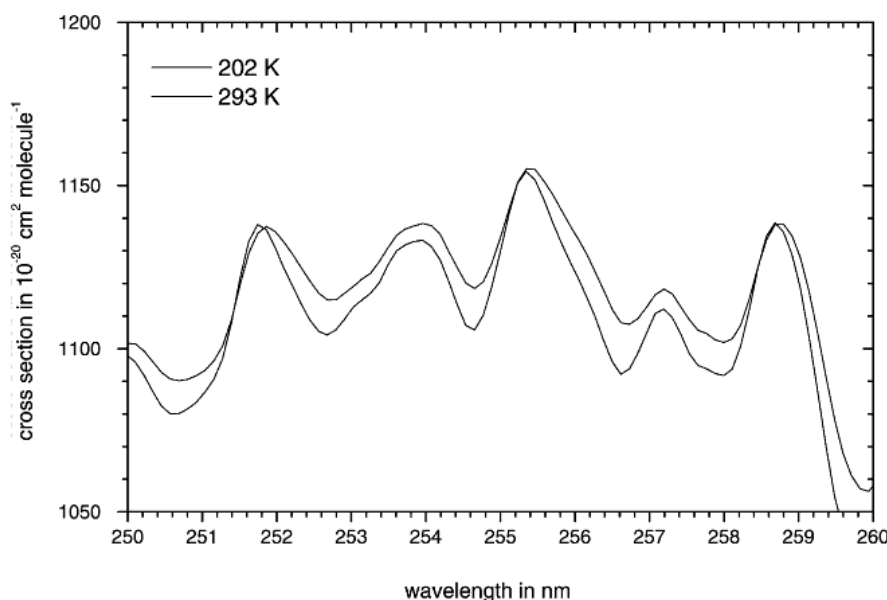
### 3.5 Ενεργός Διατομή Όζοντος

Η ενεργός διατομή απορρόφησης ορίζεται ως την πιθανότητα ένα σωματίδιο να απορροφήσει συγκεκριμένο ποσό ενέργειας που θα έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση του σε υψηλότερη στάθμη. Συμβολίζεται με  $\sigma$ , εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καθώς και από τη θερμοκρασία και έχει μονάδες επιφάνειας.

Η ενεργός διατομή του όζοντος για μήκη κύματος 200-790nm μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις περιοχές:

- **Hartley bands: 240-310nm**

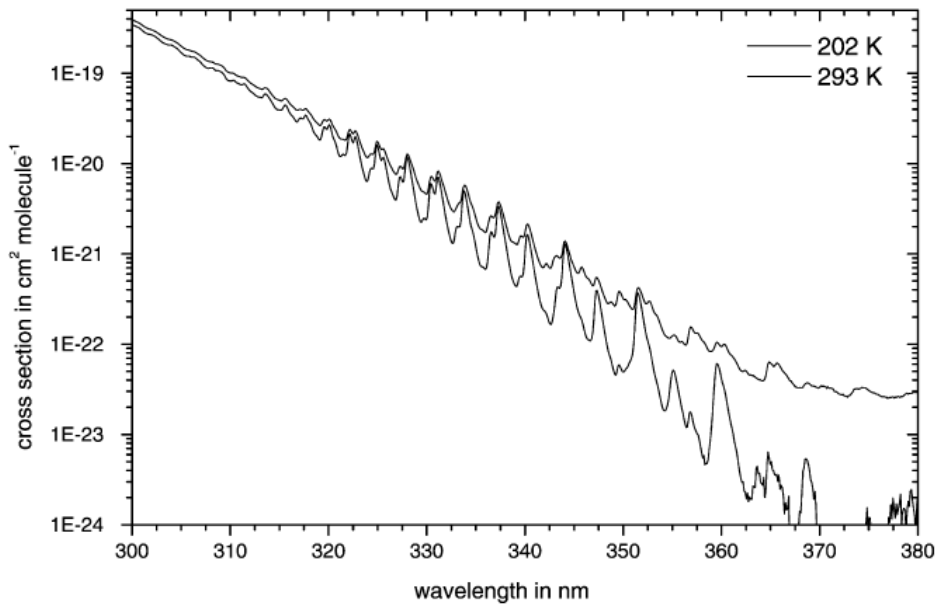
Αν και η εξάρτηση της ενεργού διατομής από το μήκος κύματος είναι σχετικά ομαλή, παρατηρούνται τοπικές έντονες διακυμάνσεις στην περιοχή 250-260nm και έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχει μικρή αύξηση στις τιμές μειώνοντας τη θερμοκρασία για μήκη κύματος μικρότερα από 260nm.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ3.5.1: Εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από τη θερμοκρασία (Hartley bands)(J.Orphal, 2002)

- **Huggins bands: 300-370nm**

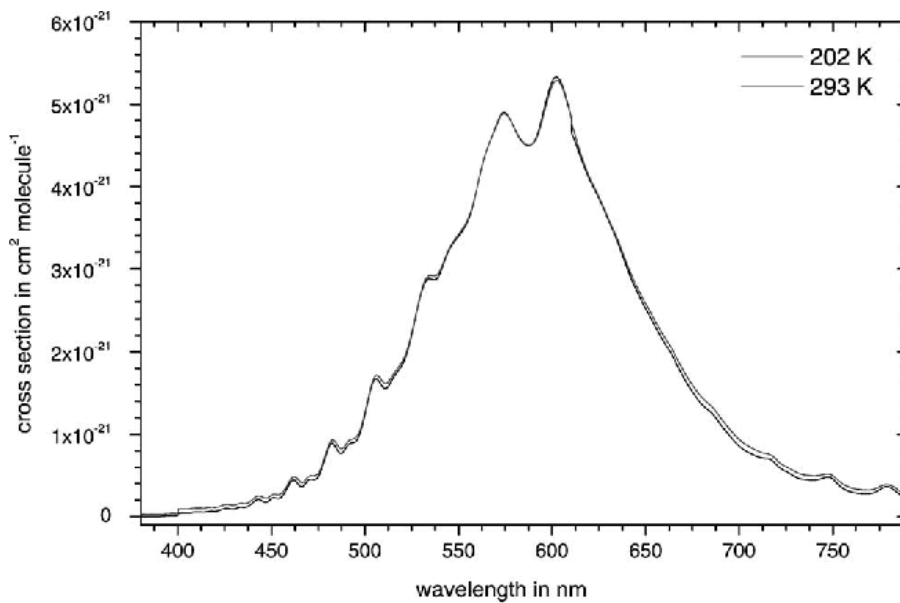
Η Huggins band περιλαμβάνει μια σειρά από έντονες κορυφές και μάλιστα παρουσιάζει δραστηκή αλλαγή που φθάνει μέχρι και πέντε τάξεις μεγέθους και έχει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία



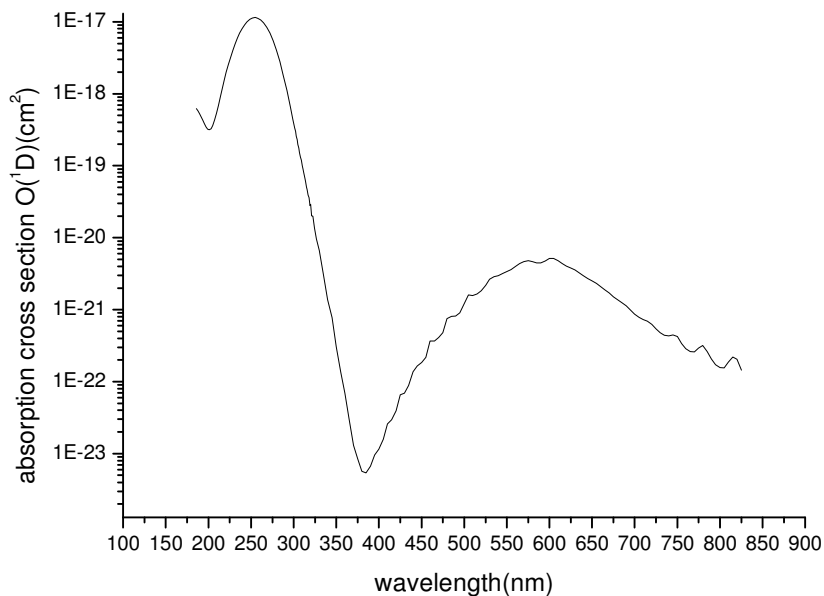
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.5.2: Εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από τη θερμοκρασία (Huggins bands)(J. Orphal, 2002)

- **Chappuis band: 370-790nm**

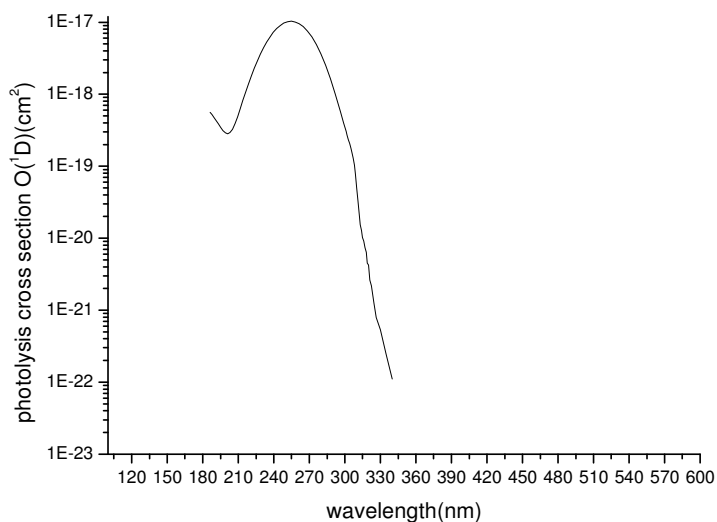
Τέλος, η Chappuis band περιλαμβάνει έντονη απορρόφηση στο ορατό και είναι περίπου χίλιες φορές ασθενέστερη από τη Hartley band.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.5.3: Εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από τη θερμοκρασία (Chappuis bands)(J. Orphal, 2002))



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.5.4: Εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης από το μήκος κύματος για θερμοκρασία 285K (JPL -2006)



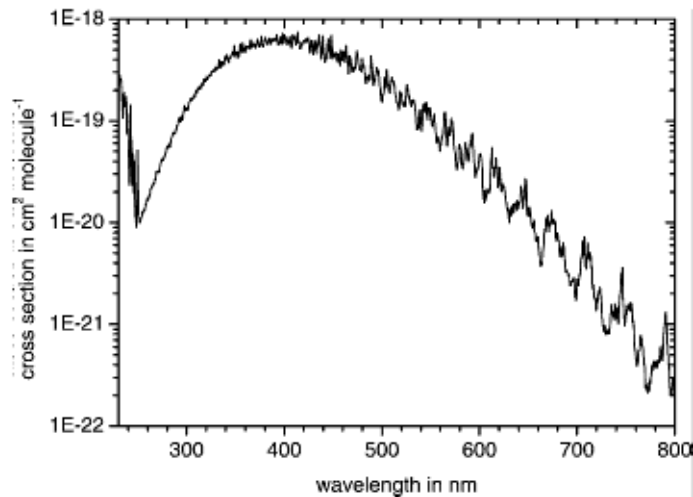
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.5.5: Εξάρτηση του γινομένου της ενεργού διατομής με την κβαντική απόδοση από το μήκος κύματος για θερμοκρασία 285K για το O<sub>3</sub> (JPL-2006)

Οι τιμές της ενεργούς διατομής του όζοντος που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στο JPL(2006) για θερμοκρασίες 218K, 293-298K όπως έχουν μελετηθεί από τους Malicet et al (1995), Molina and Molina (1986). Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στα παραπάνω διαγράμματα ενώ ο προσδιορισμός της ενεργού διατομής για ενδιάμεσες θερμοκρασίες γίνεται γραμμικά.

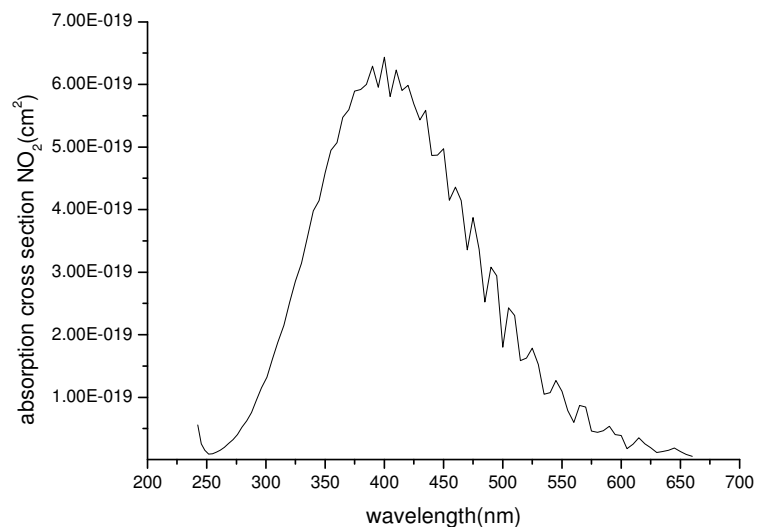
### 3.6 Ενεργός Διατομή Διοξειδίου του Αζώτου

Οι τιμές για την ενεργό διατομή του διοξειδίου του αζώτου προέρχονται από το JPL-2006 όπως μελετήθηκαν από τους Vandaele et al., (2002) για θερμοκρασίες 220K και 294K ενώ για οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία η σχέση ενεργού διατομής και θερμοκρασίας είναι γραμμική (J.Orphal et al, 2002)

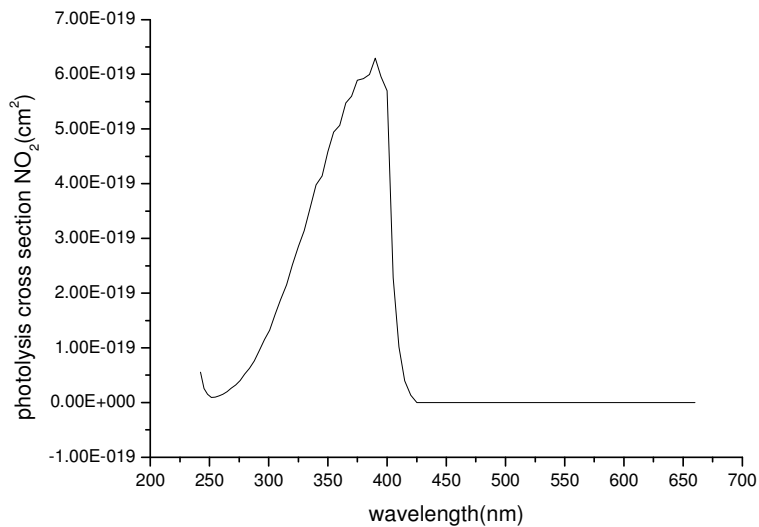
Τέλος, όπως παρατηρούμε στο παρακάτω διάγραμμα υπάρχει έντονη διαφοροποίηση σε χαμηλές θερμοκρασίες.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.6.1: Εξάρτηση της ενεργού διατομής από το μήκος κύματος σε θερμοκρασία δωματίου (J.Orphal, 2002).



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.6.2: Εξάρτηση της ενεργού διατομής με το μήκος κύματος για θερμοκρασία 285K (JPL – 2006)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.6.3: Εξάρτηση του γινομένου της ενεργού διατομής με την κβαντική απόδοση από το μήκος κύματος για θερμοκρασία 285K για το NO<sub>2</sub>(JPL-2006)

### 3.7 Ηλιακή Εισερχόμενη Ακτινοβολία

Ο Ήλιος είναι η βασική πηγή ενέργειας για τον πλανήτη μας. Η ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί τον σπουδαιότερο παράγοντα διαμόρφωσης του κλίματος της Γης, εξαιτίας της άνισης κατανομής της στην επιφάνεια αυτής. Συγκεκριμένα, η άνιση θέρμανση της Γης συντελεί στη δημιουργία των ανέμων και στην κυκλοφορία της ατμόσφαιρας. Επιπλέον, η ηλιακή ακτινοβολία είναι παρούσα σε όλες τις φυσικές και χημικές διεργασίες που συμβαίνουν στη φύση.

Η ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στο έδαφος γίνεται αισθητή με δύο μορφές, την άμεση και τη διάχυτη. Η πρώτη αναφέρεται στην ακτινοβολία η οποία φθάνει στο έδαφος απευθείας από τον Ήλιο, έχοντας χάσει ένα μέρος της αρχικής της έντασης κυρίως λόγω απορρόφησης και λιγότερο λόγω σκέδασης στα συστατικά της ατμόσφαιρας. Η διάχυτη συνιστώσα προέρχεται από πολλαπλή σκέδαση στα συστατικά της ατμόσφαιρας και αντιπροσωπεύει στην ουσία ένα μέρος της ηλιακής ενέργειας που αποσύρθηκε από την άμεση. Η διάχυτη συνιστώσα φθάνει στην επιφάνεια της Γης από διάφορες διευθύνσεις χωρίς να είναι συνδεδεμένη με κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης (Δρόσογλου, 2010)

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλιακή ακτινοβολία μέχρι να φθάσει στο έδαφος της Γης αναλύονται παρακάτω και είναι:



### **α) Οι μεταβολές στο ηλιακό φάσμα**

Η ακτινοβολία που φθάνει στο πάνω μέρος της ατμόσφαιρας εξαρτάται από την τροχιακή θέση της Γης και την ηλιακή δραστηριότητα. Οι μεταβολές στην τροχιά της Γης (γωνία εκλειπτικής, εκκεντρότητα, μετάπτωση του άξονα περιστροφής της Γης) συνεπάγονται σημαντικές μεταβολές στην ακτινοβολία στο πάνω μέρος της ατμόσφαιρας σε χρονική κλίμακα εκατοντάδων χιλιάδων ετών, συνεπώς, η ποσότητα της ηλιακής ενέργειας που φθάνει στην ατμόσφαιρα της Γης παραμένει ουσιαστικά σταθερή με τον χρόνο (ηλιακή σταθερά).

### **β) Τα νέφη**

Η επίδραση των νεφών στη διαμόρφωση της ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος είναι πολύ σημαντική, αλλά προσδιορίζεται δύσκολα εξαιτίας του τρισδιάστατου χαρακτήρα τους και της γρήγορης χρονικής μεταβολής τους. Τα σύννεφα γενικά εξασθενίζουν την ηλιακή ακτινοβολία, αλλά το πόσο αποτελεσματικά συμβαίνει αυτό εξαρτάται από το πάχος και τον τύπο των νεφών.

### **γ) Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα**

Τα αιωρήματα επηρεάζουν το ποσοστό της ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης είτε μέσω απορρόφησης είτε μέσω σκέδασης. Η σκέδαση αποσύρει φωτόνια από την άμεση ηλιακή ακτινοβολία και τα αναδιανέμει σε διάφορες κατευθύνσεις. Μέρος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας οδηγείται προς τα άνω, με αποτέλεσμα την τελική εξασθένιση της ακτινοβολίας που φθάνει στο έδαφος.

Ακόμα, η παρουσία των αιωρημάτων έχει σαν αποτέλεσμα η ακτινοβολία που καταλήγει στο έδαφος να έχει διαφορετική γεωμετρία, εφόσον αυξάνεται το ποσοστό των φωτονίων που φθάνουν στο έδαφος από διευθύνσεις διαφορετικές από ό,τι η διεύθυνση διάδοσης της άμεσης ηλιακής ακτινοβολίας.

Γενικά ο ρόλος των αερολυμάτων στη διαμόρφωση του ποσοστού της διάχυτης προς την άμεση ακτινοβολία είναι περίπλοκος και εξαρτάται από την γωνία πρόσπτωσης των ηλιακών ακτίνων, το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και από την ποσότητα, το είδος και το μέγεθος των αιωρημάτων.

### **δ) Το υψόμετρο**

Η σκέδαση είναι ο βασικότερος παράγοντας εξασθένισης για το υπεριώδες και το ορατό τμήμα του φάσματος και προέρχεται από όλα τα μόρια της ατμόσφαιρας. Η ακτινοβολία όμως, γίνεται ισχυρότερη όσο απομακρυνόμαστε κατακόρυφα από την επιφάνεια της θάλασσας, επειδή η ποσότητα των συστατικών της ατμόσφαιρας που την απορροφούν ή την σκεδάζουν ελαττώνεται με το ύψος. Επειδή όμως η πυκνότητα της ατμόσφαιρας αυξάνεται εκθετικά όσο πλησιάζουμε την επιφάνεια της Γης, η ροή της ηλιακής ακτινοβολίας αναμένεται να ελαττώνεται με μεγαλύτερους ρυθμούς.

### **ε) Η ανακλαστικότητα του εδάφους**

Ένα αντικείμενο ή ένα άτομο δέχεται ακτινοβολία απευθείας από τον Ήλιο, από τον ουρανό μέσω της διάχυτης ακτινοβολίας, αλλά και έμμεσα από την ανάκλαση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας από το έδαφος. Η ανακλώμενη ακτινοβολία διαδίδεται προς τα άνω και ένα μέρος της συναντά ατμοσφαιρικά συστατικά (μόρια ή σωματίδια) τα οποία είτε την απορροφούν, είτε τη σκεδάζουν προς τα πίσω με αποτέλεσμα το ποσοστό της ακτινοβολίας που δέχεται ο στόχος στο έδαφος να αυξάνεται.

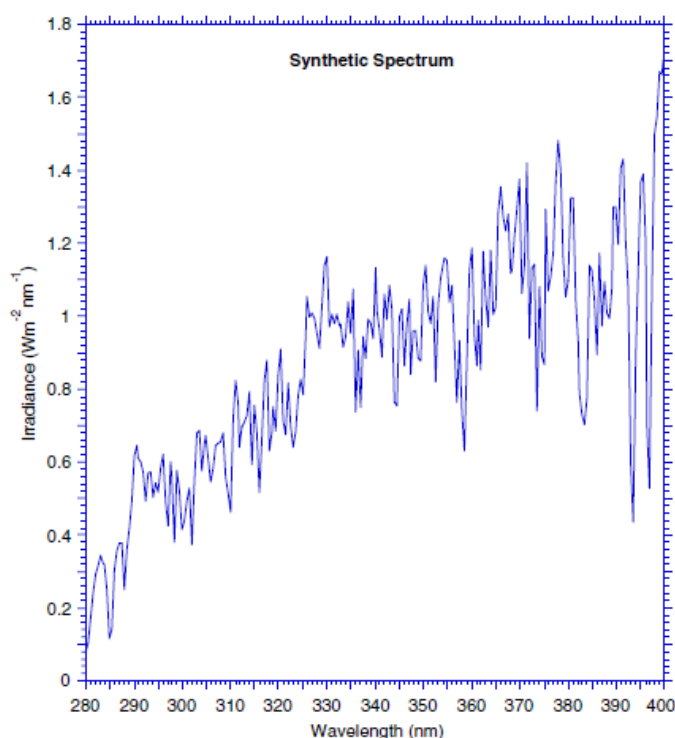
Το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας, άρα και της επανασκεδαζόμενης προς το έδαφος, εξαρτάται από το είδος της επιφάνειας του εδάφους και από τη φασματική

περιοχή που εξετάζουμε. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας από την ανακλαστικότητα ελέγχεται από τη διαδικασία της απορρόφησης και την εξαρτώμενη από το μήκος κύματος σκέδαση. Πιο συγκεκριμένα, η ανακλαστικότητα αυξάνεται με το μήκος κύματος.

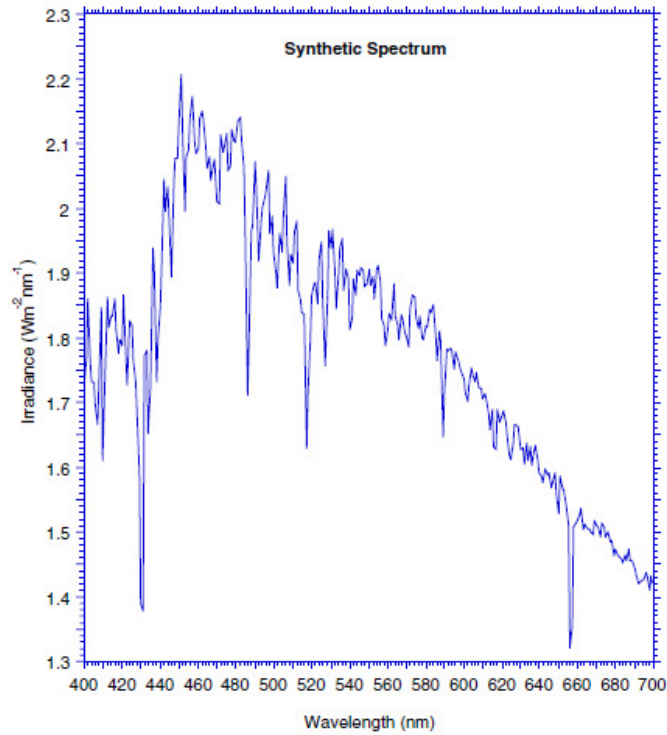
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τιμές για την ηλιακή ακτινοβολία οι οποίες υπολογίστηκαν γραμμικά με βάση το φάσμα Gueymard(2004) (ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.7.3)

Η προτεινόμενη τιμή για την ηλιακή σταθερά από το WMO(World Meteorological Organization) είναι  $1367\text{W/m}^2$  ενώ στην εργασία του Christian A. Gueymard χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα για την ολική ηλιακή ακτινοβολία από εννέα διαφορετικές πηγές και προέκυψε μια μέση τιμή για την ηλιακή σταθερά ίση με  $1366.1\text{W/m}^2$  αλλά και μία δευτεροβάθμια εξίσωση η οποία μπορεί να προβλέψει την ημερήσια τιμή της ηλιακής σταθεράς σε ποσοστό 0.1%.

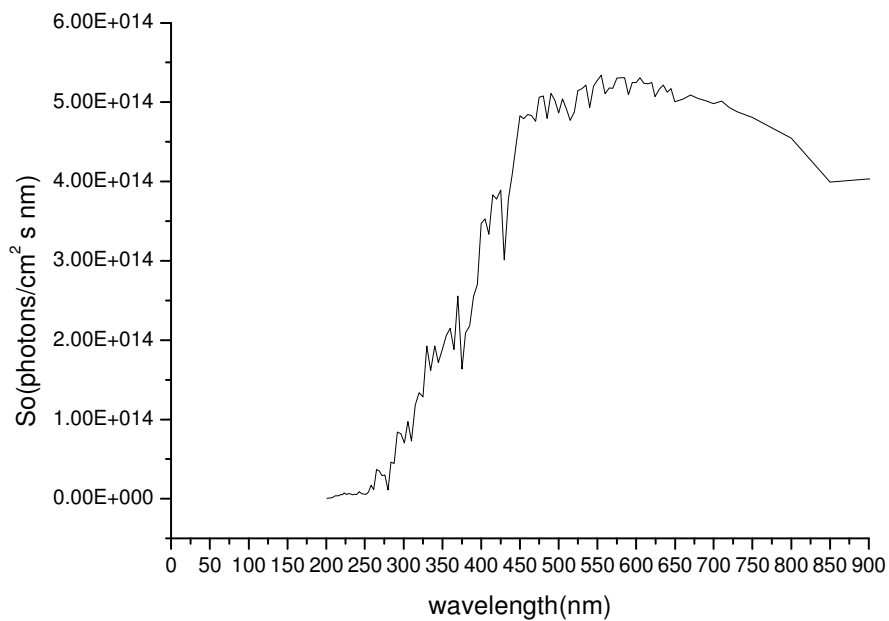
Το ηλιακό φάσμα χωρίστηκε σε εννέα διαφορετικές μπάντες από τις οποίες η μπάντα 3 (280-400nm) και η μπάντα 4 (400-700nm) οι οποίες ανήκουν στο εύρος κύματος που αφορά τη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα(ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.7.1,ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.7.2) έδωσαν τιμές  $103.76\text{W/m}^2$  και  $534.64\text{W/m}^2$  αντίστοιχα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.7.1: Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας για την μπάντα 3 (280-400nm)(Gueymard, 2004)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.7.2: Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας για την μπάντα 4 (400-700nm)(Gueymard,2004)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ3.7.3: Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας προσαρμοσμένο στα μήκη κύματος που καλύπτει το μοντέλο (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4)

### 3.8 Ζενίθια Γωνία Ηλίου

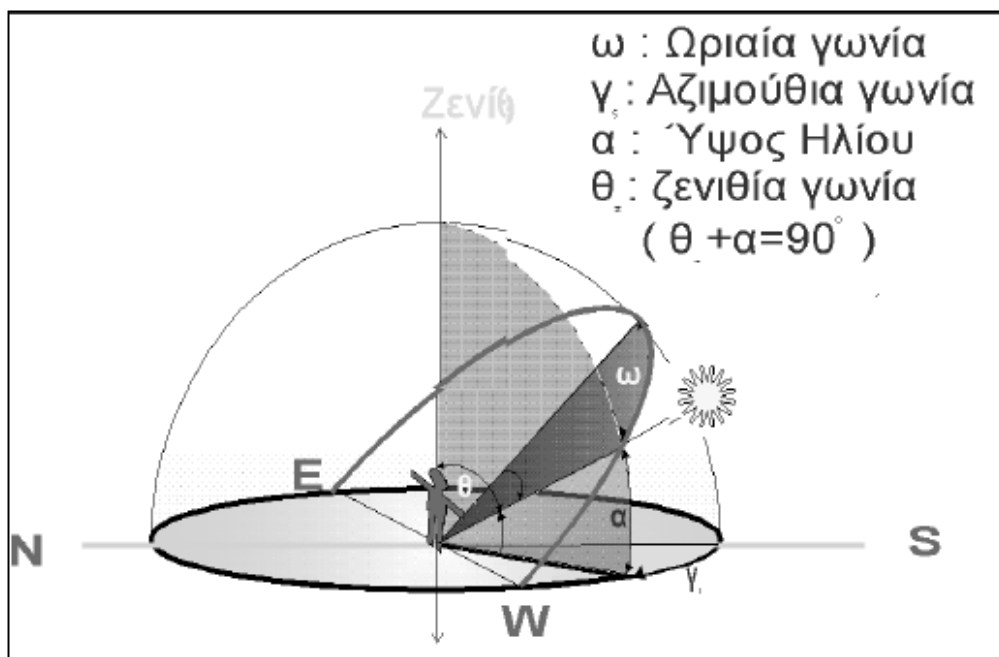
Η κλίση των ηλιακών ακτίνων εκφράζεται ποσοτικά από τη ζενίθια γωνία, δηλαδή τη γωνία που σχηματίζει η διεύθυνση των ακτίνων με την κατακόρυφο. Έστω ότι μια δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει κάθετα σε μία επιφάνεια, τότε η ισχύς κατανέμεται σε όλο το εμβαδόν της επιφάνειας που φωτίζεται και η πυκνότητα ροής είναι  $E_0$ . Όταν η ίδια δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια υπό κάποια γωνία, το φωτιζόμενο εμβαδόν είναι μεγαλύτερο, οπότε η ίδια ισχύς κατανέμεται τώρα σε μεγαλύτερο εμβαδόν και η πυκνότητα ροής της ακτινοβολίας  $E$  ελαττώνεται. Η ελάττωση αυτή είναι καθαρά θέμα γεωμετρίας και εκφράζεται από τη σχέση:

$$E = E_0 \cos \theta$$

Το φαινόμενο αυτό έχει εφαρμογή σε οποιαδήποτε δέσμη φωτονίων, κατ' επέκταση λοιπόν και στη διάχυτη ακτινοβολία, εφόσον θεωρήσουμε ότι μία ομάδα σκεδαζόμενων φωτονίων που προέρχονται από την ίδια κατεύθυνση αποτελούν μία δέσμη.

Σε μία ανέφελη ημέρα η ακτινοβολία είναι ισχυρότερη κατά τις μεσημεριανές από ό,τι κατά τις πρωινές ή απογευματινές ώρες. Όσο πιο ψηλά βρίσκεται ο Ήλιος στον ουρανό, τόσο πιο έντονη είναι η ακτινοβολία (μικρότερη κλίση των ηλιακών ακτίνων). Για αυτό το λόγο το καλοκαίρι έχουμε εντονότερη ακτινοβολία από ό,τι το χειμώνα και το μεσημέρι εντονότερη από ό,τι το πρωί ή το απόγευμα.

Παράλληλα όμως, όταν η κλίση των ηλιακών ακτίνων αυξάνεται, τότε η διαδρομή που διανύει ένα φωτόνιο μέσα σε ένα ατμοσφαιρικό στρώμα επιμηκύνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνει η πιθανότητα να συναντήσει κάποιο ατμοσφαιρικό συστατικό και να αλληλεπιδράσει μαζί του. Συνεπώς, αναμένουμε μεγαλύτερη εξασθένιση μιας δέσμης φωτονίων όταν η ζενίθια γωνία είναι μεγαλύτερη.



Εικόνα 3.7.1: Αναπαράσταση γωνιών σε σχέση με τη θέση του Ηλίου.

ύψος  $\alpha$ : γωνία που δείχνει το ύψος του Ήλιου από τον ορίζοντα

αζιμούθια γωνία  $\gamma_{\gamma}$ : μετράται πάνω στο επίπεδο του παρατηρητή και η μια της πλευρά είναι ο άξονας Βορρά – Νότου (NS)

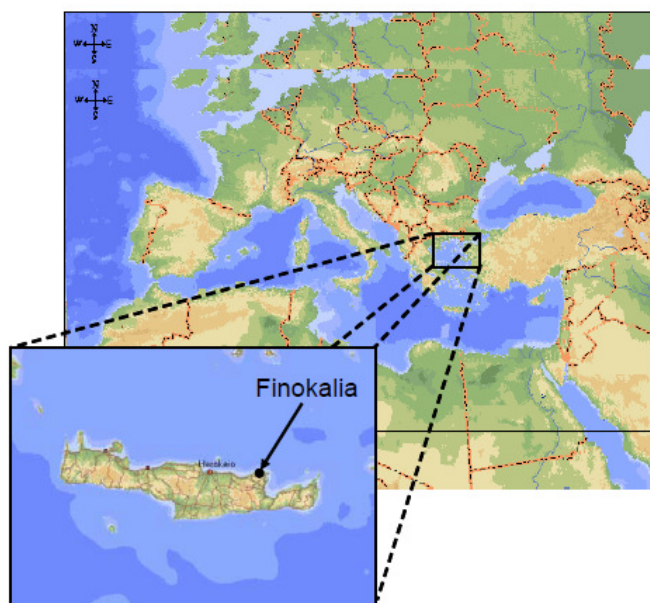
Στην παρούσα εργασία ορίσαμε ως  $\mu = \cos\theta$ , δηλαδή το συνημίτονο της ζενιθίας γωνίας και είχαμε μετρήσεις για συγκεκριμένη ώρα της ημέρας μέσω του οργάνου MODIS (ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΥΘΜΟΥ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

#### 4.1 Ο Σταθμός της Φινοκαλιάς

Ο σταθμός της Φινοκαλιάς βρίσκεται στη βόρεια ακτή της Κρήτης σε υψόμετρο 150m και γεωγραφικές συντεταγμένες  $35^{\circ} 20' N$ ,  $25^{\circ} 40' E$ . Η περιοχή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη καλά διαχωριζόμενων εποχών πράγμα που διευκολύνει στην κατανόηση των εποχικών διακυμάνσεων οποιοδήποτε μετρήσεων και λόγω της θέσης του σταθμού οι μετρήσεις που λαμβάνονται παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς καλύπτουν συμβάντα που αφορούν την Ανατολική Μεσόγειο.

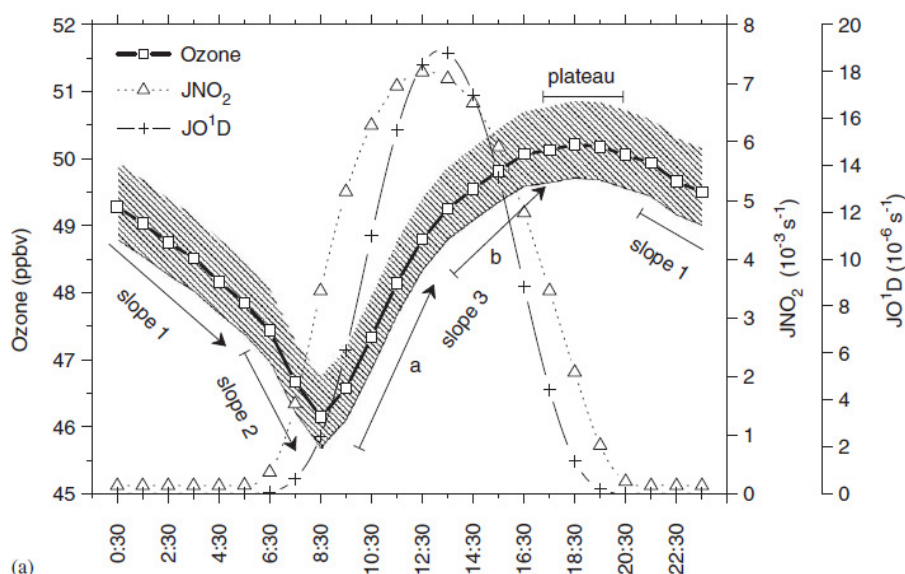


ΕΙΚΟΝΑ 4.1: Τοποθεσία Φινοκαλιάς



ΕΙΚΟΝΑ 4.2: Ο σταθμός της Φινοκαλιάς

## 4.2 Μετρήσεις στο σταθμό της Φινοκαλιάς (1997-2004)

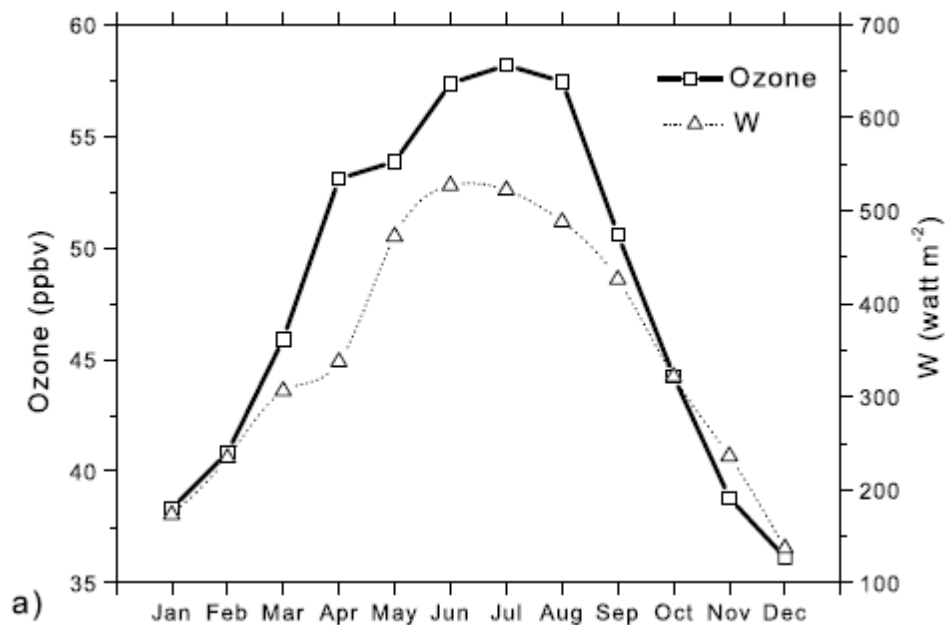


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2.2: Μέση ημερήσια διακύμανση του όζοντος και των ρυθμών φωτοδιάσπασης του  $O_3$  και  $NO_2$  στο σταθμό της Φινοκαλιάς για τη χρονική περίοδο 1997-2004 (Gerasopoulos et al, December 2005).

Η ημερήσια διακύμανση των ρυθμών φωτοδιάσπασης του  $O_3$  και  $NO_2$  αντανακλά την αλλαγή στη διάρκεια των ωρών φωτός.

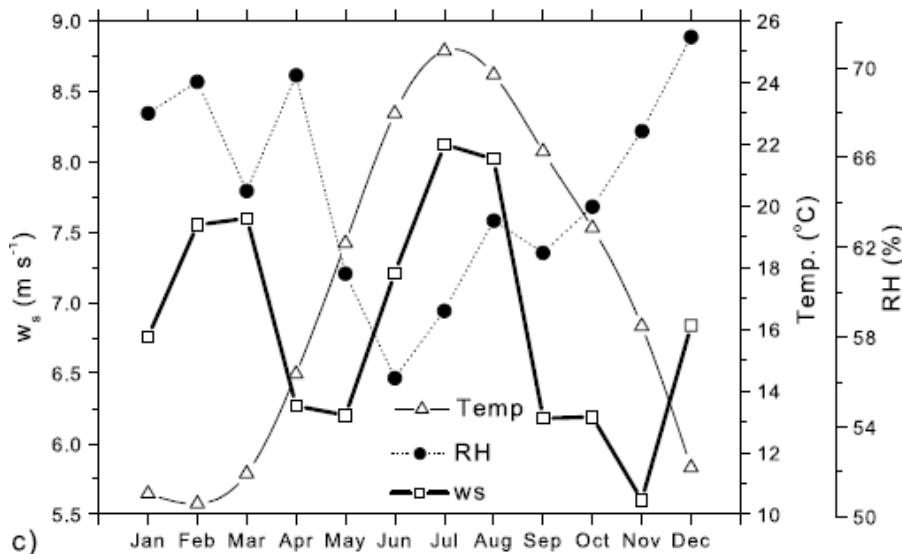
Το  $JNO_2$  αρχίζει να ανεβαίνει στις 6.30 την άνοιξη και το καλοκαίρι και στις 7.30 το χειμώνα και το φθινόπωρο. Αντίθετα το  $JO^1D$  το οποίο απαιτεί μικρότερα μήκη κύματος για τη φωτοδιάσπαση του ακολουθεί μία ώρα μετά.

Η ελάχιστη ημερήσια τιμή για το όζον είναι  $46 \pm 11$  ppbv ενώ η αντίστοιχη μέγιστη είναι  $50 \pm 12$  ppbv και βλέπουμε ότι η πρώτη κορυφή ξεκινάει το βράδυ και μέχρι τις 06:30 το πρωί εμφανίζεται η πρώτη πτώση στη συγκέντρωση του όζοντος η οποία οφείλεται πιθανότητα σε εναπόθεση κατά τη διάρκεια της νύχτας. Εν συνεχεία βλέπουμε τη δεύτερη κορυφή όπου έχει αρχίσει η παραγωγή του  $NO$  και το  $O_3$  παρουσιάζει ακόμα πιο απότομη πτώση λόγω των χημικών αντιδράσεων που έχουν ξεκινήσει ενώ αντίθετα στην τρίτη κορυφή έχει αρχίσει η παραγωγή του όζοντος και φθάνει στο μέγιστο στις 13:00 το μεσημέρι.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2.3: Ετήσιοι κύκλοι του όζοντος καθώς και της ηλιακής ακτινοβολίας (μέση μηνιαία διακύμανση για 7 χρόνια μετρήσεων, Φινοκαλιά) (Gerasopoulos et al, August 2005)

Παρατηρούμε το μέγιστο του όζοντος το καλοκαίρι (Ιούλιος) και το ελάχιστο το χειμώνα (Δεκέμβριος) τα οποία βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές της ηλιακής ακτινοβολίας πράγμα που επιβεβαιώνει ότι οι καλοκαιρινές συνθήκες που επικρατούν στη Νότια Ελλάδα ενισχύουν τη φωτοχημική δραστηριότητα ωστόσο όπως βλέπουμε και στο παρακάτω διάγραμμα οι νοτιοανατολικοί άνεμοι που επικρατούν στην περιοχή καθώς και το μέγιστο που παρουσιάζει η ταχύτητα των ανέμων το καλοκαίρι δείχνουν ότι υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος μεταφέρονται από τη νοτιοανατολική Ευρώπη.

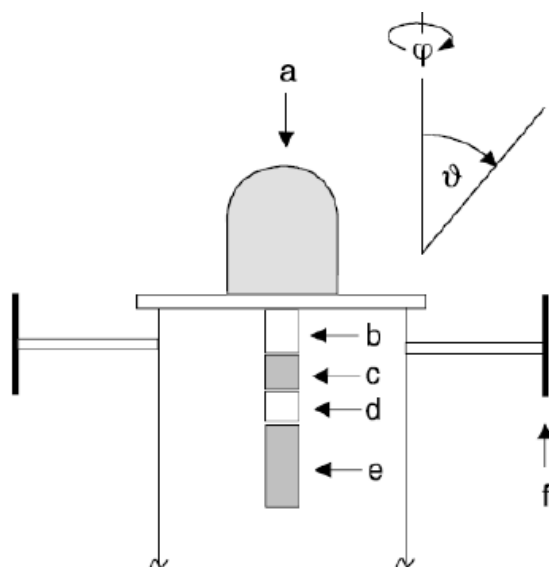


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2.4: Ετήσιοι κύκλοι μετεωρολογικών παραμέτρων (ws: ταχύτητα ανέμου, T: θερμοκρασία, RH: υγρασία) (Gerasopoulos et al, August 2005)



### 4.3 Όργανο Μέτρησης του Ρυθμού Φωτοδιάσπασης του Όζοντος

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του όζοντος ( $JO^1D$ ) μετράται με ραδιόμετρα φίλτρου (filter radiometer-FR). Τα ραδιόμετρα με φίλτρο συλλέγουν την προς τα κάτω ακτινική ροή σε ύψος περίπου 5m πάνω από το έδαφος. Χρησιμοποιούν δεδομένους συνδυασμούς οπτικών φίλτρων και ηλεκτρικών φωτοανιχνευτών για να μετρήσουν την φασματική ακτινοβολία που ευθύνεται για τη δημιουργία του  $O^1D$  από τη φωτοδιάσπαση του όζοντος. Το σήμα μετατρέπεται σε  $JO^1D$  με διαδικασίες βαθμονόμησης συνδυασμένες με υπολογισμούς που λαμβάνουν από την ενεργό διατομή του όζοντος και την κβαντική απόδοση της αντίδρασης φωτοδιάσπασης. Τέλος το ραδιόμετρο τύπου FR επιτρέπει μόνο μήκη κύματος  $\lambda > 300\text{nm}$  να φθάνουν στον ανιχνευτή αφού η υπό μελέτη ένωση ( $O_3$ ) φωτοδιασπάται σε αυτό το εύρος ακτινοβολίας.



ΕΙΚΟΝΑ 4.3.1: Κάθετη όψη ραδιομέτρου φίλτρου

α) αμμοβολημένος θόλος από quartz (διαχυτής φωτός), b) οδηγός φωτός από quartz, c) διοπτήρας σκόπευσης, d) φίλτρο επέμβασης, e) φωτοπολλαπλασιαστής, f) δακτύλιος σκιάς (χρήση  $2\pi$  sr)

#### 4.4 Όργανο Μέτρησης Ρυθμού Φωτοδιάσπασης του Διοξειδίου του Αζώτου

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου μετράται με ραδιόμετρο τύπου METCON. Η οπτική πύλη του μετρητή ακτινοβολίας αποτελείται από διάχυτους διαβιαστές χαλαζία και έχει σχεδόν ομοιόμορφη γωνιακή αντίδραση στην ακτινοβολία του άνω ημισφαιρίου ( $2\pi$  sr).

Η ακτινοβολία που συλλέγεται, φιλτράρεται οπτικά από γυάλινο φίλτρο quartz ώστε μόνο μήκη κύματος μεταξύ 310nm – 420nm να περνάνε τον ανιχνευτή.

Ο ανιχνευτής είναι φωτοδίοδος κενού με φωτοκάθοδο Cs-Sb. Ένας ενισχυτής ρεύματος – τάσης μετατρέπει το φωτορεύμα σε σήμα τάσης. Το σήμα από το φίλτρο μετρητή ακτινοβολίας εξαρτάται από τη φασματική ακτινική ροή μεταξύ 310nm και 420nm που είναι σχεδόν ανάλογη με τα μήκη κύματος στα οποία παρατηρείται φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου.

Η εργοστασιακή βαθμονόμηση γίνεται με χημικό ακτινόμετρο μετρώντας άμεσα το ρυθμό φωτόλυσης του NO<sub>2</sub> σε κλειστό δοχείο χαλαζία.

#### 4.5 Περιγραφή Μοντέλου

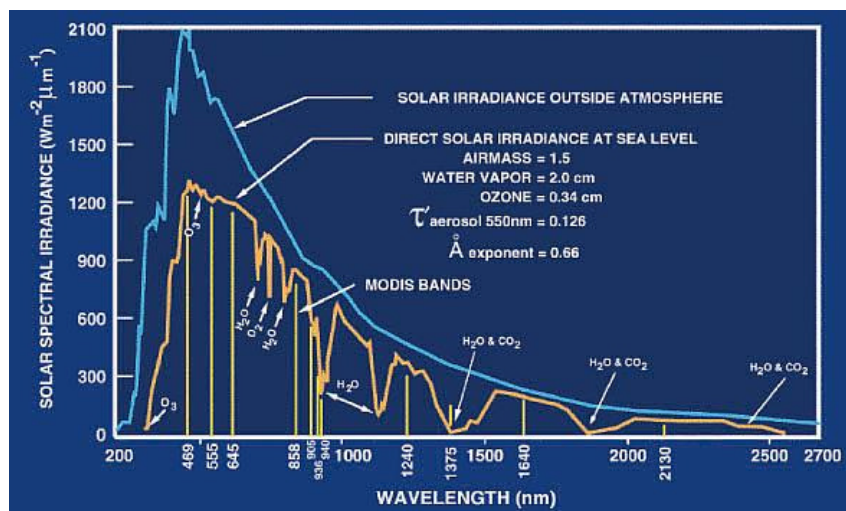
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις για τον συντελεστή ενίσχυσης φωτόλυσης (enhancement factor f) οι οποίες υπολογίστηκαν από κλιματικό μοντέλο το οποίο πρωταρχικά σχεδιάστηκε από τους Vardavas and Carver (1984) και εν συνεχεία εξελισσόμενο από τους Vardavas and Koutoulaki (1995), Hatzianastassiou and Vardavas (1999,2001) το οποίο υπολογίζει το πακέτο ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη και την άμεση επίδραση σε αυτό από τα αερολύματα σε παγκόσμια κλίμακα.

Βάσει ενός οργάνου, το MODIS (Moderate – Resolution Imaging Spectroradiometer), το οποίο είναι προσαρμοσμένο σε δύο δορυφόρους, τον Terra και τον Aqua, το μοντέλο χρησιμοποιεί δεδομένα που επηρεάζουν την εισερχόμενη ακτινοβολία και υπολογίζει την τελική τιμή.

##### **MODIS (Moderate - Resolution Imaging Spectroradiometer)**

Το όργανο αυτό αποθηκεύει δεδομένα σε 36 φασματικές μπάντες από 0.4μm έως 14.4μm με διαφορετικές χωρικές αναλύσεις (2 μπάντες στα 250m, 5 μπάντες στα 500 m και 29 μπάντες στο 1 km). Επίσης φωτογραφίζει τη Γη κάθε μία ή δύο ημέρες.

Έχει σχεδιαστεί για να παρέχει μετρήσεις για τη κάλυψη της Γης από τα νέφη, το πακέτο της ακτινοβολίας που δέχεται και τις διαδικασίες που συμβαίνουν σε ωκεανούς, στην ξηρά και στην χαμηλή ατμόσφαιρα.



ΕΙΚΟΝΑ 4.5: Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας όπως καταγράφεται από το MODIS.

**Terra satellite:** Δορυφόρος που εκτοξεύτηκε το Δεκέμβριο του 1999 σε τροχιά γύρω από τη Γη ο οποίος φέρει πάνω του όργανα όπως το MODIS για να παρακολουθεί τις περιβαλλοντικές διαφοροποιήσεις στο κλιματικό σύστημα της Γης. Ο δορυφόρος αυτός όσον αφορά την παρούσα εργασία περνάει πάνω από το σταθμό της Φινοκαλιάς μεταξύ 10.25-11.50 τοπική ώρα.

**Aqua satellite:** Δορυφόρος ο οποίος εκτοξεύτηκε τον Μάιο του 2002 ο οποίος βρίσκεται και αυτός σε τροχιά γύρω από τη Γη και παρακολουθεί την κατακρήμνιση, την εξάτμιση και τον κύκλο του νερού με όργανα – ανιχνευτές που είναι προσαρμοσμένα πάνω του όπως είναι και εδώ το MODIS. Η τοπική ώρα διέλευσης για το συγκεκριμένο δορυφόρο είναι μεταξύ 12.45-14.10.

**Μοντέλο ακτινοβολίας:** Η εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία στην κορυφή της ατμόσφαιρας υπολογίζεται με βάση το προφίλ Gueymard (2004) χρησιμοποιώντας την ηλιακή σταθερά  $S_0=1367\text{W/m}^2$  η οποία έχει διορθωθεί σύμφωνα με την ελλειπτική τροχιά της Γης.

Οι υπολογισμοί έγιναν χωριστά για 118 μήκη κύματος από 0.2 – 1.0μm και για δέκα φασματικές μπάντες από 1.0 – 10μm.

Για κάθε μήκος κύματος και φασματική μπάντα ένα σύνολο εξισώσεων από μονοχρωματικά κύματα ακτινοβολίας επιλύονται για ατμόσφαιρα που υφίσταται απορροφήσεις και πολλαπλές σκεδάσεις χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσέγγισης Delta – Eddington η οποία βασίζεται στη συνάρτηση φάσης των Henyey – Greenstein (Joseph et al,1976) που είναι προέκταση της μεθόδου Eddington όπως παρουσιάστηκε πρώτα από τους Shettle and Weinmann (1970).

Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του φυσικές παραμέτρους και διαδικασίες οι οποίες επηρεάζουν άμεσα την μεταφορά της ηλιακής ακτινοβολίας όπως είναι η απορρόφηση από το όζον στο υπέρυθρο για μήκη κύματος 0.2 – 0.35μm (Hartley,Huggins bands) καθώς και για μήκη κύματος 0.45 – 0.8μm (Chappuis bands), απορρόφηση στο κοντινό υπέρυθρο από τους υδρατμούς ( $\text{H}_2\text{O}$ ), το μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ) και το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Τέλος λαμβάνει υπόψη σκεδάσεις από

τα σύννεφα και τα αερολύματα, τη σκέδαση Rayleigh καθώς και την ανάκλαση από την επιφάνεια.

Το MODIS λοιπόν το οποίο βρίσκεται πάνω στους δορυφόρους που προαναφέρθηκαν δίνει μετρήσεις σε καθημερινή βάση σε ανάλυση 10x10km (γεωγραφικό πλάτος x γεωγραφικό μήκος) για το ποσοστό νεφοκάλυψης, το οπτικό βάθος για ανάκλαση και απορρόφηση από τα σύννεφα και την πίεση στην κορυφή τους. Ακόμα παρέχει τις τιμές για τη θερμοκρασία, την υγρασία, το οπτικό βάθος και τον παράγοντα ασυμμετρίας των αερολυμάτων, ατμοσφαιρικές ιδιότητες απαραίτητες για την μελέτη της σκεδαζόμενης και αποροφούμενης ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα. Όλα τα παραπάνω μαζί με το φυσικό πάχος των συννέφων που παρέχεται από τη βιβλιογραφία αλλά και τον συντελεστή σκέδασης των αερολυμάτων που παρέχεται από το σταθμό Forth-Crete Aeronet αποτελούν τιμές που χρειάζεται το μοντέλο (input) για να υπολογίσει την ακτινοβολία που φθάνει στην επιφάνεια της Γης, το κομμάτι της που απορροφάται από το έδαφος, αυτήν που απορροφάται μέσα στην ατμόσφαιρα αλλά και την ανακλώμενη από την κορυφή της ατμόσφαιρας, με και χωρίς αερολύματα (output). Στην παρούσα εργασία τα αερολύματα λαμβάνονται υπόψη στο κατώτερο επίπεδο από αυτά στα οποία χωρίζει την ατμόσφαιρα το μοντέλο. (Benas et al., 2011).

Cloud Properties	Atmospheric Properties	Surface Properties
Cloud amount	Temperature	Pressure
Cloud scattering optical depth	Specific humidity	Temperature
Cloud absorption optical depth	Atmospheric gases	Albedo
Cloud-top pressure	Aerosol optical depth	
Cloud physical thickness	Aerosol asymmetry parameter	
Cloud phase	Aerosol single scattering albedo	

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.1: Δεδομένα που εισάγονται στο μοντέλο.(input)

	<b>DRE (<math>W m^{-2}</math>)</b>
<i>Surface</i>	-26±16
<i>Surface Absorption</i>	-21±13
<i>Atmospheric Absorption</i>	15±10
<i>TOA</i>	-6±5

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5.2: Τιμές που υπολογίζει το μοντέλο παρουσία αερολυμάτων (output)  
DRE: Direct Radiative Effect (HCMR, 2000-2010)

Το μοντέλο υπολογίζει την άμεση επίδραση των αερολυμάτων στην ακτινοβολία μέσω του τύπου :  $\Delta F = F_{\text{aer}} - F_{\text{without aer}}$

Εάν  $\Delta F < 0$  τότε η ακτινοβολία που φθάνει στη επιφάνεια είναι κατά  $26 \text{ W/m}^2$  μικρότερη από ότι θα έφθανε απουσία αερολυμάτων. Το ίδιο ισχύει και για την απορρόφηση από την επιφάνεια η οποία είναι και αυτή μικρότερη κατά  $21 \text{ W/m}^2$ .

Αντίθετα εάν  $\Delta F > 0$  έχουμε αύξηση της ακτινοβολίας που απορροφάται από την ατμόσφαιρα κατά  $15 \text{ W/m}^2$ . Τα αποτελέσματα προέκυψαν από τιμές που έδινε το MODIS προσαρμοσμένο σε Aqua και Terra πάνω από το σταθμό HMCR στην Κρήτη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:

### ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ/ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

#### 5.1 Ορισμός

Αερόλυμα ονομάζεται ένα εναιώρημα στερεών ή υγρών σωματιδίων στον αέρα. Πρόκειται για σωματίδια στερεά ή υγρά με διάμετρο μεταξύ 0.02μm και 100μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM: Particulate Matter) απαντώνται τόσο στην τροπόσφαιρα (10-12km) όσο και στη στρατόσφαιρα (12-40km), οι πηγές και τα χαρακτηριστικά τους όμως διαφέρουν αρκετά. Τα αιωρούμενα σωματίδια στην τροπόσφαιρα παρουσιάζουν μια μεγαλύτερη διακύμανση αναφορικά με τη χωρική και την χρονική τους κατανομή, αλλά και όσον αφορά τη χημική τους σύσταση και έχουν άμεση και έμμεση επίδραση στην ατμόσφαιρα. Έχουν μεγάλη σημασία γιατί αποτελούν πυρήνες συγκέντρωσης των υδρατμών (συμπύκνωση) για το σχηματισμό υγρού νερού και κρυστάλλων πάγου. Συμμετέχουν σε διάφορες χημικές διεργασίες, καθορίζουν το βαθμό θόλωσης της ατμόσφαιρας και το βαθμό ρύπανσης της ιδιαίτερα από τα διάφορα καυσαέρια, καπνό, ορυκτή σκόνη κλπ.

Η συγκέντρωση των αιωρημάτων κατά μέσο όρο κυμαίνεται:

$>10^3 \text{ cm}^{-3}$  πάνω από ωκεανούς

$>10^4 \text{ cm}^{-3}$  πάνω από υπαίθριες περιοχές

$>10^5 \text{ cm}^{-3}$  πάνω από βιομηχανικές πόλεις

Οι παρατηρήσεις αυτές μαζί με την παρατήρηση ότι η συγκέντρωση των αιωρημάτων ελαττώνεται με το ύψος, δείχνουν ότι κοντά στο έδαφος βρίσκονται οι σημαντικότερες πηγές αιωρημάτων, ειδικότερα σε βιομηχανικές περιοχές όπου έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα.

#### 5.2 Προέλευση

\*Από διεργασίες διαχείρισης υλικών, όπως η θραύση, η τριβή ορυκτών μεταλλευμάτων, η φόρτωση ξηρών υλικών χωρίς συσκευασία οι οποίες δημιουργούν λεπτόκοκκο σκόνη.

\*Από διεργασίες καύσης, οι οποίες εκπέμπουν άκαυστη τέφρα ή ατελώς καμένη αιθάλη.

\*Από αντιδράσεις μετατροπής αερίων στην ατμόσφαιρα ανάμεσα σε συγκεκριμένους αέριους ρύπους, οι οποίοι έχουν βρεθεί στην ατμόσφαιρα.

\*Από φυσικές πηγές όπως τα ηφαίστεια, οι φωτιές στα δάση, οι ανεμοθύελλες, η γύρη των φυτών, τα σταγονίδια των ωκεανών κλπ.

#### 5.3 Κατηγορίες

Ανάλογα με την πηγή προέλευσης τα αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή ή δευτερογενή. Τα πρωτογενή είναι αυτά που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, ενώ τα δευτερογενή δημιουργούνται από φυσικές ή χημικές διεργασίες στην ατμόσφαιρα.

Ανάλογα με τις διαστάσεις τους τα αιωρούμενα σωματίδια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: α)τα coarse (χονδρά) σωματίδια( $d>2.5\mu\text{m}$ )

β)τα fine (λεπτά, ψιλά) σωματίδια( $d<2.5\mu\text{m}$ )

Τα λεπτά σωματίδια χωρίζονται με της σειρά τους σε δύο υποκατηγορίες:

- i)τα σωματίδια στην περιοχή συσσώρευσης ( $0.1 < d < 1 \mu\text{m}$ )
- ii)τους πυρήνες Aitken( $d < 0.1 \mu\text{m}$ )

Τα χονδρά σωματίδια προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες. Λόγω μεγέθους καθιζάνουν (κυρίως) ή ξεπλένονται από τη βροχή. Χημικά η σύστασή τους αντανακλά την πηγή προέλευσης,(στην πλειοψηφία τους έχουν βιογενή προέλευση).

Αντίθετα τα σωματίδια στη τάξη συσσώρευσης προκύπτουν από συμπύκνωση ατμών με χαμηλή τάση ατμών ή από συσσωμάτωση των σωματιδίων Aitken μεταξύ τους ή με σωματίδια στην τάξη συσσώρευσης. Τα σωματίδια στη περιοχή συσσωμάτωσης αποτελούν το 5% του αριθμού των σωματιδίων αλλά περίπου το 50% της μάζας.

Ειδικότερα για τα σωματίδια της τάξης του Aitken ( $D \leq 0.08 \mu\text{m}$ ) τα οποία προέρχονται από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο και από καύσεις όπου ζεστοί υπερσυμπυκνωμένοι ατμοί συμπυκνώνονται αποτελούν το 95% ή και περισσότερο του συνολικού αριθμού σωματιδίων αλλά μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας (Κανακίδου, 2008).

#### 5.4 Σχήμα/Συγκεντρώσεις Αιωρούμενων Σωματιδίων

Το σχήμα των σωματιδίων διαφέρει ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν: τα υγρά σωματίδια θεωρείται ότι έχουν σφαιρικό σχήμα, ενώ τα σωματίδια σε στερεά κατάσταση θεωρείται ότι έχουν ακανόνιστο σχήμα ή σχήμα κρυστάλλων. Το μέγεθος της επίδρασης των αιωρούμενων σωματιδίων στην υπεριώδη ακτινοβολία εξαρτάται σημαντικά από τον αριθμό τους, καθώς και από τις φυσικές και τις χημικές τους ιδιότητες (Γκαρανέ, 2007).

Τύπος	Μέγεθος	Αριθμός
Αέριο μόριο	$\sim 10^{-4} \mu\text{m}$	$< 3 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$
Αιωρούμενο σωματίδιο, Aitken	$< 0.1 \mu\text{m}$	$\sim 10^4 \text{cm}^{-3}$
Μεγάλο αιωρούμενο σωματίδιο	$0.1 - 1 \mu\text{m}$	$\sim 10^2 \text{cm}^{-3}$
Γιγαντιαίο αιωρούμενο σωματίδιο	$> 1 \mu\text{m}$	$\sim 10^{-1} \text{cm}^{-3}$
Σταγονίδιο νέφους	$5 - 50 \mu\text{m}$	$10^2 - 10^3 \text{cm}^{-3}$
Σταγονίδιο βροχής	$\sim 100 \mu\text{m}$	$\sim 10^3 \text{cm}^{-3}$
Παγοκρύσταλλος	$10 - 100 \mu\text{m}$	$10^3 - 10^5 \text{cm}^{-3}$

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4:Οι διάφοροι τύποι αιωρημάτων με τις αντιπροσωπευτικές διαστάσεις και τις αριθμητικές τους συγκεντρώσεις.

## 5.5 Επίδραση των Αιωρημάτων στη Διάδοση της Ηλιακής Ακτινοβολίας

Η παρουσία των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, τα οποία είτε απορροφούν είτε σκεδάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία επηρεάζει άμεσα την διάδοση της ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της γης άρα και το ποσοστό που τελικά προσπίπτει στην επιφάνεια της.

Η παρουσία λοιπόν των αιωρούμενων σωματιδίων επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στην τροποσφαιρική και την στρατοσφαιρική φωτοχημεία, στην βιόσφαιρα, καθώς και στην καταγραφή της υπεριώδους ακτινοβολίας στο έδαφος. Η ιδιαίτερα μεγάλη μεταβλητότητα των ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με την χωρική και την χρονική τους κατανομή, που είναι αποτέλεσμα είτε φυσικών είτε ανθρωπογενών δραστηριοτήτων έχει ως αποτέλεσμα την ιδιαίτερα δύσκολη ποσοτικοποίηση των επιδράσεων τους.

Τα αερολύματα επηρεάζουν άμεσα και έμμεσα το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης.

*Άμεσος τρόπος επίδρασης (direct radiative forcing):* Αυξάνουν την ανάκλαση της ηλιακής ακτινοβολίας πίσω στο διάστημα αλλά ταυτόχρονα απορροφούν μέρος της (κυρίως αερολύματα που περιέχουν άνθρακα) με αποτέλεσμα να φθάνει μικρότερο ποσοστό στην επιφάνεια οπότε το αποτέλεσμα είναι φαινομενική ψύξη που κυμαίνεται από  $-0.5$  έως  $-2.5 \text{ W/m}^2$ .

*Έμμεσος τρόπος επίδρασης (indirect radiative forcing):* Η αύξηση των αερολυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των σταγόνων οπότε θα έχουμε και αύξηση της ανάκλασης της ακτινοβολίας πίσω στο διάστημα από τα σύννεφα.

Ακόμα αν η υγρασία στο εσωτερικό ενός σύννεφου που έχει συσταλεί δεν αλλάξει από την αύξηση των αερολυμάτων τότε η ακτίνα των σταγόνων θα μειωθεί λόγω της αύξησης του αριθμού συγκέντρωσης με αποτέλεσμα να μειωθεί η ικανότητα κατακρήμνισης άρα και αύξηση του χρόνου ζωής των σύννεφων άρα αύξηση και στον αριθμό τους και τελικά αύξηση της ανάκλασης πίσω στο διάστημα (V.Ramanathan et al., 2001).

Οι τρόποι με τους οποίους τα αιωρούμενα σωματίδια επιδρούν στην ακτινοβολία είναι κυρίως μέσω σκέδασης και σε μικρότερο ποσοστό μέσω απορρόφησης. Η σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή της γεωμετρίας των φωτονίων που φθάνουν τελικά στην επιφάνεια της γης, εφόσον αυξάνεται το ποσοστό των φωτονίων που προέρχεται από διευθύνσεις διαφορετικές από τη διεύθυνση διάδοσης της άμεσης ακτινοβολίας. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μήκος κύματος των φωτονίων τόσο πιο πολύ σκεδάζονται αυτά από τα αιωρούμενα σωματίδια (Bais et al., 2005).

Το μέτρο επίδρασης των αιωρημάτων στην υπεριώδη ακτινοβολία εξαρτάται από το οπτικό βάθος των σωματιδίων και από τη μέση τιμή της ανακλαστικότητας μεμονωμένης σκέδασης:

### **Οπτικό βάθος (aerosol optical depth, AOD)**

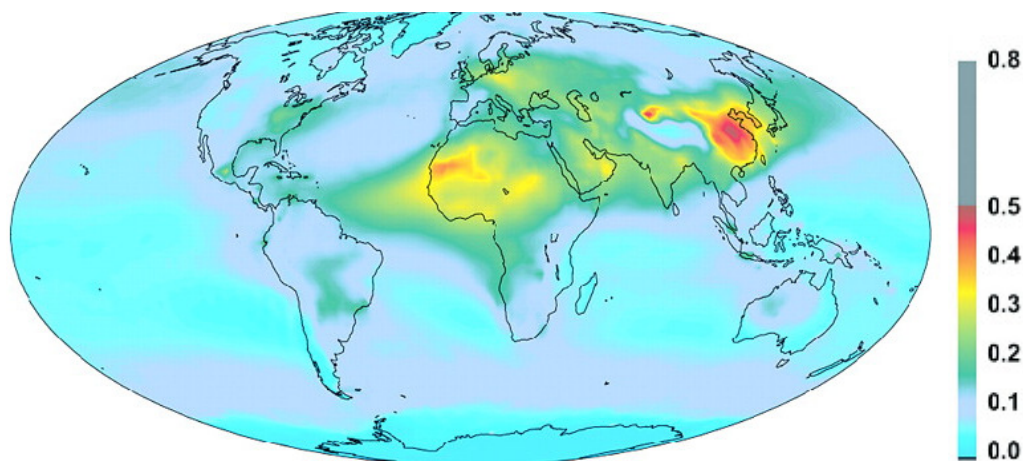
Όταν ένα φωτόνιο απορροφάται, απομακρύνεται από το πεδίο ακτινοβολίας σύμφωνα με το νόμο Beer – Lambert: Αν θεωρήσουμε μια μονοχρωματική παράλληλη δέσμη φωτός που προσπίπτει με ζενίθια γωνία  $\theta$  σε ένα ατμοσφαιρικό στρώμα πάχους  $z$  (m) στο οποίο είναι ομοιογενώς διεσπαρμένο ένα απορροφητικό αέριο με αριθμητική πυκνότητα  $n$  (σε μόρια  $\text{m}^{-3}$ ) τότε η σχέση μεταξύ προσπίπτουσας  $E_0$  και εκπεμπόμενης ακτινοβολίας  $E$  θα είναι



$$E = E_0 e^{-\tau(\lambda, z) / \cos \theta} \quad (4.5.1)$$

βλέπουμε λοιπόν ότι το οπτικό βάθος είναι ο συντελεστής στο νόμο του Beer που εκφράζει την εξασθένηση μιας παράλληλης δέσμης φωτός όταν αυτή διαπερνά ένα μέσο (τ extinction)

Ο μέσος παγκόσμιος όρος για το ετήσιο AOD για μήκος κύματος 0.55μm είναι  $0.12 \pm 0.04$  (V.Ramanathan et al, 2001)



ΕΙΚΟΝΑ 5.5: Παγκόσμιος ετήσιος μέσος όρος για το οπτικό βάθος το έτος 1998 (V.Ramanathan et al, 2001)

### Ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης (single scattering albedo, SSA)

Η ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης είναι ο λόγος της σκέδασης της ακτινοβολίας από τα αιωρούμενα σωματίδια προς τη συνολική εξασθένηση της, δηλαδή προς το άθροισμα της σκέδασης και της απορρόφησης της.

Όταν το SSA είναι ίσο με τη μονάδα τα σωματίδια δεν είναι καθόλου απορροφητικά ενώ όταν είναι ίσο με 0.9 σημαίνει ότι η εξασθένηση της ακτινοβολίας γίνεται κατά 90% μέσω σκέδασης και κατά 10% μέσω απορρόφησης ενώ έχει παρατηρηθεί ότι το χαρακτηριστικό αυτό μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει άμεσα τη διάχυτη ακτινοβολία αλλά, δεν έχει καμία επίδραση στην απευθείας συνιστώσα της.

Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι σε μετρήσεις που έγιναν στην Θεσσαλονίκη (Bais et al, 2005c) βρέθηκε ότι όταν το AOD είναι μεγαλύτερο από 0.8 το SSA παίρνει τιμές από 0.85 έως 0.99, ενώ όταν το AOD κυμαίνεται από 0.2 έως 0.8 το SSA ήταν μεταξύ 0.64 και 0.99. Έχει υπολογιστεί ότι το SSA για τον μαύρο άνθρακα είναι 0.2 στο ορατό και για τα θειώδη σωματίδια είναι περίπου 1. (J. E. Penner et al, 2001 and J. Haywood et al, 2000)

Κατά τη διάρκεια της καμπάνιας INDOEX, η οποία διήρκησε 4 χρόνια μελετήθηκε το Ινδονησιακό νέφος (Indonesian haze) κατά την ξηρή περίοδο (Ιανουάριος – Απρίλιος). Το νέφος αυτό έχει 3km πάχος και καλύπτει έκταση από τη Ασία μέχρι και το δυτικό Ειρηνικό Ωκεανό. Βρέθηκε ότι ο μέσος όρος για το οπτικό πάχος ήταν στα

0.3 και πως οι τα αερολύματα που συνέφεραν σε αυτό ήταν κυρίως ανθρωπογενούς προελεύσεως και μάλιστα κατά 75% και πως η ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης ήταν στα 0.9(ισχυρή απορρόφηση). Το αποτέλεσμα ήταν να υπολογιστεί αλλαγή στην ακτινοβολία που έφθανε στην επιφάνεια στα  $14\text{W/m}^2$ (ψύξη).(V.Ramanathan et al, 2001)

## 5.6 Σκέδαση Mie/Απορρόφηση απο Αιωρούμενα Σωματίδια

Τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω του μεγέθους τους υπόκεινται σε σκέδαση Mie. Στη σκέδαση Mie τα σκεδάζοντα σωματίδια της ατμόσφαιρας [πχ. αιωρούμενα σωματίδια (ή αερολύματα), ομίχλη, κλπ.] έχουν διάμετρο συγκρίσιμη με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε,  $\alpha \approx 1$ , όπου το  $\alpha$  ορίζεται από τη παρακάτω σχέση:

$$\alpha = \pi D_p / \lambda \quad (5.6.1)$$

όπου  $D_p$  είναι η διάμετρος του σωματιδίου και  $\lambda$  το μήκος κύματος  
Ο τρόπος με τον οποίο το οπτικό βάθος εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας περιγράφεται από τη σχέση:

$$\tau(\lambda) = \beta * \lambda^{-\alpha} \quad (5.6.2)$$

όπου  $\beta$  είναι ο συντελεστής θόλωσης και  $\alpha$  ο συντελεστής Angstrom. Ο συντελεστής  $\beta$  είναι ανάλογος της πυκνότητας των σωματιδίων, ενώ ο εκθέτης  $\alpha$  συνδέεται με τις διαστάσεις των σωματιδίων που σκεδάζουν και μπορεί να πάρει τιμές μεταξύ 0 και 4. Όταν το  $\alpha$  παίρνει πολύ μικρές τιμές, υπεύθυνα για τη σκέδαση είναι τα σωματίδια μεγάλης διαμέτρου, ενώ όταν το  $\alpha$  αυξάνει, η διάμετρος των σωματιδίων που προκαλούν τη σκέδαση της ακτινοβολίας μειώνεται και μάλιστα όταν το  $\alpha$  φθάνει στη μέγιστη τιμή 4 υπεύθυνα για τη σκέδαση είναι τα μόρια.

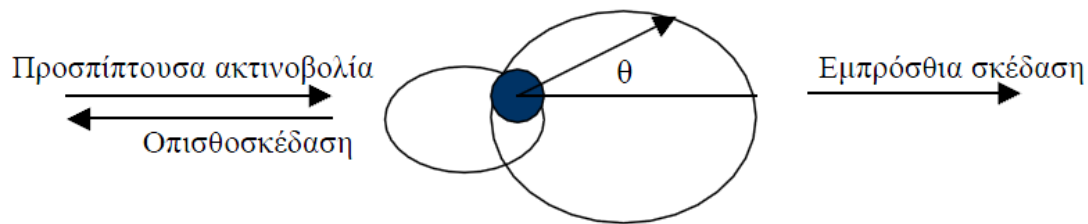
Στη σκέδαση Mie σημαντικό ρόλο εκτός από το μέγεθος του σκεδάζοντος σωματιδίου παίζει το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, καθώς επίσης και οι οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων που σχετίζονται με τον δείκτη διάθλασής τους:  $m = n + ik$  ( $n$  και  $k$  είναι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος, αντίστοιχα, του δείκτη διάθλασης ο οποίος είναι συνάρτηση του μήκους κύματος).

Ο δείκτης  $n$  καταδεικνύει την ταχύτητα του φωτός στο υλικό μέσο, ενώ ο δείκτης  $k$  είναι ένδειξη της απορροφητικότητας του υλικού του σωματιδίου αυτού.

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τα σωματίδια αυτά κατανέμεται στον χώρο ανάλογα με τις διαστάσεις (δηλ. την τιμή του συντελεστή  $\alpha$ ) και το σχήμα των αερολυμάτων (Παπαγιάννης, 2005).

Εάν το σωματίδιο είναι ισότροπο (δηλ. το σωματίδιο σκεδάζει με σφαιρική συμμετρία) η κατανομή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στο χώρο είναι συμμετρική, με άξονα συμμετρίας τη διεύθυνση του κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (Σχήμα 5.6). Προκειμένου να προσδιορίσουμε την αλλαγή στην κατεύθυνση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ορίζουμε το συντελεστή συμμετρίας  $g$  ο οποίος μπορεί να πάρει τις τιμές 1(εμπρόσθια σκέδαση), 0(συμμετρική σκέδαση) - 1(οπισθοσκέδαση). Έτσι, όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό η προσπίπτουσα ακτινοβολία σκεδάζεται από το σωματίδιο σε γωνία  $\theta$  και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία

κατανέμεται συμμετρικά στο χώρο, και προς την πρόσθια ( $\theta=0^{\circ}$ , εμπρόσθια σκέδαση) και την οπίσθια ( $\theta=180^{\circ}$ , οπισθοσκέδαση) κατεύθυνση.



ΣΧΗΜΑ 5.6: Κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στο χώρο από σωματίο με  $\alpha \approx 1$ .

Γνωρίζοντας το ολικό οπτικό πάχος ( $\tau_e$ ), το συντελεστή σκέδασης ( $\omega$ ) και το συντελεστή συμμετρίας ( $g$ ) προσδιορίσουμε τις πολλαπλές σκεδάσεις που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα.

$$\tau_e = \tau_s + \tau_{abs} \quad (5.6.3)$$

$$\omega = \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_{abs}} \quad (5.6.4)$$

$\tau_e$  : AOT extinction  
 $\tau_s$  : AOT scattering  
 $\tau_{abs}$  : AOT absorption

Λαμβάνοντας υπόψη μας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι αν έχουμε  $\omega=0$  τότε θα έχουμε μόνο απορρόφηση ενώ αν έχουμε  $\omega=1$  θα έχουμε μόνο σκέδαση (Vardavas,2011).

Για μήκος κύματος  $0.5\mu\text{m}$  οι μέσες ετήσιες παγκόσμιες τιμές προερχόμενες από GADS (Global Aerosol Data Set) προκύπτουν:  $\text{AOT}=0.08$ ,  $\omega_{aer} = 0.96$ ,  $g_{aer} = 0.73$ . Σε μέση μηνιαία ανάλυση τα αερολύματα φαίνεται να ελαττώνουν σημαντικά την προς τα κάτω και την απορροφούμενη ακτινοβολία στην επιφάνεια μέχρι και  $28 \text{ W/m}^2$  και  $23 \text{ W/m}^2$  αντίστοιχα δημιουργώντας μια τυπική ψύξη σε όλα τα γεωγραφικά πλάτη το χειμώνα και το καλοκαίρι. (Hatzianastassiou et al, 2004)

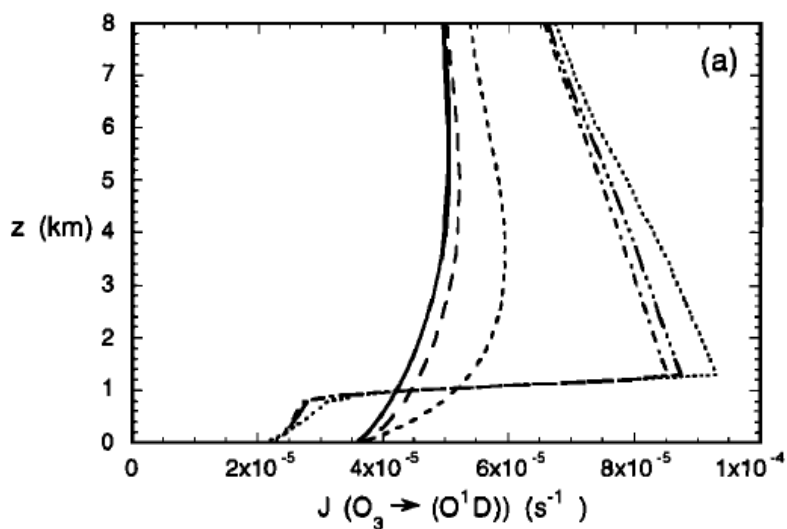
## 5.8 Επίδραση των Αερολυμάτων στο ρυθμό Φωτοδιάσπασης

Η επίδραση των αερολυμάτων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης εξαρτάται από το οπτικό βάθος, την ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης, τη σχετική υγρασία καθώς και το ηλιακό ζενίθ. Ακόμα, η σύσταση τους καθώς και το ποσοστό νεφοκάλυψης φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο.

Έχει βρεθεί ότι απουσία νεφών, αερολύματα που προέρχονται από καύσεις (καπνιά) μειώνουν το ρυθμό φωτοδιάσπασης σε όλα τα ύψη ενώ αερολύματα που περιέχουν θείο φαίνεται να αυξάνουν το ρυθμό φωτοδιάσπασης στο πάνω μέρος του στρώματος των αερολυμάτων και να τον μειώνουν στο κάτω μέρος και στην επιφάνεια.

Αερολύματα ορυκτής σκόνης μειώνουν τα Js αλλά μπορεί και να υποβοηθήσουν στην αύξηση τους σε μεγάλες τιμές του ηλιακού ζενίθ.

Σε σύγκριση με τον καθαρό ουρανό ένα οπτικά παχύ σύννεφο προβλέπεται να αυξάνει το ρυθμό φωτοδιάσπασης στο πάνω μέρος του σύννεφου και πάνω από αυτό και να τον μειώνει στο κάτω μέρος του και κάτω από αυτό.



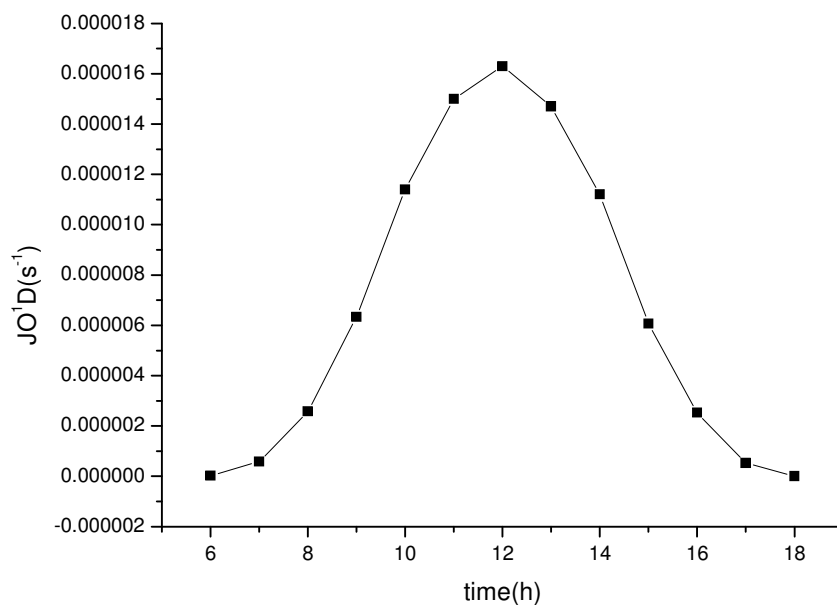
- no cloud/no aerosol
- - no cloud/continental sulfate
- .....no cloud/urban sulfate
- ···· cloud/no aerosol
- ···· cloud/continental sulfate
- cloud/urban sulfate

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8: Επίδραση στο ρυθμό φωτοδιάσπασης των αερολυμάτων παρουσία και απουσία νεφών. (Liao et al, 1999)

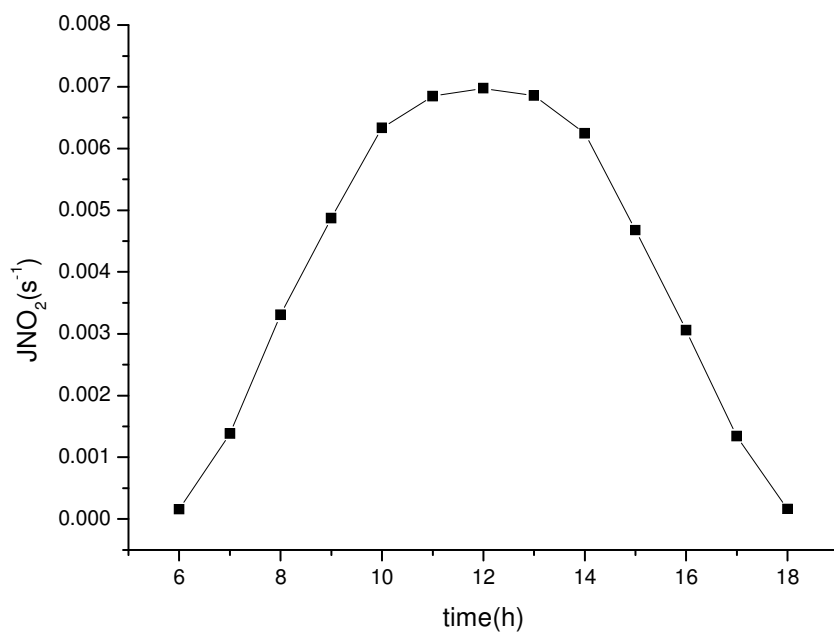
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Επίδραση Των Αερολυμάτων στη Φωτοδιάσπαση του Όζοντος/Διοξειδίου του Αζώτου

### 6.1 Ανάλυση μετρήσεων από το σταθμό της Φινοκαλιάς



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1: Μέση ημερήσια διακύμανση του  $JO^1D$  (Μάρτιος 2004).

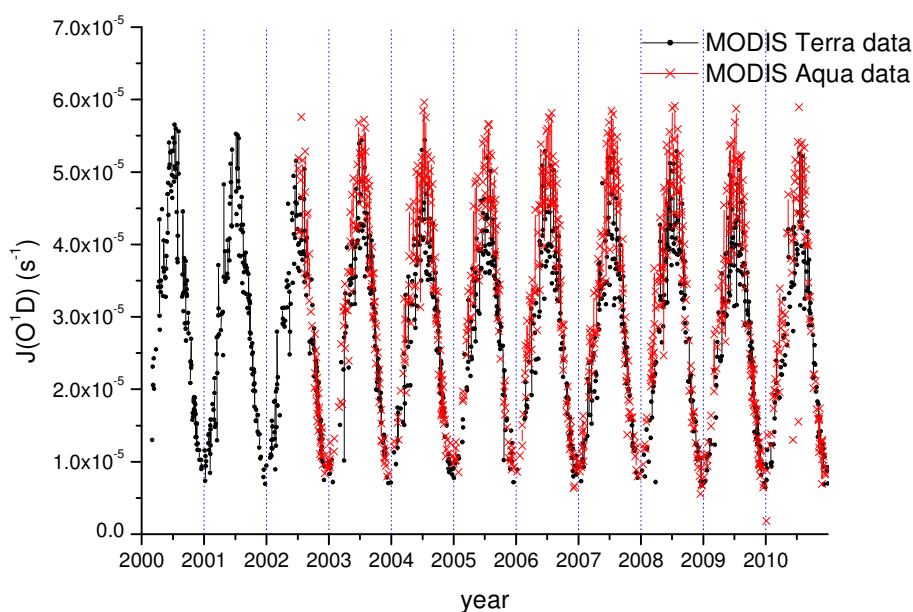


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2: Μέση ημερήσια διακύμανση του  $JNO_2$  (Μάρτιος 2004).

Το NO<sub>2</sub> φωτοδιασπάται σε μήκη κύματος 320-420nm με μέγιστο στα 370 nm, περιοχή στην οποία μεγαλύτερη ακτινική ροή φθάνει στην επιφάνεια της γης (ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2) ενώ το όζον φωτοδιασπάται σε μικρότερα μήκη κύματος 210-300nm(ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.5.5).

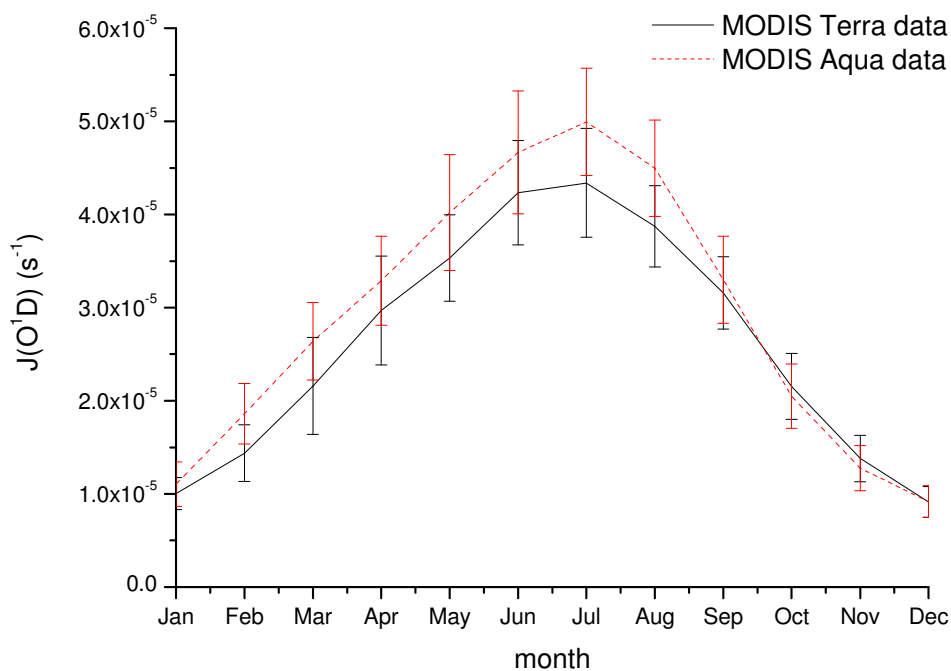
Λόγω της σκέδασης Rayleigh τα μικρότερα μήκη κύματος υφίστανται μεγαλύτερη εξασθένηση με αποτέλεσμα η φωτοδιάσπαση του όζοντος να αρχίζει πιο αργά και να τελειώνει πιο νωρίς σε σχέση με τη φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου που αρχίζει νωρίτερα και τελειώνει αργότερα κατά τη διάρκεια της ημέρας, οπότε η καμπύλη στο ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1 να είναι οξύτερη από τη καμπύλη στο ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2.

## 6.2 Χρονοσειρές Ρυθμού Φωτοδιάσπασης O<sub>3</sub>



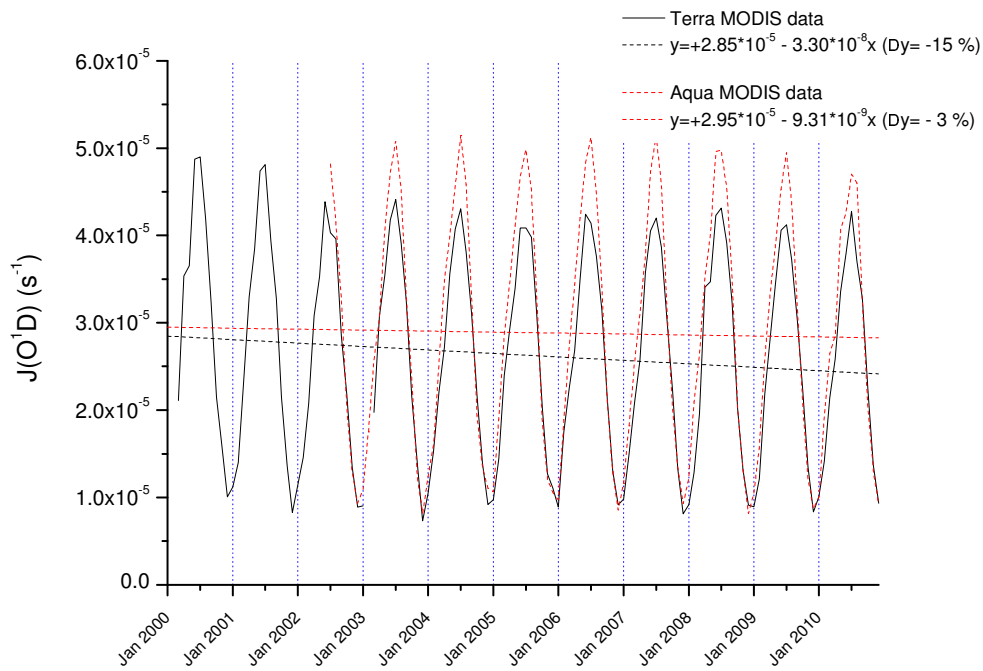
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2.1: Ημερήσιες τιμές του  $J(O^1D)$  που υπολογίζει το μοντέλο τις χρονικές στιγμές που περνάνε οι δύο δορυφόροι (Φινοκαλιά, 2000-2010).

Τα αποτελέσματα από το παραπάνω διάγραμμα προέκυψαν από δεδομένα από το MODIS στους δορυφόρους Terra και Aqua. Παρατηρούμε ότι οι μέγιστες τιμές παρατηρούνται το καλοκαίρι και οι ελάχιστες το χειμώνα.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2.2: Εποχική διακύμανση του JO<sup>1</sup>D (MODIS σε Terra και Aqua 2000-2010)

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες τιμές για τη χρονική περίοδο 2000-2010. Οι μέσες μηνιαίες τιμές προέκυψαν από το μέσο όρο των στιγμιαίων τιμών για κάθε ημέρα (μία τιμή μεταξύ 10.25-11.50 για τον Terra και μία τιμή για τον Aqua μεταξύ 12.45-14.10). Τα error bars δείχνουν το εύρος μέσα στο οποίο κινούνται οι μηνιαίες τιμές. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα είναι πιο εμφανής η αύξηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης τους καλοκαιρινούς μήνες λόγω αυξημένης ηλιοφάνειας και μείωση τους φθινοπωρινούς και τους χειμερινούς μήνες. Λόγω της ισχυρής εξάρτησης της κβαντικής απόδοσης από τη θερμοκρασία (Παράγραφος 3.3) και της αυξημένης ηλιοφάνειας το μέγιστο παρουσιάζεται τον Ιούλιο με τιμή  $4 \cdot 10^{-5}$  1/s για τον Terra και  $4.8 \cdot 10^{-5}$  1/s για τον Aqua.

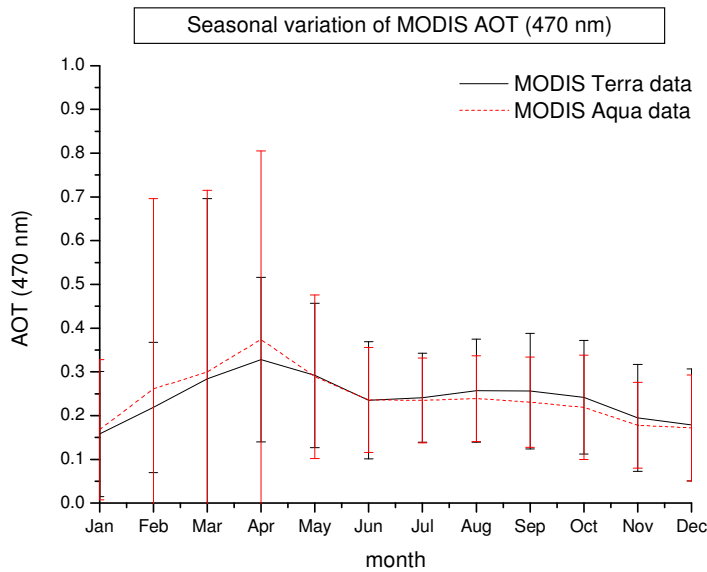


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2.3: Ετήσια διακύμανση (2000-2010)

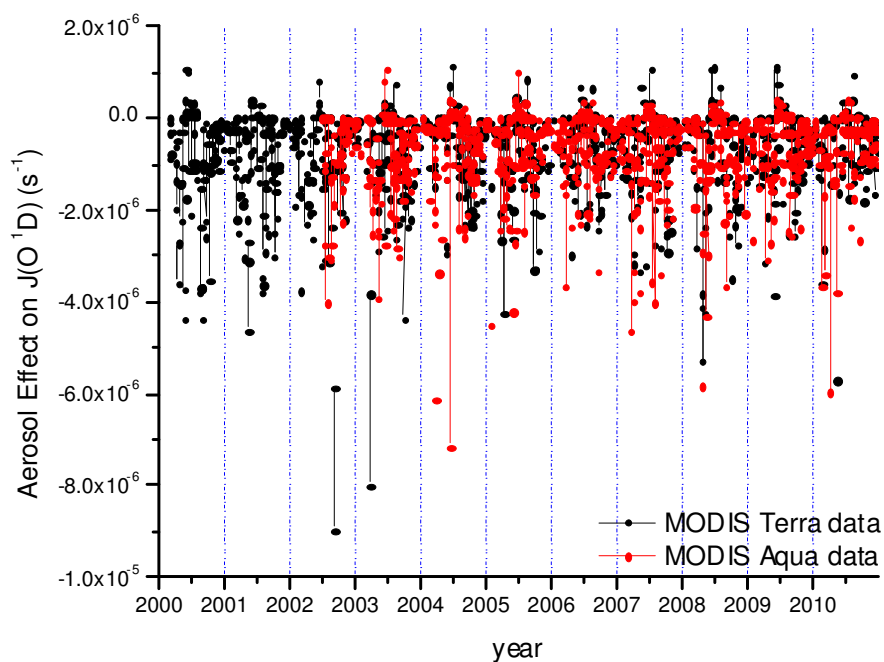
Παρατηρούμε ότι η μεταβολή στις τιμές στο χρονικό διάστημα 2000 – 2010 είναι 15% για τον Terra και 3% για τον Aqua ενώ βλέπουμε και ότι και στις δυο περιπτώσεις οι μεταβολές είναι αρνητικές πράγμα που σημαίνει ότι οι τιμές του ρυθμού φωτοδιάσπασης παρουσία αερολυμάτων παρουσίασαν μείωση κατά την διάρκεια των ετών.



### 6.3 Επίδραση των Αερολυμάτων στη Φωτοδιάσπαση του Όζοντος



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.1: Εποχική διακύμανση του οπτικού βάθους των αερολυμάτων όπως καταγράφεται από το MODIS στους δορυφόρους Terra και Aqua.

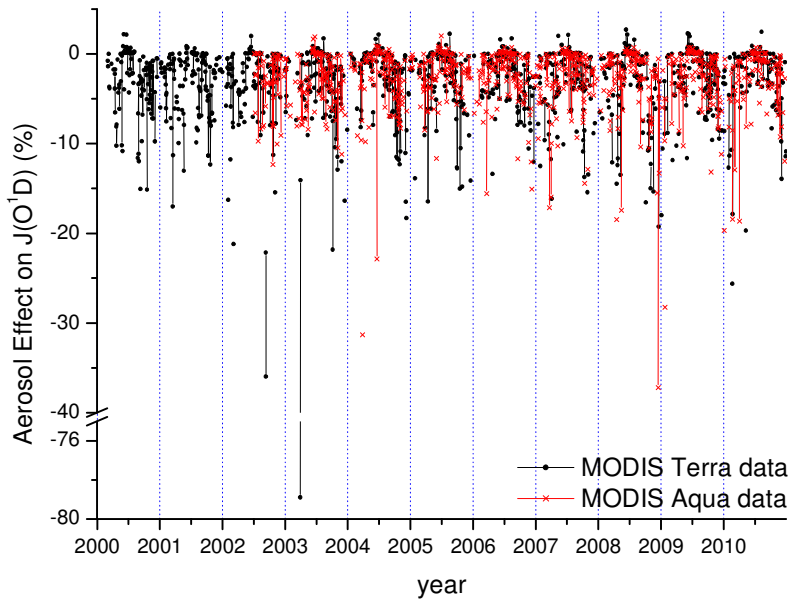


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.2: Ημερήσια διακύμανση της μεταβολής του ρυθμού φωτοδιάσπασης του  $JO^1D$  υπο την επίδραση αερολυμάτων (MODIS σε Terra και Aqua 2000-2010).

Η επίδραση των αερολυμάτων υπολογίστηκε με βάση τον τύπο :

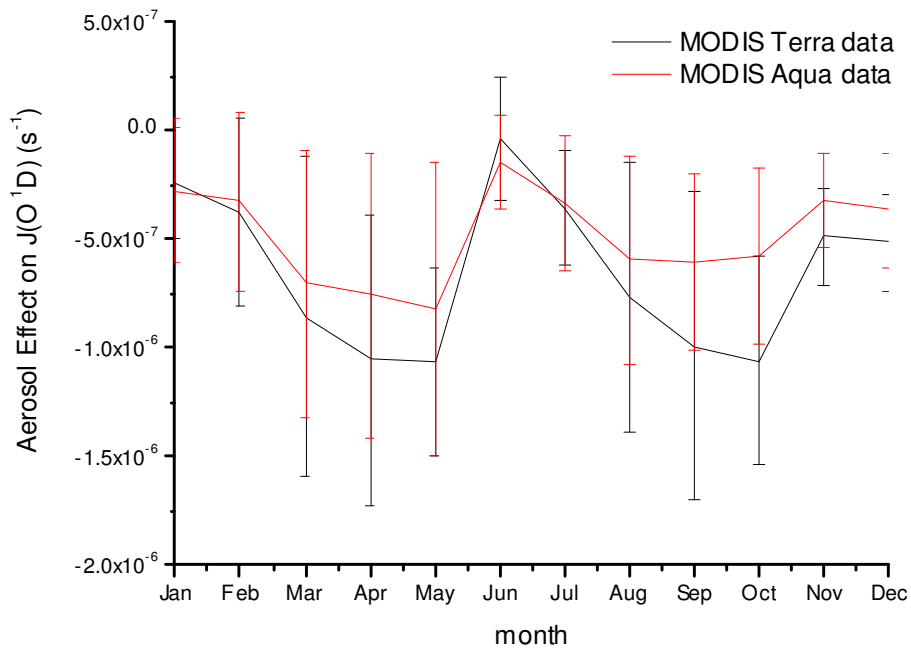
$$\Delta J = J_{\text{aerosols}} - J_{\text{without aerosols}} \quad (6.3)$$

Επειδή όμως παρουσία αερολυμάτων μειώνεται η ακτινική ροή άρα και το J οπότε το  $\Delta J$  προκύπτει αρνητικό.

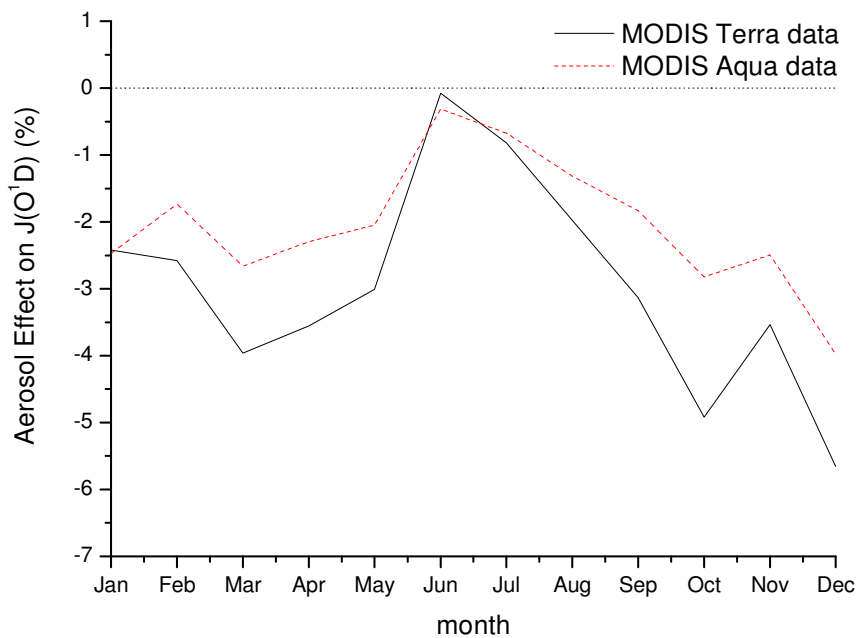


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.3: Η μεταβολή (%) της φωτοδιάσπασης του όζοντος για τις στιγμιαίες τιμές τη χρονική περίοδο (2000-2010) παρουσία αερολυμάτων.

Παρατηρούμε ότι η μεταβολή στη φωτοδιάσπαση του όζοντος μπορεί να φθάσει το 20% με εξαίρεση το 80% που εμφανίζεται το 2003. Στις 30/03/2003 εμφανίζεται ένα “μαύρο σύννεφο” πάνω από την Κρήτη, το MODIS όμως το αναγνωρίζει σαν αερολύματα αφού δίνει υψηλές τιμές AOT εκείνη την ημέρα. Κάνοντας ένα back trajectory 72 ωρών φαίνεται ότι οι αέριες μάζες εκείνη την ημέρα προήλθαν από βόρεια και ότι πέντε ημέρες πριν υπήρχαν φωτιές στα Βαλκάνια, πράγμα που επιβεβαιώνει την εικόνα του “μαύρου σύννεφου”. Έτσι αυτή η μεγάλη απόκλιση μπορεί να οφείλεται στα σωματίδια που απελευθερώθηκαν από τις καύσεις (soot) και έπειτα μεταφέρθηκαν πάνω από την Κρήτη.

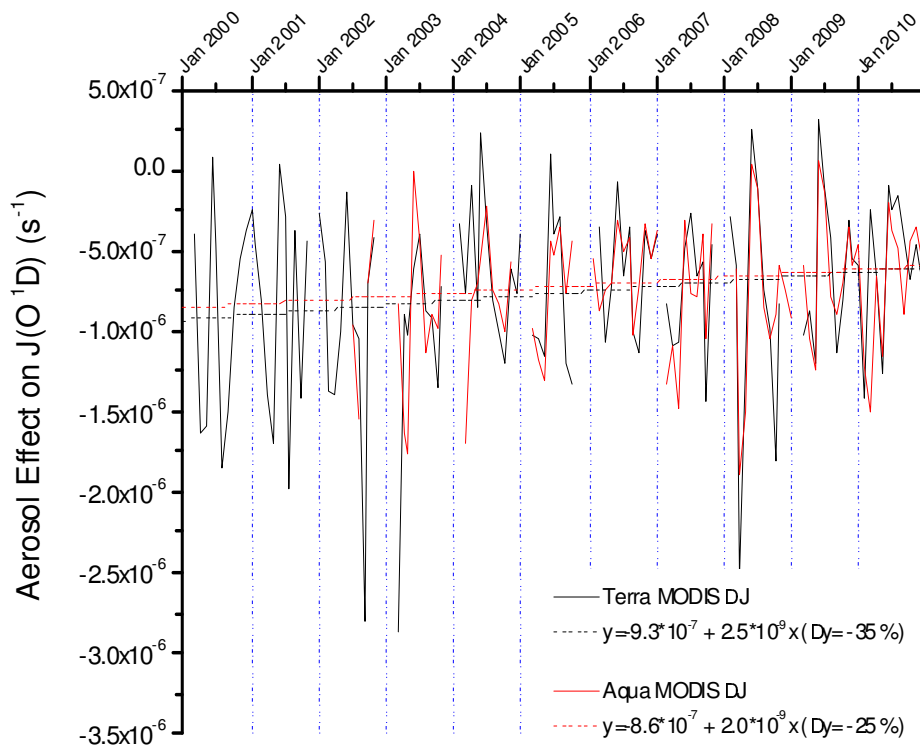


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.4: Εποχική διακύμανση του ρυθμού φωτοδιάσπασης παρουσία αερολυμάτων(MODIS σε Terra και Aqua 2000-2010).

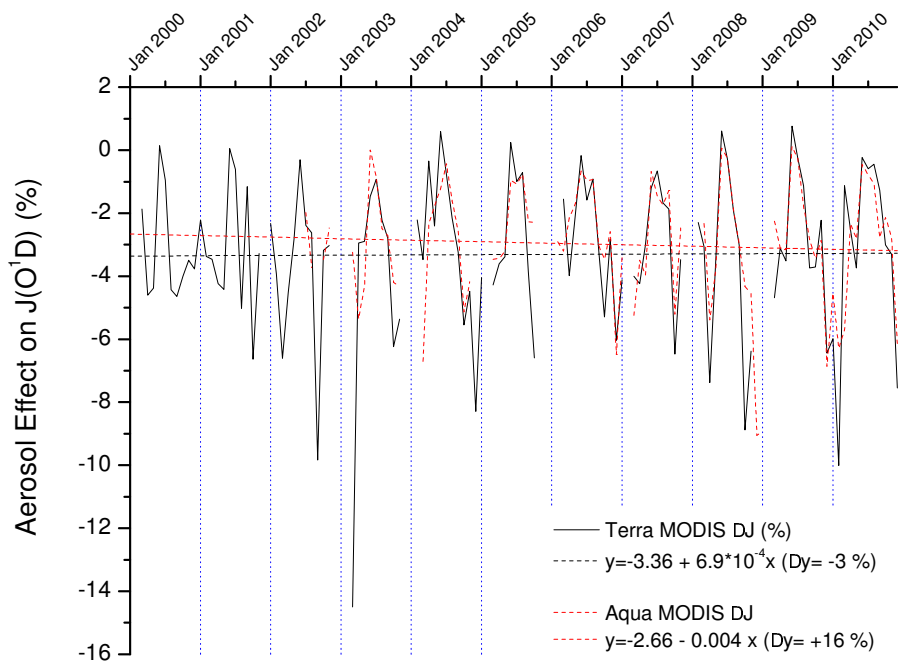


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.5: Μεταβολή (%) της εποχικής διακύμανσης του ρυθμού φωτοδιάσπασης του όζοντος παρουσία αερολυμάτων.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 6.3.1 βλέπουμε ότι οι μέγιστες τιμές των αερολυμάτων παρουσιάζονται την άνοιξη (Απρίλιο-Μάιο) συνεπώς μικρότερη επίδραση στο ρυθμό φωτοδιάσπασης άρα και μικρότερο ΔJ (διάγραμμα 6.3.4,6.3.5). Οι μέσες μηνιαίες τιμές για το σύνολο των ετών 2000-2010 υπολογίστηκαν από το μέσο όρο των στιγμιαίων τιμών για κάθε μήνα για κάθε έτος και εν συνεχεία προέκυψε ο μέσος όρος για τον κάθε μήνα για τα δέκα χρόνια. Τα error bars και εδώ δείχνουν το εύρος μέσα στο οποίο κινούνται οι μηνιαίες τιμές.



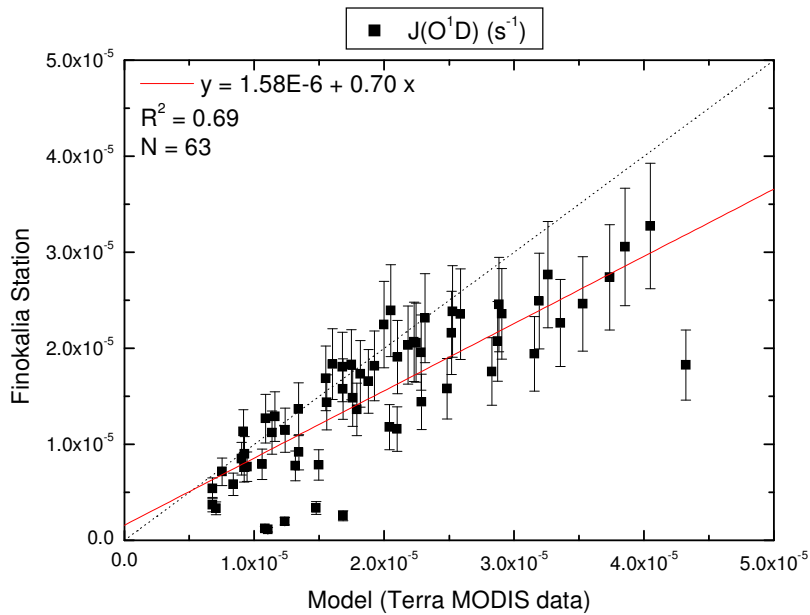
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.6: Ετήσια διακύμανση του ρυθμού φωτοδιάσπασης παρουσία αερολυμάτων(MODIS σε Terra και Aqua,2000-2010)



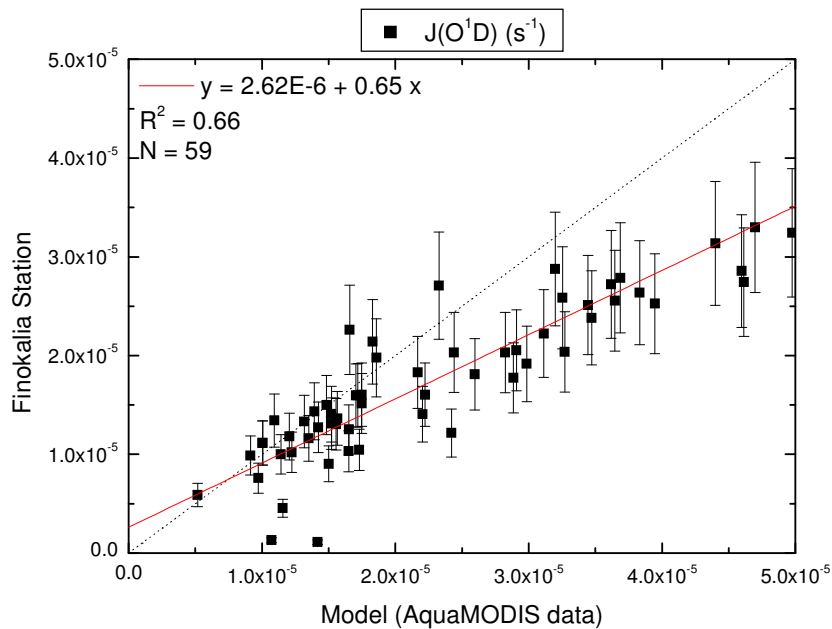
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3.7: Ετήσια (%) μεταβολή της διακύμανσης του ρυθμού φωτοδιάσπασης του όζοντος παρουσία αερολυμάτων.

Παρατηρούμε ότι η μεταβολή στις τιμές του ρυθμού φωτοδιάσπασης κατά τη χρονική περίοδο 2000-2010 φθάνει το 3% για τις τιμές που προκύπτουν από τον δορυφόρο Terra ενώ για τιμές από τον δορυφόρο Aqua πιθανότατα έχουμε αύξηση των τιμών που φθάνει σε ποσοστό 16%.

## 6.4 Σύγκριση Μετρήσεων του σταθμού με το Μοντέλο

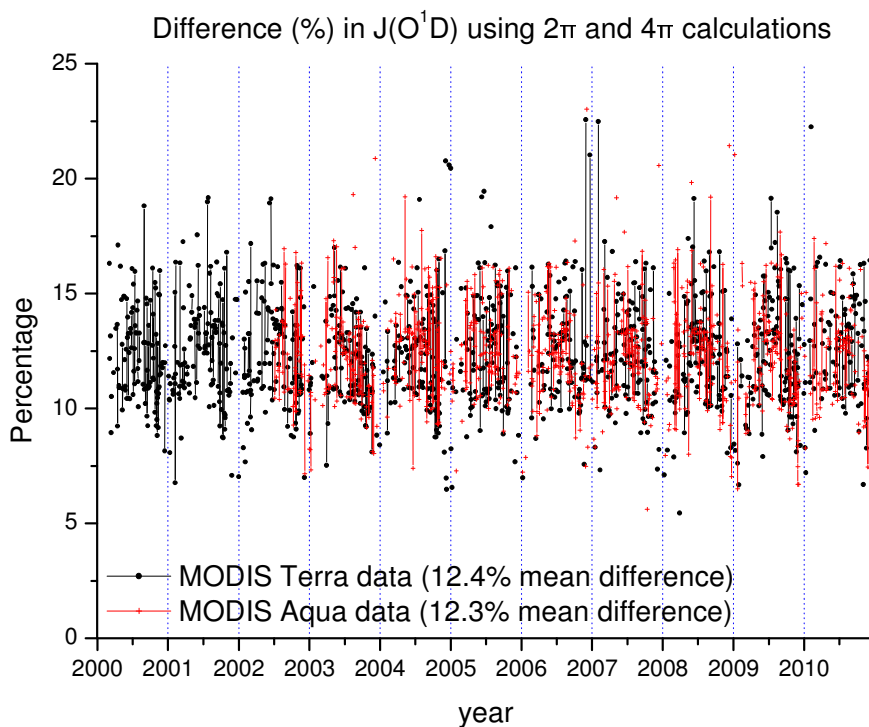


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ6.4.1: Σύγκριση μετρήσεων από το σταθμό της Φινοκαλιάς και αποτελεσμάτων του μοντέλου με μετρήσεις από τον δορυφόρο Terra.



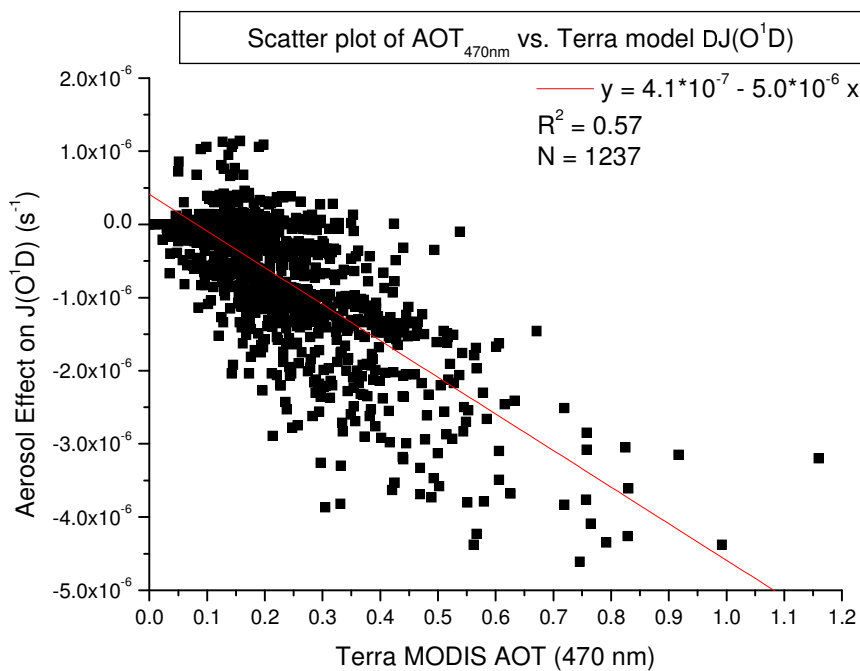
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.4.2: Σύγκριση μετρήσεων από το σταθμό της Φινοκαλιάς και αποτελεσμάτων του μοντέλου με μετρήσεις από τον δορυφόρο Aqua.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές του μοντέλου είναι λίγο μεγαλύτερες από αυτές του σταθμού, ιδιαίτερα στις μεγάλες τιμές. Όμως βλέπουμε ότι ο συντελεστής  $R^2$  για την εξίσωση προσαρμογής της ευθείας είναι σε αρκετά καλές τιμές πράγμα που σημαίνει ότι οι τιμές δεν είναι διάσπαρτες. Τέλος τα error bars είναι το 20% κάθε τιμής με βάση το σφάλμα του οργάνου.

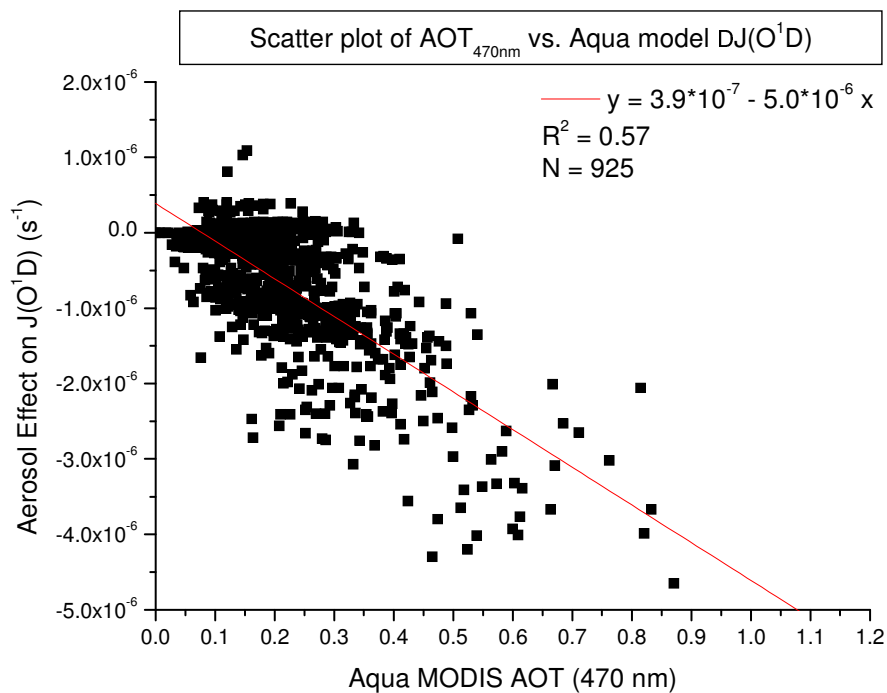


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.4.3 : Ποσοστιαία διαφορά για το ρυθμό φωτοδιάσπασης του όζοντος χρησιμοποιώντας στους υπολογισμούς το  $2\pi$  sr (σταθμός) και το  $4\pi$  sr (μοντέλο).

Στην παράγραφο 4.3 περιγράψαμε το όργανο μετρήσεων που χρησιμοποιείται στο σταθμό. Βλέπουμε στην εικόνα 4.3.1 ότι η ροή συλλέγεται από ημισφαίριο  $2\pi$  ενώ στην πραγματικότητα ένα ατμοσφαιρικό μόριο εκτός από την απευθείας ακτινοβολία που μπορεί να δεχθεί δέχεται και τη διάχυτη η οποία προέρχεται από σκεδάσεις από τα άλλα μόρια αλλά και από την ανάκλαση του εδάφους. Σύμφωνα με την εξίσωση 3.2 έχουμε συνεισφορά τόσο από την άμεση όσο και από την έμμεση ακτινοβολία, δηλαδή το μόριο συλλέγει ακτινοβολία στο σύνολο της επιφάνειας του, όπου αν αυτό θεωρηθεί σφαιρικό είναι  $4\pi$  sr. Το μοντέλο λοιπόν (παράγραφος 4.5) έχει την ικανότητα να υπολογίζει το ποσό ακτινοβολίας που μπορεί να δεχθεί ένα μόριο στη συνολική επιφάνεια του και βλέπουμε ότι τα ποσοστά διαφοροποίησης είναι στο 12% και για τον Terra και για τον Aqua.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.4.4: Μεταβολή στη φωτοδιάσπαση του όζοντος σε συνάρτηση με το οπτικό βάθος των αερολυμάτων(μετρήσεις από Terra)

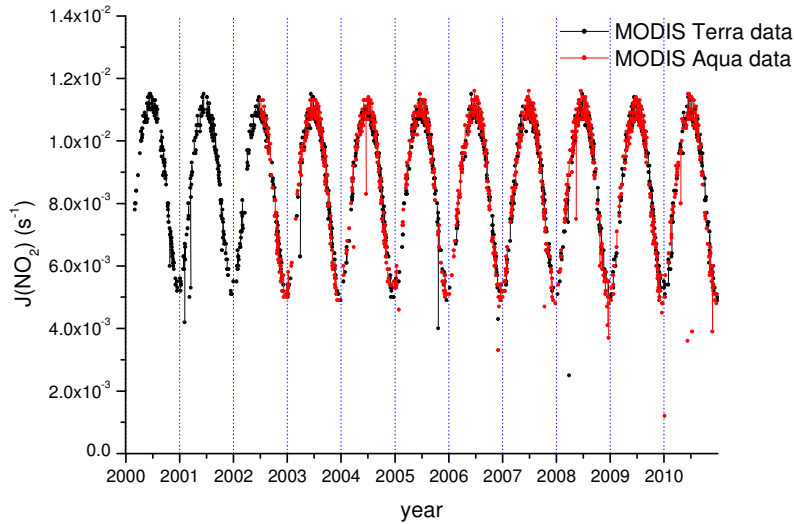


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.4.5: Μεταβολή της φωτοδιάσπασης του όζοντος παρουσία αερολυμάτων σε συνάρτηση με το οπτικό βάθος.(μετρήσεις από Aqua).

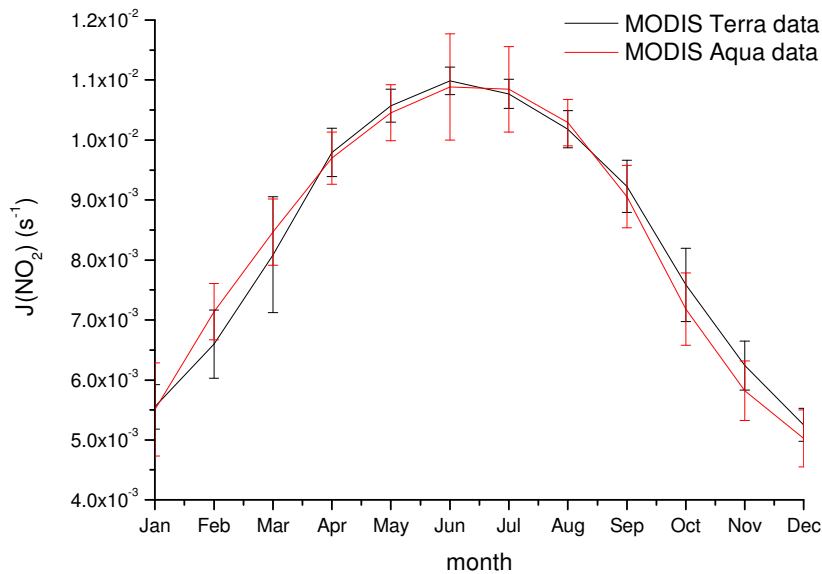


Παρατηρούμε ότι οι τιμές είναι ιδιαίτερα συγκεντρωμένες για τις μικρές τιμές του οπτικού βάθους των αερολυμάτων πράγμα που επιβεβαιώνει ότι όσο μικρότερο το ΑΟΤ τόσο μικρότερη η επίδραση στο ρυθμό φωτοδιάσπασης.

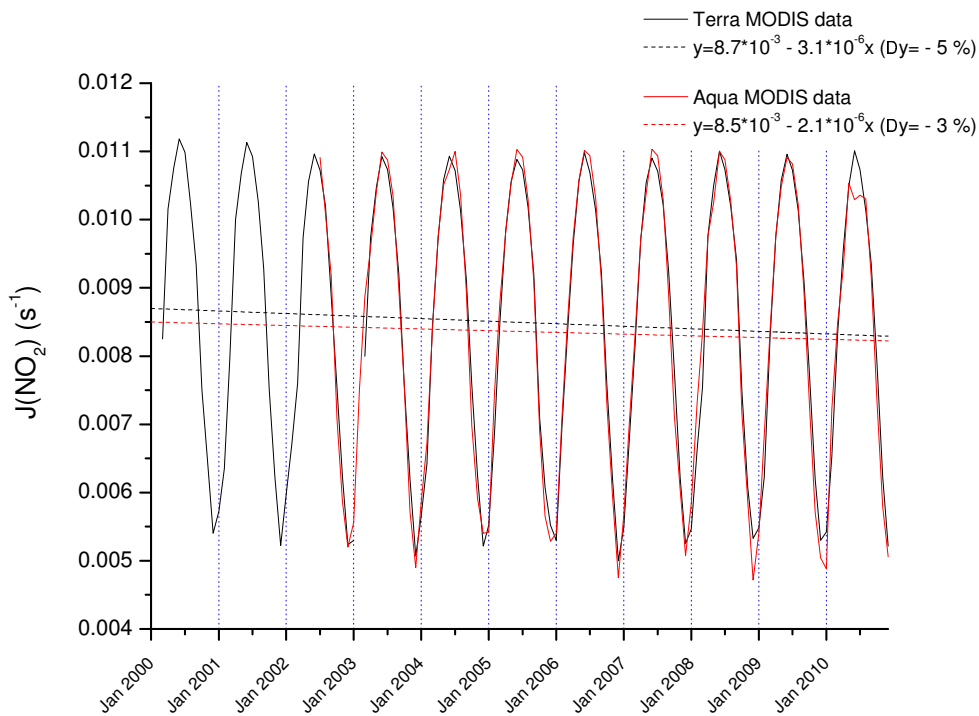
### 6.5 Χρονοσειρές Ρυθμού Φωτοδιάσπασης NO<sub>2</sub>



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.5.1: Ημερήσιες τιμές που υπολογίζει το μοντέλο τις χρονικές στιγμές που περνάνε οι δορυφόροι (Φινοκαλιά, 2000-2010).



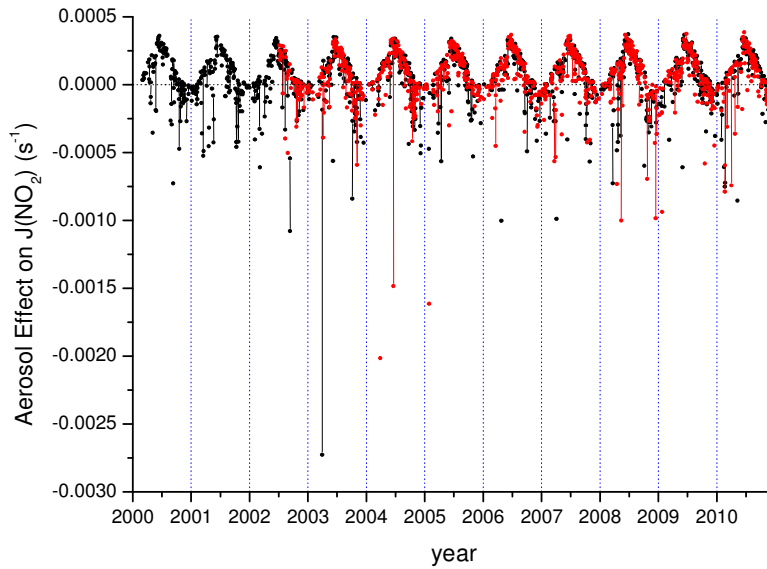
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.5.2: Εποχική διακύμανση του JNO<sub>2</sub> (MODIS σε Terra και Aqua, 2000-2010)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.5.3: Ετήσια διακύμανση του  $JNO_2$  (Φινοκαλιά, 2000-2010)

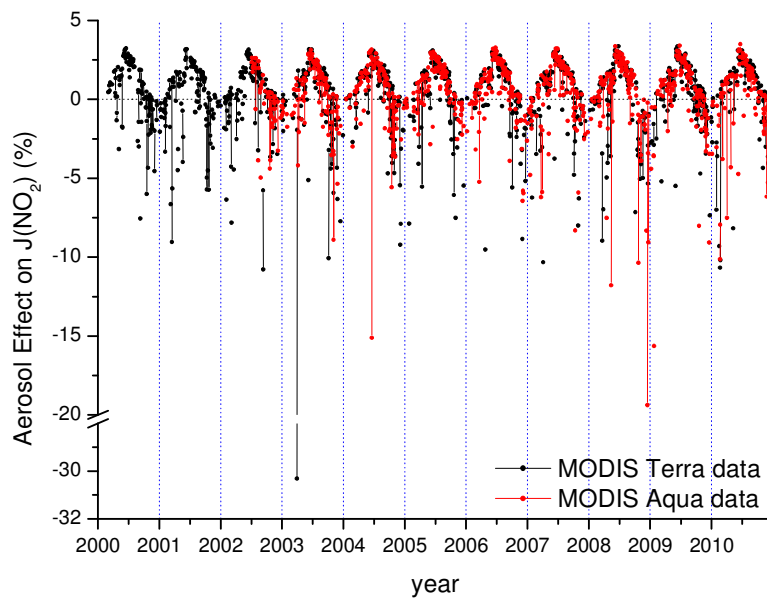
Παρατηρούμε και εδώ ότι οι μέγιστες τιμές στο ρυθμό φωτοδιάσπασης του  $NO_2$  είναι το καλοκαίρι λόγω της έντονης ηλιοφάνειας. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα 6.5.2 όπου παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση του  $JNO_2$  με εμφανές μέγιστο τον Ιούνιο και τιμές  $1.09E-2$   $1/s$  για τον Terra και  $1.05E-2$   $1/s$  για τον Aqua. Οι μέσες μηνιαίες τιμές προέκυψαν από τον μέσο όρο των ημερήσιων στιγμιαίων τιμών και εν συνεχεία από το μέσο όρο των μηνιαίων τιμών προέκυψαν οι ετήσιες (διάγραμμα 6.5.3).

## 6.6 Επίδραση των Αερολυμάτων στη Φωτοδιάσπαση του NO<sub>2</sub>

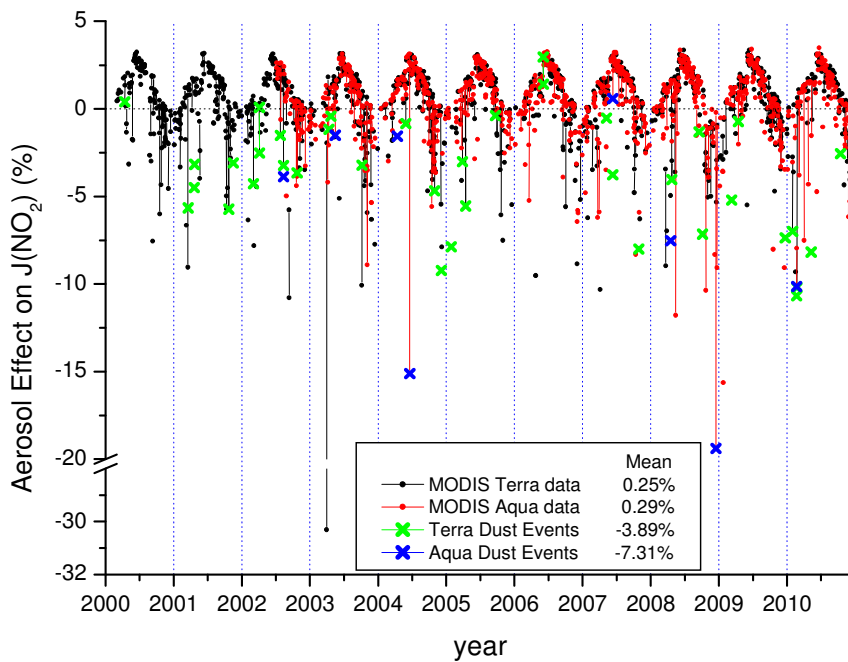


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.1: Ημερήσια διακύμανση της μεταβολής του ρυθμού φωτοδιάσπασης του NO<sub>2</sub> υπό την επίδραση αερολυμάτων.

$$\Delta J = J_{\text{aerosols}} - J_{\text{without aerosols}}$$

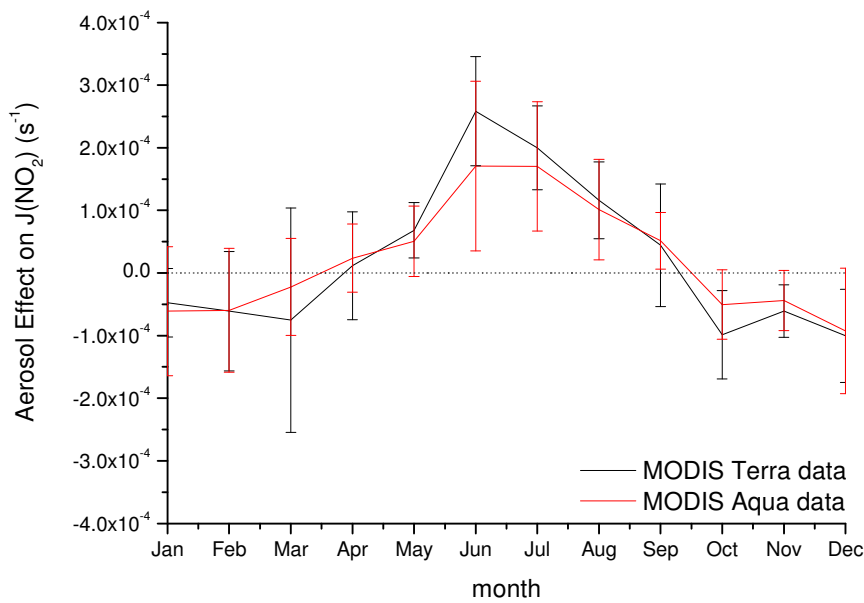


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.2 : Η μεταβολή (%) της φωτοδιάσπασης του NO<sub>2</sub> για τις ημερήσιες στιγμές παρουσία αερολυμάτων.



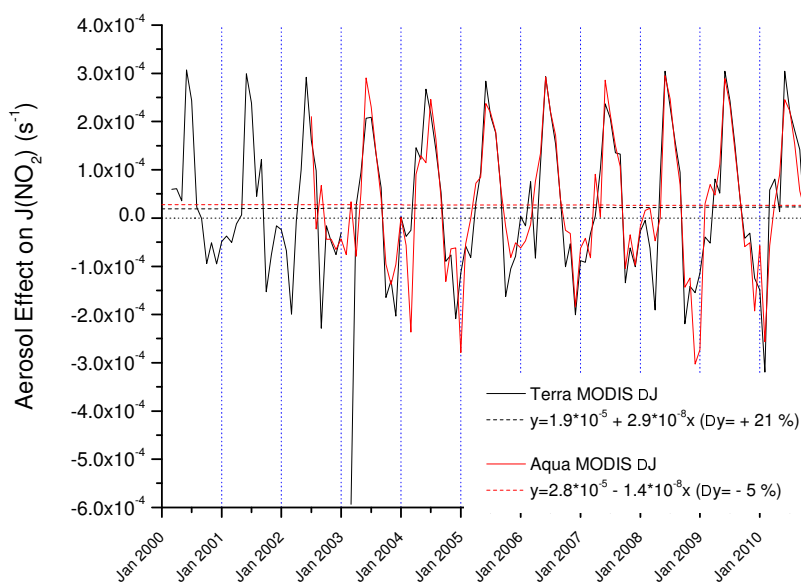
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.3: Η μεταβολή (%) στη φωτοδιάσπαση του NO<sub>2</sub> για τις ημερήσιες τιμές παρουσία αερολυμάτων με εντοπισμό dust event από τους δυο δορυφόρους. (Φινοκαλιά, 2000-2010).

Παρατηρούμε ότι η επίδραση των αερολυμάτων στη φωτοδιάσπαση του αζώτου μπορεί να ενισχυθεί τους καλοκαιρινούς μήνες μέχρι και 2.5% ενώ κατά τη διάρκεια των επεισοδίων σκόνης βλέπουμε ότι αναστέλλεται η φωτόλυση του NO<sub>2</sub> σε ποσοστά κατά μέσο όρο 3.89% για τις τιμές του Terra και 7.31% για τον Aqua.



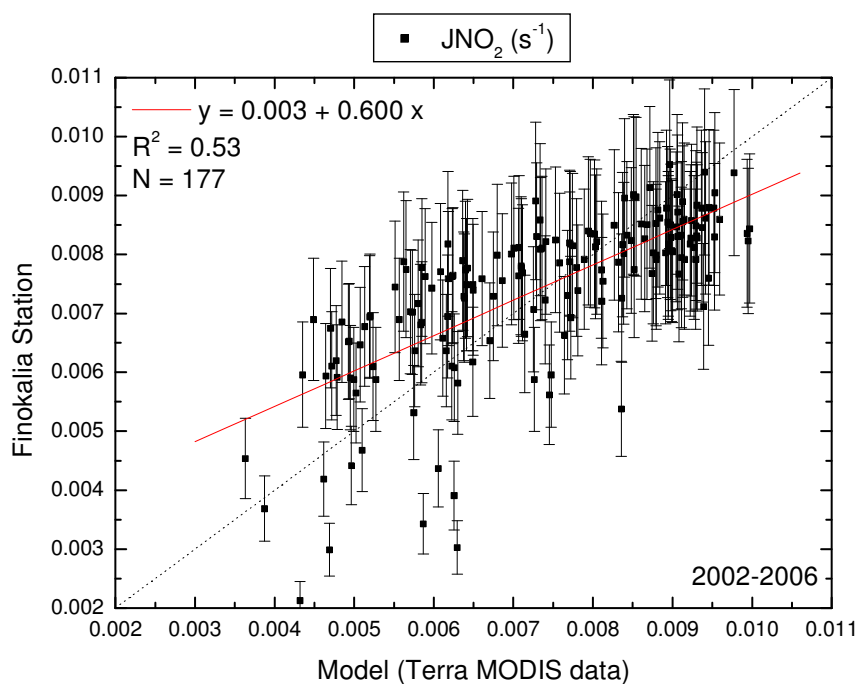
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.4: Εποχική (%) διακύμανση του ρυθμού φωτοδιάσπασης του NO<sub>2</sub> παρουσία αερολυμάτων (MODIS σε Terra και Aqua, 2000-2010).

Στο διάγραμμα της εποχικής διακύμανσης είναι πιο εμφανής η θετική επίδραση των αερολυμάτων στο ρυθμό φωτοδιάσπασης του NO<sub>2</sub> τους καλοκαιρινούς μήνες γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο ότι μεγαλύτερο ποσοστό φωτονίων φθάνει στο έδαφος αφού όπως βλέπουμε και από το διάγραμμα του συντελεστή ενίσχυσης φωτόλυσης (ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2) για μήκη κύματος 350-450 nm έχουμε μεγάλο  $f_{\lambda}$ , το οποίο φθάνει στο έδαφος και ανακλάται πίσω λόγω της αύξησης της ανακλαστικότητας του εδάφους το καλοκαίρι και λόγω πολλαπλής σκέδασης το αποτέλεσμα είναι να ενισχύεται η φωτόλυση του NO<sub>2</sub> αφού φωτοδιασπάται στην περιοχή 330-410nm (ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1.2).

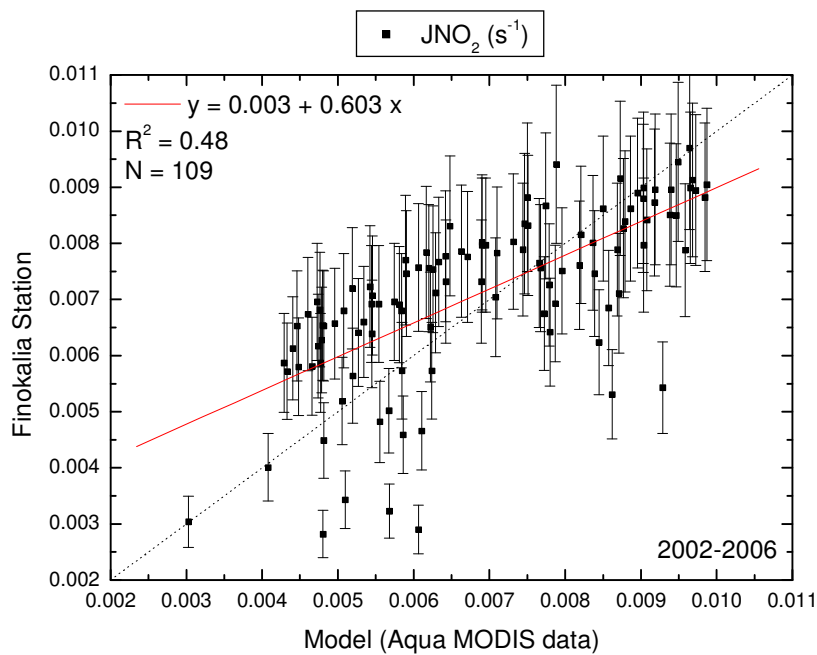


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.6.5: Ετήσια διακύμανση (%) του  $JNO_2$  παρουσία αερολυμάτων.

### 6.7 Σύγκριση Μετρήσεων με τις τιμές του Μοντέλου

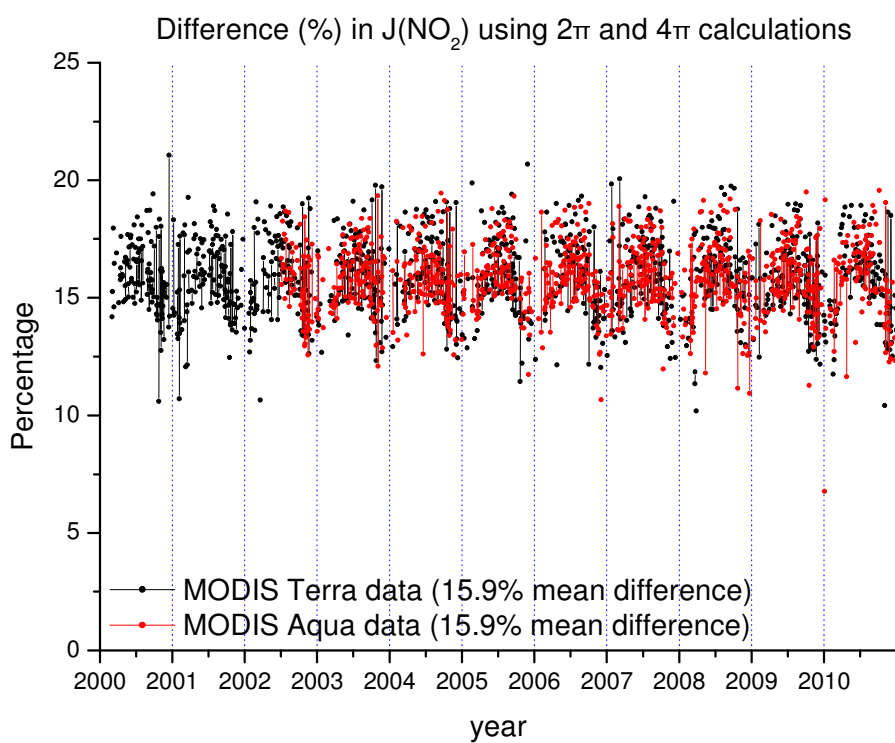


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.7.1: Σύγκριση μετρήσεων από το σταθμό της Φινοκαλιάς και των αποτελεσμάτων του μοντέλου από τον δορυφόρο Terra.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.7.2 : Σύγκριση μετρήσεων από το σταθμό της Φινοκαλιάς και των αποτελεσμάτων του μοντέλου από τον δορυφόρο Aqua.

Παρατηρούμε ότι στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων υπάρχει μια τοπική υποεκτίμηση των τιμών του μοντέλου ιδιαίτερα στις χαμηλότερες τιμές (χειμερινοί μήνες). Τα error bars είναι το 15% κάθε μέτρησης σύμφωνα με το σφάλμα του οργάνου μετρήσεων.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.7.3: Ποσοστιαία διαφορά για το  $J\text{NO}_2$  χρησιμοποιώντας στους υπολογισμούς  $2\pi$  sr (σταθμός) και  $4\pi$  sr (μοντέλο).

Όπως και στο όζον παρατηρούμε διαφοροποίηση των τιμών κατά μέσο όρο 15% ανάλογα με το αν η συλλογή ακτινοβολίας που δέχεται το μόριο είναι στο σύνολο της σφαιρική (μοντέλο) ή ημισφαιρική (σταθμός) όπως εξηγείται και στην παράγραφο 4.5.



## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

- Ο ρυθμός φασματικής φωτοδιάσπασης του όζοντος κοντά στο έδαφος τείνει στο μηδέν για  $\lambda > 320\text{nm}$  διότι  $\Phi \rightarrow 0$  ενώ για  $\lambda < 300\text{nm}$  διότι  $f_\lambda \rightarrow 0$ . Ομοίως για τη φασματική φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου η οποία τείνει στο μηδέν για  $\lambda > 420\text{nm}$  διότι  $\Phi \rightarrow 0$  και για  $\lambda < 300\text{nm}$  διότι  $f_\lambda \rightarrow 0$ .
- Τα αερολύματα μειώνουν τη φωτοδιάσπαση του όζοντος σε ποσοστό που μπορεί να φθάσει μέχρι και 40% κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης, με ελάχιστες εξαιρέσεις όπου μπορεί να φθάσει και το 80% (2003, «μαύρο σύννεφο» πάνω από την Κρήτη).
- Η επίδραση των αερολυμάτων στη φωτοδιάσπαση του διοξειδίου του αζώτου είναι θετική καθώς μπορούν να την ενισχύσουν μέχρι και 2.5% λόγω πολλαπλής σκέδασης τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ σε περιπτώσεις όπου έχουμε επεισόδια σκόνης μπορούν να την ελαττώσουν μέχρι και 20%.
- Η διαφοροποίηση για τον υπολογισμό των  $\text{JO}^1\text{D}$  και  $\text{JNO}_2$  με τη χρήση  $2\pi$  sr (σταθμός) και  $4\pi$  sr (μοντέλο) μπορεί να φθάσει το 12% και το 15% αντίστοιχα.
- Στην αξιολόγηση των μετρήσεων φαίνεται το μοντέλο να υπολογίζει λίγο υψηλότερες τιμές για  $\text{JO}^1\text{D}$  και λίγο χαμηλότερες τιμές για το  $\text{JNO}_2$  (ιδιαίτερα το χειμώνα που είναι χαμηλότερες οι τιμές)

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A.C. Vandaele, C. Hermans, S. Fally, M. Carleer, M-F. Merienne, A. Jenouvrier, B. Coquart, R. Colin (2003) :Absorption cross sections of NO<sub>2</sub> : imulation of temperature and pressure effects, *Journal of Quantitative Spectroscopy& Radiative Transfer* 76 373-391
2. A.F. Bais, A. Kazantzidis, S. Kazadzis, D.S. Balis, C.S. Zerefos, C. Meleti (2005) : Deriving an effective aerosol single scattering albedo from spectral surface UV irradiance measurements, *Atmospheric Environment* 39 1093–1102
3. Christian A. Gueymard (2004) : The sun’s total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models, *Solar Energy* 76 423–453
4. Coleen M. Roehl, John J. Orlando, Geoffrey S. Tyndall, Richard E. Shetter, Gabriel J. Vazquez,Christopher A. Cantrell, and Jack G. Calvert (1994): Temperature Dependence of the Quantum Yields for the Photolysis of NO<sub>2</sub> near the Dissociation Limit, *J. Phys. Chem.*,98, 7837-7843
5. E. Gerasopoulos, G. Kouvarakis, M. Vrekoussis, M. Kanakidou, and N. Mihalopoulos, 2005 :Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 110, D15309, 12 PP
6. Evangelos Gerasopoulos, Giorgos Kouvarakis, Mihalis Vrekoussis,Christos Donoussis, Nikolaos Mihalopoulos, Maria Kanakidou (2006) :Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment* 40 3057–3069
7. Gardner E. P., Sperry P.D.,Calvert J.G, 1987 : Primary Quantum Yields of NO<sub>2</sub> Photodissociation , *J. Geophys. Res.*,92,6642
8. H. Berresheim, C. Plass-Dulmer, T. Elste, N. Mihalopoulos, and F. Rohrer, 2003 : OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS:Measurements and relationship with ozone photolysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 639–649
9. Hong Liao, Yuk L. Yung, John H. Scinfeld, 1999: Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 104, NO. D19, pages 23,697-23,707
10. J(O<sup>1</sup>D) Filter Radiometer Manual, Dec. 1996
11. J. E. Penner et al., in *Climate Change 2001: The Scientific Basis Working Group I to the Third Assess-ment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, Cambridge Univ. Press, Cambridge,2001], pp. 289-348
12. J. Haywood, O. Boucher, *Rev. Geophys.* 38, 513 (2000)
13. J. Lelieveld et al. , 2001: The Indian Ocean Experiment: Widespread Air Pollution from South and Southeast Asia, *Science* 291, 1031
14. JPL15-2006, Section 4. Photochemical data
15. J. Malicet, D. Daumont, J. Charbonnier, C. Parrisé, A. Chakir and J. Brion ,1995: Ozone UV Spectroscopy. II. Absorption Cross-Sections and Temperature Dependence, *Journal of Atmospheric Chemistry* 21:263-273,1995
16. J. Orphal, (2003) :A critical review of the absorption cross-sections of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the ultraviolet and visible, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 185–209
17. Joseph, J. H., Wiscombe, W. J., and Weinmann, J. A , 1976 : The Delta-Eddington approximation of radiative flux transfer, *J. Atmos. Sci.*, 33, 2452–2459
18. L. T. Molina, M. J. Molina, 1986: Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185- to 350-nm Wavelength Range, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 91, NO. D13, PP. 14,501-14,508

19. N. Hatzianastassiou, B. Katsoulis and I. Vardavas, 2005 : Global distribution of aerosol direct radiative forcing in the ultraviolet and visible arising under clear skies, *Tellus* (2004), 56B, 51–71, *Journal of Geophysical Research*, VOL. 110, D15309, doi:10.1029/2005JD005991
20. N. Benas, N. Hatzianastassiou, C. Matsoukas, A. Fotiadi, N. Mihalopoulos, I. Vardavas: Aerosol Software Daily Radiative Effect and Forcing Based on MODIS Level 2 data in the Eastern Mediterranean (Crete) 2011, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 12647-12662
21. S. K. Satheesh, V. Ramanathan, 2000: Large differences in tropical aerosol forcing at the top of the atmosphere and Earth's surface, *Nature* 405, 60-63
22. Shettle, E. P. and Weinmann, J. A., 1970.: The transfer of solar irradiance through inhomogeneous turbid atmospheres evaluated by Eddington's approximation, *J. Atmos. Sci.*, 27, 1048–1055.
23. Troe, J. Van, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 73,906 (1969)
24. V. Ramanathan et al, 2001: Indian Ocean Experiment: An integrated analysis of the climate forcing and effects of the great Indo-Asian haze, *J. Geophys. Res.* 106, 28371
25. V. Ramanathan, P. J. Crutzen, 2001 J. T. Kiehl, D. Rosenfeld: Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle, *Science* 294, 2119
26. Vardavas, I. M. and Koutoulaki, K., 1995.: A model for the solar radiation budget of the Northern Hemisphere: Comparison with Earth Radiation Budget Experiment data, *J. Geophys. Res.*, 20 100, 7303-7314.
27. Vardavas, I. M. and Taylor, F. W.: Radiation and Climate: Atmospheric energy budget from satellite remote sensing, *International Series of Monographs on Physics*, 138, Oxford 23 University Press, Oxford, UK, 2011.
28. Y. Matsumi, F. J. Comes, G. Hancock A. Hofzumahaus, A. J. Hynes, M. Kawasaki, and A. R. Ravishankara, 2002 : Quantum yields for production of O(<sup>1</sup> D) in the ultraviolet photolysis of ozone: Recommendation based on evaluation of laboratory data, *Journal of Geophysical Research*, VOL. 107, NO. 0, 10.1029/2001JD000510
29. Γκαρανέ Κατερίνα, Διδακτορική διατριβή: Συμβολή στη μελέτη των μεταβολών του φάσματος της υπεριώδους ακτινοβολίας σε διάφορες κλίμακες χρόνου, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, 2007
30. Δρόσογλου Θεανώ, Διπλωματική εργασία: Μακροχρόνιες τάσεις της ηλιακής ακτινοβολίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, 2010
31. Λυμπεροπούλου Κυριακή, Διπλωματική εργασία : Χρήση νευρωνικών δικτύων για την πρόγνωση της συγκέντρωσης του τροποσφαιρικού όζοντος σε αστικό περιβάλλον, Πανεπιστήμιο Πατρών, Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών στις περιβαλλοντικές επιστήμες, Ιούνιος 2006
32. Μανουσάκης Γιώργος, Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης: Ρυθμοί φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου και του όζοντος στο σταθμό της Φινοκαλιάς: Μελέτη της διακύμανσης τους και επίδραση σε αυτούς του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Αύγουστος 2006
33. Μαρία Κανακίδου, Νικόλαος Μιχαλόπουλος, Γεώργιος Κουβαράκης: Ειδικά Κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο 2008
34. Παπαγιάννης Αλέξανδρος: Φυσική ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος, Διατμηματικό μάθημα Περιβάλλον και Ανάπτυξη, Ε. Μ. Πολυτεχνείο, τομέας Φυσικής, Αθήνα 2005

35. Πρόδρομος Ζάνης Σημειώσεις για την ρύπανση και χημεία της ατμόσφαιρας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Μετεωρολογίας – Κλιματολογίας, Ιούνιος 2008

36. Στεφανόπουλος Παύλος, Μεταπτυχιακή εργασία :Επιπτώσεις των κλιματικών αλλαγών στην οικονομία και την οικολογία, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τομέας Εφαρμογών Φυσικής και Φυσικής Περιβάλλοντος, Ιούνιος 2010