

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Τεχνολογίες ΠΡΟστασίας Περιβάλλοντος  
ΤΕ.ΠΡΟ.Π**

ΤΙΤΛΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ρυθμοί φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου ( $\text{JNO}_2$ ) και του όζοντος ( $\text{JO}^1\text{D}$ ) στο σταθμό της Φινοκαλιάς:  
Μελέτη της διακύμανσης τους και επίδραση σε αυτούς του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας

Photolysis rates of nitrogen dioxide ( $\text{JNO}_2$ ) and ozone ( $\text{JO}^1\text{D}$ ) at the Finokalia monitoring station:  
Study of their variability and of the impact of them of the aerosol optical thickness of the atmosphere

Γιώργος Μανουσάκης

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**Τμήμα  
ΧΗΜΕΙΑΣ**

Ηράκλειο  
Αύγουστος 2006

**«Όσα βουνά κι αν ανεβείτε  
απ' τις κορυφές τους θ' αγναντέψετε  
άλλες κορυφές ψηλότερες, μιαν άλλη  
πλάση ξελογιάστρα και στην κορυφή  
σαν φτάσετε την κατάλληλη, πάλι  
θα καταλάβετε πως βρίσκεστε  
σαν πρώτα κάτω απ' όλα τα' άστρα»**

***Κ. Παλαμάς***

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης που με δέχτηκε  
ως μεταπτυχιακό φοιτητή στο πρόγραμμα του ΕΠΕΑΕΚ  
«Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος»

χωρίς να λάβει υπ' όψη του την ηλικία μου!!! όπως έκανε κάποιο άλλο τμήμα του Πανεπιστημίου Κρήτης όταν ζήτησα να παρακολουθήσω μεταπτυχιακό του πρόγραμμα...

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την Αναπληρώτρια καθηγήτρια ΜΑΡΙΑ ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ για την ανάθεση του θέματος, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε σε όλη την διάρκεια της παρούσας εργασίας μα πιο πολύ για τη βοήθεια της στη συγγραφή και παρουσίαση της εργασίας.

Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε, οι οποίες με βοήθησαν να καταλάβω τις διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα. Την ευχαριστώ τέλος για τις ευκαιρίες που μου προσέφερε, τις ικανότητες που μου καλλιέργησε και τον τρόπο σκέψης που μου δίδαξε.

Ευχαριστώ τον καθηγητή ΕΥΡΙΠΙΔΗ ΣΤΕΦΑΝΟΥ

και τον καθηγητή

ΝΙΚΟΛΑΟ ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟ

που δεχτήκανε να είναι μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής.

Ευχαριστώ τον Ερευνητή Β! βαθμίδας Αστεροσκοπείου Αθηνών ΕΥΑΓΓΕΛΟ ΓΕΡΑΣΟΠΟΥΛΟ για την βοήθεια του στην ανάλυση των μετρήσεων και τη δημιουργία των διαγραμμάτων, για τις συζητήσεις που είχαμε, τις ιδέες και τις προτάσεις του, οι οποίες ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες.

Ευχαριστώ την οικογένεια μου για την συμπαράσταση και την υπομονή που έδειξε τα δύο χρόνια που διήρκεσαν οι σπουδές μου στο πρόγραμμα.

Ευχαριστώ τέλος τον αναγνώστη, για το ενδιαφέρον του για την παρούσα εργασία.

Γιώργος Μανουσάκης

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ -----	5
ABSTRACT -----	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. -----	7
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ -----	7
1.1 Διάδοση Ακτινοβολίας -----	7
1.2 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. -----	7
1.3 Ενεργειακό ισοζύγιο της Γης -----	10
1.4 Διάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα. -----	10
1.5 Εξασθένηση ακτινοβολίας -----	13
1.6 Αλληλεπίδραση ηλιακής ακτινοβολίας με τα αέρια της ατμόσφαιρας -----	13
1.7. Σκέδαση-Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας. -----	15
1.7.1 Σκέδαση Rayleigh -----	15
1.7.2 Σκέδαση Mie -----	16
1.7.3 Μοριακή απορρόφηση -----	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 -----	23
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΡΑΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ -----	23
2.1 Αιωρούμενα Σωματίδια (Particulate Matter-PM). -----	23
2.1.1 Χαρακτηριστικά σωματιδίων. -----	24
2.1.2 Ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων. -----	25
2.1.3 Ορατότητα - Σκέδαση φωτός λόγω αιωρημάτων -----	25
2.2 Οπτικό πάχος σωματιδίων (A.O.T - Aerosol Optical Thickness) -----	26
2.3 Παράμετρος Angstrom -----	28
2.3 Μηχανισμοί παραγωγής και απώλειας αιωρημάτων. -----	28
2.4. Επίδραση ατμοσφαιρικών αιωρημάτων στο περιβάλλον και το κλίμα. -----	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 -----	32
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ -----	32
3.1 Το όζον -----	32
3.2. Το όζον στην τροπόσφαιρα. -----	32
3.2.1 Μελέτη τροποσφαιρικού όζοντος. -----	36
3.2.2 Φωτοδιάσπαση NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> φωτοχημική κατάσταση ισορροπίας -----	38
3.2.3 Κύκλος οξειδωσης υδρογονανθράκων -----	39
3.2.4 Οξειδωση του CO -----	40
3.2.5 Οξειδωση του CH <sub>4</sub> -----	40
3.2.6 Παραγωγή ριζών υδροξυλίου. -----	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 -----	42
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΥΘΜΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΟΥ ΠΑΧΟΥΣ -----	42
4.1 Σκοπός παρούσας μελέτης -----	42
4.2 Ρυθμοί φωτοδιάσπασης -----	43
4.3 Όργανα μέτρησης των ρυθμών φωτοδιάσπασης. -----	45
4.3.1 Ραδιόμετρο με φίλτρο (FR-Filter radiometer). -----	46
4.3.2 Ραδιόμετρο φάσματος (SR-Spectral radiometer). -----	48
4.4 Μέτρηση ρυθμού φωτοδιάσπασης όζοντος -----	48
4.5 Μέτρηση ρυθμού φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου -----	50
4.6 Κβαντική απόδοση (Φ-Quantum yield) της φωτοδιάσπασης του O <sub>3</sub> . -----	51
4.7 Μετρήσεις οπτικού πάχους. -----	59
4.8 Δίκτυο AERONET (AErosol RObotic NETwork) -----	62
4.8.1 Δεδομένα Level 2 από AERONET -----	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 -----	65

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ -----	65
5.1 Χρονοσειρές ρυθμών φωτοδιάσπασης.-----	65
5.2 Θέση Ηλίου – Γης-----	67
5.2.1 Ηλιακή ακτινοβολία.-----	68
5.2.2 Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα.-----	69
5.3 Εποχική διακύμανση των ρυθμών φωτοδιάσπασης.-----	72
5.4. Ημερήσια διακύμανση ρυθμών φωτοδιάσπασης-----	77
5.5 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στα επίπεδα των ρυθμών φωτοδιάσπασης -----	79
5.5.1 Επεισόδια ορυκτής σκόνης:-----	81
5.5.2 Περιπτώσεις ρύπανσης -----	83
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ -----	86
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1-----	87
Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΓΗΣ -----	87
Π1.1 Προέλευση και Σύνθεση -----	87
Π1.2 Η σύσταση της Ατμόσφαιρας ως συνάρτηση του ύψους -----	88
Π1.3 Διαστρωματώσεις της ατμόσφαιρας με βάση την κατανομή της θερμοκρασίας με το ύψος.-----	90
Π1.4 Κατανομή της Ατμοσφαιρικής Μάζας-----	92
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2-----	94
ΙΟΝΤΑ -----	94
Π2.1 Φορτισμένα Σωματίια στην Ατμόσφαιρα-Ιονόσφαιρα -----	94
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3-----	99
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ - ΕΝΕΡΓΕΙΑ -----	99
Π3.1 Μέλαν σώμα -----	99
Π3.1.2 Νόμοι μέλανος σώματος:-----	99
Π3.2 Εκπομπή-Απορρόφηση ακτινοβολίας, χαρακτηριστικά.-----	101
Π3.3 Υπεριώδης ακτινοβολία-UV-----	102
Π3.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία – UV Index--	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4-----	105
Ο ΗΛΙΟΣ-----	105
Π4.1 Στρώματα ήλιου -----	105
Π4.2 Φαινόμενα στην επιφάνεια του ήλιου -----	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5-----	106
ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΟΖΟΝ -----	106
Π5.1 Το όζον στην στρατόσφαιρα -----	106
Π5.2 Καταλυτική καταστροφή στρατοσφαιρικού όζοντος-----	111
Π5.3 Δείκτης ικανότητας παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warning Potential)112	
Π5.4 Δείκτης ικανότητας μείωσης όζοντος (Ozone depletion potential- ODP)113	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6-----	114
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ -----	114
Π6.1 Κατανομή αιωρημάτων-----	114
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7-----	116
ΧΡΟΝΟΣΕΙΡΕΣ-----	116
Π7.1 Ορισμός χρονοσειράς -----	116
Π7.2 Σκοποί ανάλυσης μιας Χρονοσειράς-----	117
Π7.3 Είδη Χρονοσειρών-----	118
Π7.4 Στοιχεία Χρονοσειράς-----	119
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ -----	121

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

Συγκεκριμένα, η φωτοδιάσπαση του  $O_3$  σε διεγερμένο άτομο του  $O^1D$  (singlet oxygen  $JO^1D$ ) είναι η κύρια πηγή των ριζών υδροξυλίου - κύριου οξειδωτικού στην ατμόσφαιρα - που προέρχονται από την μετέπειτα αντίδραση του  $O^1D$  με τους υδρατμούς στην ατμόσφαιρα.

Η φωτοδιάσπαση του  $NO_2$  είναι η πηγή ατομικού οξυγόνου  $O^3P$  (triplet oxygen) που χρειάζεται για τη παραγωγή όζοντος στη τροπόσφαιρα.

Η εργασία αυτή ως σκοπό έχει:

- ❖ Τη μελέτη των επιπέδων και της χρονικής διακύμανσής των ρυθμών φωτοδιάσπασης ( $JNO_2$ ,  $JO^1D$ ) στη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και συγκεκριμένα στο σταθμό του Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ του Π.Κ στη Φινοκαλιά, Λασιθίου με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη χρονική περίοδο 2001-2004.
- ❖ Τη διερεύνηση της πιθανής εξάρτησης τους από το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας. Ο εντοπισμός μιας τέτοιας εξάρτησης αποτελεί ένδειξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα.

Η εργασία παρουσιάζεται σε 5 κεφάλαια και υποστηρίζεται, σε 7 παραρτήματα και με βιβλιογραφικές αναφορές.

Στο κεφάλαιο 1 μελετούμε τη διάδοση της ακτινοβολίας, το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, τη διάδοση της ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα, την εξασθένησή της (σκέδαση, απορρόφηση) από σωματίδια και μόρια μέχρι αυτή να φτάσει στη γη.

Στο κεφάλαιο 2 μελετούμε τα αιωρούμενα σωματίδια και την επίδρασή τους στο περιβάλλον και το κλίμα.

Στο κεφάλαιο 3 μελετούμε το όζον στη τροπόσφαιρα, τη φωτοδιάσπαση του  $O_3$  και του  $NO_2$ . Επίσης μελετούμε την οξείδωση του  $CO$ ,  $CH_4$  και των υδρογονανθράκων.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζουμε τον τρόπο μέτρησης των ρυθμών φωτοδιάσπασης του  $O_3$  και του  $NO_2$ , την εξάρτηση της κβαντικής απόδοσης  $\Phi(\lambda, T)$  μιας αντίδρασης φωτοδιάσπασης και της ενεργού διατομής  $\sigma(\lambda, T)$  της φωτοδιασπώμενης ένωσης, από το μήκος κύματος και τη θερμοκρασία τόσο για το  $O_3$  όσο και για το  $NO_2$ .

Τέλος στο κεφάλαιο 5 επεξεργαζόμαστε τις μετρήσεις των δύο αυτών ρυθμών φωτοδιάσπασης που έγιναν στο σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ στη Φινοκαλιά τα έτη 2001-2004 και παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε γραφήματα μετά από την απαιτούμενη επεξεργασία για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Η όλη παρουσίαση υποστηρίζεται από 7 παραρτήματα.

## ABSTRACT

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

Concretely, the photo-dissociation of  $O_3$  in excited atom  $O^1D$  (singlet oxygen) is the main source of roots of hydroxyl - main oxidant in atmosphere - that emanates from later reaction of  $O^1D$  with water vapours in atmosphere.

The photo-dissociation of  $NO_2$  is the source of individual oxygen  $O^3P$  (triplet oxygen) that needs for the production of ozone in troposphere.

This work as aim has:

- ↻ The study of levels and the time fluctuation of rhythms of photo-dissociation ( $JNO_2$ ,  $JO^1D$ ) in the region of Eastern Mediterranean, in the station of UOC in Finokalia Lasithi with base the measurements that were realised at time period 2001-2004.
- ↻ The investigation of their likely dependence from the optical thickness of atmosphere. The localisation of such dependence shows the interactions between wind and multiplet phase in atmosphere .

This work is presented in 5 chapters and is supported, in 7 appendices and bibliographic reports.

- ↻ In capital 1 we study the distribution of radiation, the electromagnetic spectrum, the distribution of radiation in atmosphere, her decrepitude (scattering, absorption) from particles and molecules until reaches in the ground.
- ↻ In capital 2 we study the hovering particles and their effect in the environment and the climate.
- ↻ In capital 3 we study ozone in the troposphere, the photo-dissociation of  $O_3$  and  $NO_2$ . Also we study the oxidation of  $CO$ ,  $CH_4$  and others hydrocarbons
- ↻ In Capital 4 we present the way of measurement of rhythms of photo-dissociation of  $O_3$  and  $NO_2$ , the dependence of quantum yield  $\Phi(\lambda, T)$  of reaction of photo-dissociation and active cross-section  $\sigma(\lambda, T)$  of a photo-dissociation combination from the wave length, from temperature for  $O_3$  and for  $NO_2$ .
- ↻ Finally in capital 5 we processed the measurements of photo-dissociation ( $JO^1D$ ,  $JNO_2$ ) that became in the station of UOC in Finokalia years 2001-2004 and presents the results of measurements in graphs after the required treatment for inference conclusions.
- ↻ The all presentation is supported by 7 appendices.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

## ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΗΛΙΑΚΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

### 1.1 Διάδοση Ακτινοβολίας

Όλα τα αντικείμενα με θερμοκρασία μεγαλύτερη από το απόλυτο μηδέν εκπέμπουν ακτινοβολία η οποία προέρχεται από την ισχυρή ταλάντωση των ηλεκτρονίων των μορίων. Η ακτινοβολία «ταξιδεύει» με τη ταχύτητα του φωτός<sup>1</sup> υπό μορφή κυμάτων που απελευθερώνουν ενέργεια όταν απορροφώνται από κάποιο σώμα.

Σημαντικότερα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας:

- ↪ Τα μεγαλύτερα μήκη κύματος μεταφέρουν λιγότερη ενέργεια. Το εκπεμπόμενο μήκος κύματος εξαρτάται από τη θερμοκρασία του αντικειμένου σύμφωνα με το νόμο Wien (Παράρτημα 3)

$$\lambda_{max} = 2897/T \quad (1.1)$$

Όπου:

$\lambda_{max}$  το μήκος κύματος σε  $\mu m$   
 $T$  η θερμοκρασία του σώματος σε  $K$

- ↪ Ένα σώμα εκπέμπει ακτινοβολία που είναι τόσο περισσότερη, όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του. Σύμφωνα με το νόμο του Planck (Παράρτημα 3), η ένταση μονοχρωματικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μέλαν σώμα σε μήκος κύματος  $\lambda$  εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία του σώματος και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{b\lambda} = \frac{c_1}{[\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)]} \quad (1.2)$$

Όπου:

$c_1 = 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2$   $c_2 = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ m K}$   
 $\lambda$  μήκος κύματος σε  $m$   
 $T$  η θερμοκρασία του σώματος σε  $K$

- ↪ Τα θερμότερα σώματα εκπέμπουν σε ευρύτερη περιοχή του φάσματος σε σχέση με τα ψυχρότερα.

Η ενέργεια που μεταφέρεται με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σχεδόν ποτέ δεν είναι ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος (μονοχρωματική), αλλά αποτελείται από ένα σύνολο μονοχρωματικών ακτινοβολιών. Η κατανομή της ενέργειας ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ονομάζεται **φάσμα**. Η ακτινοβολία στις διάφορες περιοχές του φάσματος (κάθε περιοχή αντιστοιχεί σε ένα διάστημα τιμών του μήκους κύματος), έχει συγκεκριμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα η ορατή ακτινοβολία αντιστοιχεί στην περιοχή με μήκη κύματος  $0.39\mu m$  (ιώδες)  $\sim 0.72\mu m$  (ερυθρό).

### 1.2 Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Ο ήλιος, τυπικό αστέρι του γαλαξία μας, είναι μια πυρακτωμένη αεριώδης μάζα που αποτελείται κυρίως από υδρογόνο και ήλιο. Η θερμοκρασία του πυρήνα

<sup>1</sup>  $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m sec}^{-1}$



του υπολογίζεται σε  $14 \cdot 10^6$  °C και η ένταση ηλιακής ακτινοβολίας<sup>2</sup> στη γη (εξωτερικό όριο ατμόσφαιρας)  $1370 \text{ Wm}^{-2}$  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 κίνησής της γύρω από τον εαυτό της. Το μέγιστο της ηλιακής ενέργειας στο όριο της ατμόσφαιρας παρατηρείται τον Ιανουάριο και το ελάχιστο τον Ιούλιο. Η φασματική κατανομή της ηλιακής ακτινοβολίας αντιστοιχεί σε αυτή του μέλανος σώματος σε θερμοκρασία περίπου 6000K.

**Αν κατατάξουμε όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα σε συνεχόμενη σειρά σε σχέση με το μήκος κύματος τους (ή τη συχνότητά 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,  $C=3 \cdot 10^8 \text{ m sec}^{-1}$  διαφέρουν όμως στη συχνότητά τους, στις εφαρμογές τους και στην παραγωγή τους.

Στις τηλεπικοινωνίες χρησιμοποιούνται τα ραδιοκύματα (ραδιοφωνία, τηλεόραση) και τα μικροκύματα (ραντάρ, κινητή τηλεφωνία, δορυφόροι), τα τελευταία χρόνια όμως χρησιμοποιείται και το υπέρυθρο (οπτικές ίνες). Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που χρησιμοποιούνται στις τηλεπικοινωνίες παράγονται από ηλεκτρικές ταλαντώσεις στις κεραίες, όταν τις τροφοδοτήσουμε με εναλλασσόμενη τάση. Στη φύση υπάρχουν και ηλεκτρομαγνητικά κύματα με ακόμα μεγαλύτερες συχνότητες από αυτές του ραδιοηλεκτρικού φάσματος. Έτσι μετά την περιοχή των μικροκυμάτων έχουμε τα υπέρυθρα κύματα (εκπέμπονται από θερμά σώματα), το ορατό φως (εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση διεγερμένων ατόμων), την υπεριώδη ακτινοβολία, τις ακτίνες Χ, τις ακτίνες γ (εκπέμπονται από ραδιενεργούς πυρήνες) και τις κοσμικές ακτίνες.

Μεταξύ των διαφόρων περιοχών του φάσματος δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός, στα άκρα ή μια υπερκαλύπτει την άλλη. Ανάλογα με τη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος επιλέγουμε και το πως θα το εκφράσουμε δηλ. με τη συχνότητα ή το μήκος κύματος ή την ενέργεια. Έτσι για ραδιοκύματα - μικροκύματα επιλέγουμε κυρίως τη συχνότητα (σε KHz-MHz-GHz), λόγω των τηλεπικοινωνιακών τους εφαρμογών. Για την υπέρυθρη ακτινοβολία και το φως επιλέγουμε συνήθως το μήκος κύματος (σε  $\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ). Τέλος για τις υπεριώδεις ακτίνες, τις ακτίνες Χ και τις ακτίνες γ, επιλέγουμε την ενέργεια (σε eV - KeV - MeV) λόγω του πολύ μικρού μήκους κύματος.

### **Πίνακας 1.1:**

*Κατανομή ηλιακής ενέργειας στις φασματικές περιοχές.*

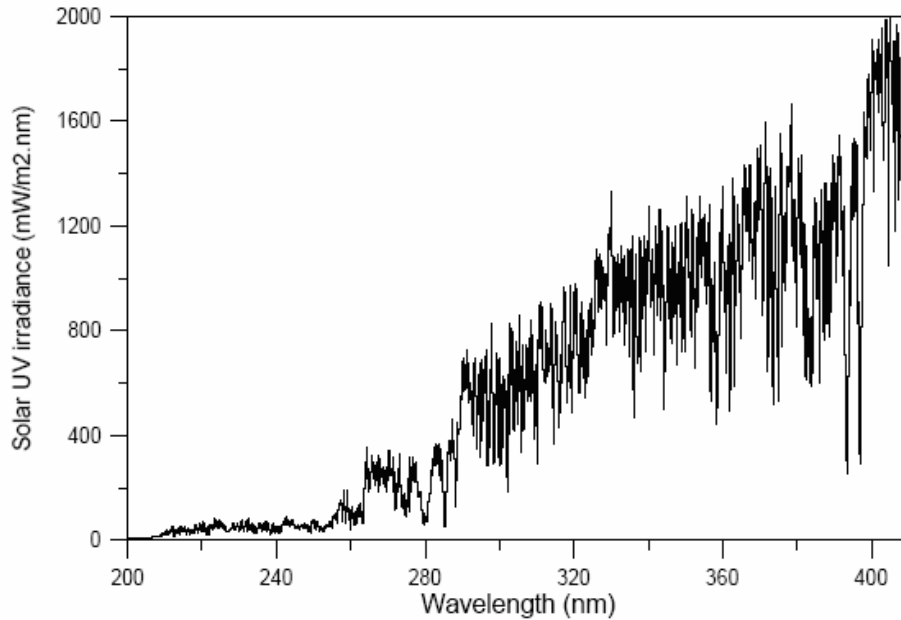
<b>Φασματική περιοχή</b>	<b>Μήκος κύματος (nm)</b>	<b>Ποσοστό ενέργειας %</b>
<b>Υπέρυθρο (IR)</b>	>700	49,4
<b>Ορατό (VIS)</b>	400-700	42,3
<b>Υπεριώδες (UV-A)</b>	400-320	6,3
<b>Υπεριώδες (UV-B)</b>	320-290	1,5
<b>Υπεριώδες (UV-C)</b>	<290	0,5

<sup>2</sup> Η ηλιακή ενέργεια προέρχεται από θερμοπυρηνικές αντιδράσεις (σύντηξη ατόμων υδρογόνου σε ήλιο) που γίνονται στον πυρήνα του ήλιου. Η ενέργεια μεταφέρεται στην επιφάνεια με ακτινοβολία ή με κατακόρυφη μεταφορά του υδρογόνου.

Η υπέρυθρη ακτινοβολία βρίσκεται ανάμεσα στο ορατό μέρος του φάσματος και στην μικροκυματική ακτινοβολία και χωρίζεται στο:

- ✓ Κοντινό υπέρυθρο:  $\lambda=0.7-5\mu\text{m}$
- ✓ Μέσο υπέρυθρο:  $\lambda=5-40\mu\text{m}$
- ✓ Μακρινό υπέρυθρο:  $\lambda=40-350\mu\text{m}$

Πληροφορίες για την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και τους παράγοντες που την επηρεάζουν δίνονται στο Παράρτημα 3



**Εικόνα 1.1:** Η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία (Solar UV radiance) ως συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ -wavelength) στο όριο της ατμόσφαιρας σύμφωνα με το φάσμα ATLAS-3

### Το Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα I

Μικρό μήκος κύματος

Μήκος κύματος σε μέτρα (m):  $10^{-12}$  m,  $10^{-11}$  m,  $10^{-10}$  m,  $10^{-9}$  m,  $10^{-8}$  m,  $10^{-7}$  m,  $10^{-6}$  m

Ακτίνες X, 1 nm, Υπεριώδες, 1 μm, Ορατό, 1 μm

### Το Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα II

Μεγάλο μήκος κύματος

Μήκος κύματος σε μέτρα (m):  $10^{-5}$  m,  $10^{-4}$  m,  $10^{-3}$  m,  $10^{-2}$  m,  $10^{-1}$  m, 1 m,  $10^1$  m,  $10^2$  m,  $10^3$  m

1 mm, 1 cm, μικροκύματα, UHF, VHF, ραδιόφωνο, μεσαία κύματα, ραδιόφωνο, 1 km, Ραδιοκύματα

Ακτίνες γ	Ακτίνες X	Υπεριώδη ακτινοβολία	Ορατό φως	Υπέρυθρη ακτινοβολία	Μικροκύματα	Ραδιοκύματα
Τυπικό μήκος κύματος $10^{-12}$ m	Τυπικό μήκος κύματος $10^{-10}$ m	Τυπικό μήκος κύματος $10^{-6}$ m	Τυπικό μήκος κύματος $5 \cdot 10^{-7}$ m	Τυπικό μήκος κύματος $10^{-2}$ m	Τυπικό μήκος κύματος 1cm	Τυπικό μήκος κύματος από 1mm έως 1km
Πηγές: ραδιενεργά υλικά, όπως πχ. το ουράνιο	Πηγές: Σαλίνες ακτίνων X	Πηγές: Σώματα σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, ο Ήλιος, οι σπινθήρες, οι λάμπες υδραργύρου.	Πηγές: Θερμά σώματα, ο Ήλιος, τα λέιζερ, οι σαλίνες αλάτι, οι φωταγωγά μεμβράνες (LED).	Πηγές: Θερμά σώματα, ο Ήλιος.	Πηγές: Ποικίλοι ραντάρ, τηλεπικοινωνιών, φούρνοι μικροκυμάτων	Πηγές: Ραδιοφωνικοί και τηλεοπτικοί πομποί
Επικίνδυνη ακτινοβολία	Επικίνδυνη ακτινοβολία	Επικίνδυνη ακτινοβολία	Επικίνδυνη ακτινοβολία	Επικίνδυνη ακτινοβολία	Οι πιθανοί κίνδυνοι είναι αντικείμενο έρευνας	Καθαρές με ειδικές προδιαγραφές
Ανιχνεύονται από ειδικές διατάξεις πχ. ακαριβήτης Geiger-Muller	Ανιχνεύτης: Φωτογραφικό φιλμ	Ανιχνεύτης: Φωτογραφικό φιλμ, το ανθρώπινο δέρμα (προκαλεί το μαύρισμα), φθορίζουσες ουσίες.	Ανιχνεύτης: Οφθαλμός, φωτογραφικό φιλμ, φωτοευαίσθητες αντιτάσεις (LDR) φωτοκύτταρα.	Ανιχνεύτης: Ανθρώπινο δέρμα, θερμομετρο καλυμμένο με χαρτί ύφασμα, θερμοεναίσθητες αντιτάσεις (thermistors).	Κεραίες με ειδικές προδιαγραφές	Κεραίες με ειδικές προδιαγραφές

Εικόνα 1.2: Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

(<http://users.ker.sch.gr/apouliassis/Quantum%20Mechanics/waves.htm>)

### 1.3 Ενεργειακό ισοζύγιο της Γης

Στην ισορροπία, η μέση (εισερχόμενη – εξερχόμενη) ακτινοβολία στην κορυφή της ατμόσφαιρας είναι μηδέν. Μια αλλαγή, είτε στην ορατή είτε στην υπέρυθρη ακτινοβολία αλλάζει την ισορροπία αυτή. Η επερχόμενη δυσαναλογία καλείται ενεργειακή διαταραχή  $\Delta F$  (radiative forcing). Θετικό ενεργειακό ισοζύγιο τείνει να θερμάνει την επιφάνεια της γης κατά μέσο όρο. Αρνητικό ισοζύγιο τείνει να την ψύξει. Η ενεργειακή διαταραχή επηρεάζεται φυσικά από:

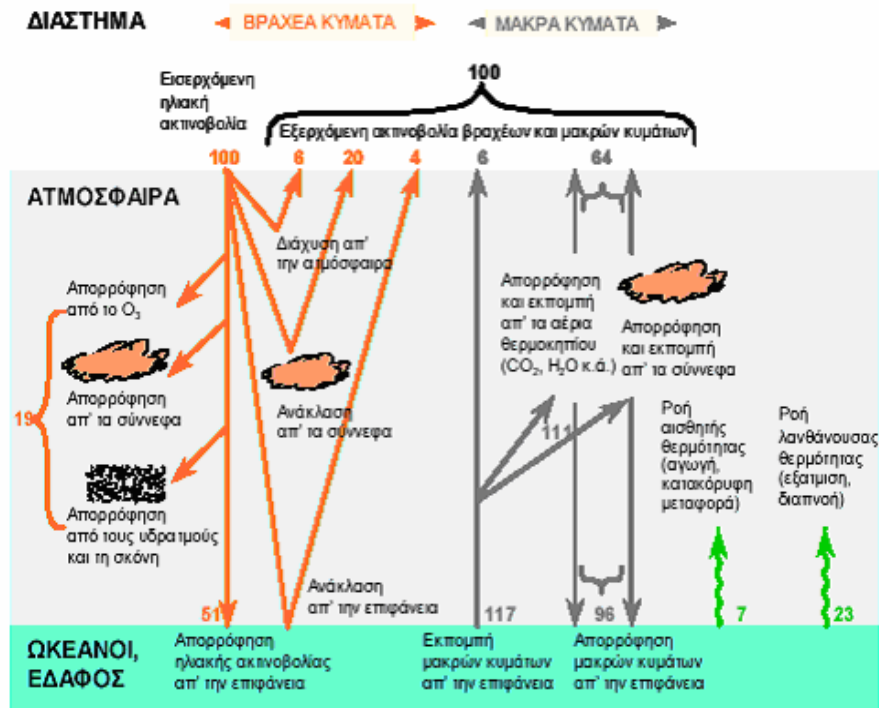
1. Τη διακύμανση της ηλιακής ακτινοβολίας
2. Τις ηφαιστειακές εκρήξεις

Ορίζουμε ως Ευαισθησία κλίματος (climate sensitivity- $\lambda$ ) σε μια ενεργειακή διαταραχή  $\Delta F$  το λόγο

$$\lambda = \Delta T / \Delta F \quad (1.3)$$

Όπου

$\lambda$  η ευαισθησία κλίματος ( $K/W m^{-2}$ ) και κυμαίνεται από 0.7-1  $K / (W m^{-2})$   
 $\Delta T$  η μεταβολή της θερμοκρασίας  
 $\Delta F$  η ενεργειακή διαταραχή ( $W m^{-2}$ )



Εικόνα 1.3: Ενεργειακό ισοζύγιο της Γης. Τα μεγέθη δίνονται ως ποσοστά επί της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας. (Δ. Κουτσογιάννης, Θ. Ξανθόπουλος – Ε.Μ.Π)

### 1.4 Διάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα.

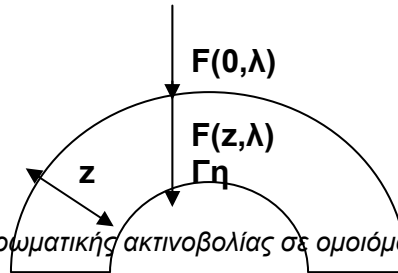
Η ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάδοσή της στην ατμόσφαιρα αλληλεπιδρά με τα συστατικά της ατμόσφαιρας (μόρια, άτομα, αερολύματα...) μέσω οπτικών και φυσικοχημικών φαινομένων και τελικά φτάνει στο έδαφος με εξασθένηση (φαινόμενα σκέδασης, απορρόφησης).

Αν θεωρήσουμε ότι μια μονοχρωματική ακτίνα φωτός μήκους κύματος  $\lambda$  που προσπίπτει και διαδίδεται κάθετα σε μια ομοιογενή ατμόσφαιρα, έχει ένταση  $F(0,\lambda)$ , η ένταση της ακτινοβολίας στο επίπεδο του εδάφους (αφού η ακτίνα διανύσει απόσταση  $z$ ) δίνεται από τη σχέση των Beer-Lambert<sup>3</sup>:

$$F(z, \lambda) = F(0, \lambda) \exp \left[ - \int_0^z a(z', \lambda) dz' \right] \quad (1.4)$$

Όπου:

$a(z', \lambda)$  ο συντελεστής εξασθένησης της ατμόσφαιρας σε  $cm^{-1}$  σε μήκος κύματος  $\lambda$  στη θέση  $z'$



Εικόνα 1.4: Διάδοση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε ομοιόμορφη ατμόσφαιρα πάχους  $z$ .

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

$$a(\lambda) = a_M(\lambda) + a_R(\lambda) = a_{Mscat}(\lambda) + a_{Mabs}(\lambda) + a_{Rscat}(\lambda) + a_{Rabs}(\lambda) \quad (1.5)$$

Όπου

$a_{scat}$  συντελεστής εξασθένησης λόγω σκέδασης

$a_{abs}$  συντελεστής εξασθένησης λόγω απορρόφησης

$M, R$  δείκτες που αναφέρονται στα αιωρούμενα σωματίδια και μόρια της ατμόσφαιρας αντίστοιχα<sup>4</sup>.

Για τα μόρια της ατμόσφαιρας ισχύουν οι σχέσεις:

$$a_{Rscat}(\lambda) = \sigma_R(\lambda) N \quad (1.5\alpha) \quad a_{Rabs}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) N_{αερια} \quad (1.5\beta)$$

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

$\sigma_{abs}(\lambda)$  η ενεργός διατομή απορρόφησης από τα διάφορα αέρια της ατμόσφαιρας.

$N, N_{(αερια)}$  η συγκέντρωση των μορίων, αερίων της ατμόσφαιρας σε  $(cm^{-3})$  που απορροφούν στο συγκεκριμένο μήκος κύματος

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής εξασθένησης  $a(\lambda)$  εξαρτάται:

- ☞ Από το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας  $\lambda$
- ☞ Από τη θερμοκρασία
- ☞ Από την πίεση
- ☞ Από την κατακόρυφη κατανομή της συγκέντρωσης των σκεδαζόντων ή απορροφούντων συστατικών της ατμόσφαιρας.

Αν η ατμόσφαιρα πάχους  $z$  είναι ομοιογενής η εξίσωση (1.4) μπορεί να γραφεί:

$$F(z, \lambda) / F(0, \lambda) = \exp(-\alpha_\lambda Z) = T_\lambda \quad (1.6)$$

Όπου:

$T_\lambda$  η διαπερατότητα (transmissivity)<sup>5</sup> της ατμόσφαιρας

<sup>3</sup> Θεωρούμε ότι τα μόρια της ατμόσφαιρας σκεδάζουν και απορροφούν τη διερχόμενη ακτινοβολία και δεν εκπέμπουν ακτινοβολία.

<sup>4</sup> Συνήθως  $a_{Mscat}(\lambda) > a_{Mabs}(\lambda)$

Με βάση την εικόνα (1.4) αν  $F_{(0,\lambda)}$  είναι η προσπίπτουσα μονοχρωματική ακτινοβολία στη κορυφή της γήινης ατμόσφαιρας και  $F_{(\lambda,\alpha)}$ ,  $F_{(\lambda,r)}$ ,  $F_{(\lambda,t)}$  αντίστοιχα η ακτινοβολία που απορροφάται, ανακλάται και διαδίδεται, στην ομοιογενή σφαίρα πάχους  $z$ , ορίζουμε ως:

- απορροφητικότητα:  $A_\lambda = F_{(\lambda,\alpha)} / F_{(0,\lambda)}$
- ανακλαστικότητα:  $R_\lambda = F_{(\lambda,r)} / F_{(0,\lambda)}$
- διαπερατότητα:  $T_\lambda = F_{(\lambda,t)} / F_{(0,\lambda)}$

Προκειμένου η ενέργεια να διατηρείται (η εκπομπή από τα μόρια της ατμόσφαιρας θεωρείται αμελητέα) θα πρέπει να ισχύει:

$$A_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1 \quad (1.7)$$

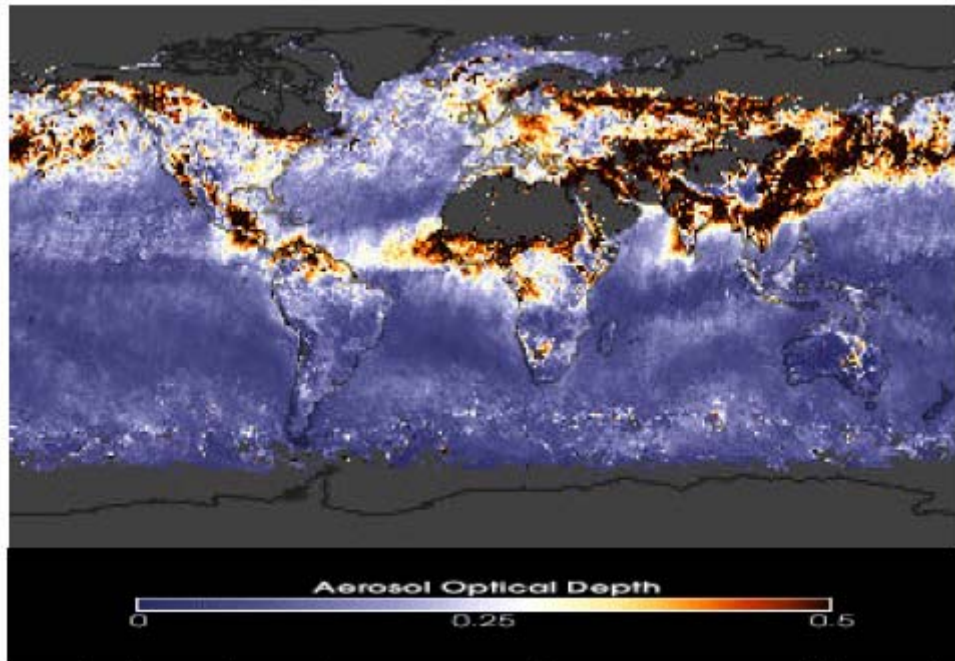
Με παραγωγή της εξίσωσης (1.6) έχουμε:

$$\frac{dF_\lambda}{F_{0,\lambda}} = -a_\lambda dz \quad (1.8)$$

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

$$r(0, z) = \int_0^z a(\lambda, z') dz' \quad (1.9)$$

Η ποσότητα  $r(0, z)$  ονομάζεται οπτικό πάχος (optical thickness ή optical depth) της ατμόσφαιρας για στρώμα πάχους “ $z$ ”. Οι συνηθισμένες τιμές του  $r(0, z)$  κυμαίνονται από 0,1~0,5 ενώ σε εξαιρετικές περιπτώσεις το οπτικό πάχος περνά την τιμή 1.



**Εικόνα 1.5:** Μέσο οπτικό πάχος (0-0.5) των αιρούμενων σωματιδίων πάνω από την επιφάνεια της Γης όπως μετρήθηκε από το δορυφόρο MODIS (NASA Goddard Spac Flight Center, MODIS Science Team)

<sup>5</sup> Στη γενικότερη περίπτωση για τη διαπερατότητα μη ομογενούς ατμοσφαιρικού στρώματος πάχους  $Z_2-Z_1$  ισχύει:  $T_\lambda(z_1, z_2) = \exp(-\int a_\lambda dz')$



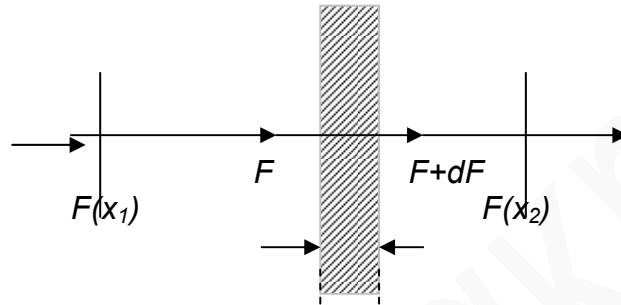
### 1.5 Εξασθένηση ακτινοβολίας

Με βάση το νόμο Beer-Lambert μπορεί να υπολογιστεί η εξασθένηση της ακτινοβολίας  $dF$ <sup>6</sup> όταν αυτή διέρχεται μέσω ενός απορροφητικού στρώματος πάχους  $dx$

$$dF = -b_a \cdot F \cdot dx \quad (dl = -b_a \cdot l \cdot dx) \quad (1.10)$$

Όπου:

$b_a$  ο συντελεστής απορρόφησης του απορροφητικού μέσου σε μονάδες  $m^{-1}$   
 $F(x_1)$ ,  $F(x_2)$  η εισερχόμενη και η εξερχόμενη ακτινοβολία αντίστοιχα.



**Εικόνα 1.6:** Διάδοση μονοχρωματικής ακτινοβολίας διαμέσου μέσου πάχους  $dx$ .

Η εξερχόμενη ακτινοβολία συναρτήσει της εισερχόμενης ορίζεται ως:

$$F(x_2) = F(x_1) \exp(-\delta_a) \quad (1.11)$$

Η απορροφητικότητα (absorbance) στρώματος ορίζεται ως:

$$\alpha = \frac{F(x_1) - F(x_2)}{F(x_1)} = 1 - \tau \quad (1.12)$$

Ο συντελεστής απορρόφησης ( $\sigma$ ) μιας ένωσης ή μορίου είναι μια χαρακτηριστική παράμετρος της ένωσης ή του μορίου και αντιστοιχεί στην απορρόφηση που προκαλεί το ένα μόριο της.

$$\sigma_a = \frac{b_a}{n} \quad (1.13)$$

Όπου:

$n$  ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου

$b_a$  ο συντελεστής απορρόφησης του απορροφητικού μέσου σε  $m^{-1}$

Ο συνολικός συντελεστής απόσβεσης (extinction coefficient) του μέσου δίνεται από τη σχέση:

$$b_{ext} = b_a + b_s \quad (1.14)$$

Όπου:

$b_a$  ο συντελεστής απορρόφησης του απορροφητικού μέσου σε  $m^{-1}$

$b_s$  ο συντελεστής διασποράς του απορροφητικού μέσου σε  $m^{-1}$

Πιο γνωστό φαινόμενο είναι το Rayleigh scattering στο οποίο οφείλεται το μπλε χρώμα του ουρανού (διασπορά της ακτινοβολίας) από μόρια στην ατμόσφαιρα.

### 1.6 Αλληλεπίδραση ηλιακής ακτινοβολίας με τα αέρια της ατμόσφαιρας

Η ηλιακή ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τα μόρια και τα άτομα της ατμόσφαιρας. Η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα μόρια της ατμόσφαιρας σχετίζεται

<sup>6</sup> Πολλές φορές χρησιμοποιούμε το συμβολισμό  $dl$  για την εξασθένηση της ακτινοβολίας.

κυρίως με τις μεταπτώσεις, (οπτικές μεταβάσεις) μεταξύ των επιτρεπόμενων κβαντισμένων ενεργειακών επιπέδων των μορίων. Τα ενεργειακά αυτά επίπεδα συσχετίζονται με ηλεκτρονικές ταλαντωτικές και περιστροφικές μεταπτώσεις ή σε συνδυασμό ταλαντωτικών – περιστροφικών μεταπτώσεων. Για κάθε μόριο επιτρέπονται συγκεκριμένες τροχιές ηλεκτρονίων, εύρος δονήσεων και ρυθμός περιστροφής.

Κάθε πιθανός συνδυασμός των τριών μπορεί να προσδιοριστεί με ένα επίπεδο ενέργειας το οποίο είναι το άθροισμα των τριών ενεργειών. Κάθε μόριο «ανεβαίνει» ή «κατεβαίνει» σε κάποιο επίπεδο ενέργειας απορροφώντας ή εκπέμποντας ακτινοβολία. Δεδομένου ότι ένα μόριο απορροφά και ακτινοβολεί ενέργεια σε διαχωρισμένες ποσότητες (που αντιστοιχούν στις επιτρεπόμενες αλλαγές στο επίπεδο ενέργειάς του), συνεπάγεται ότι μπορεί να αντιδράσει με ακτινοβολία που έχει συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Έτσι όταν ένα αέριο της ατμόσφαιρας, σε μοριακή μορφή, απορροφήσει ένα φωτόνιο από την προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία (νόμος διατήρησης ορμής και ενέργειας), μεταβαίνει από μια βασική σε μια διεγερμένη κατάσταση με αποτέλεσμα το μόριο να αποθηκεύει εσωτερικά ενέργεια ως:

- i. Ηλεκτρονική ενέργεια ( $E_{el}$ ): Σχετίζεται με την κατανομή των ηλεκτρονίων στις επιτρεπόμενες στάθμες ενέργειας του μορίου.
- ii. Περιστροφική ενέργεια ( $E_{rot}$ ): Αντιστοιχεί σε περιστροφή του μορίου γύρω από το κέντρο μάζας του.
- iii. Ενέργεια ταλάντωσης ( $E_{vib}$ ): Οφείλεται στην ταλάντωση των ατόμων που συγκροτούν το μόριο (*Serway et al. 2000*).

Αν η προσπίπτουσα ηλιακή ακτινοβολία έχει αρκετά μικρό μήκος κύματος (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 «ν» της απορροφούμενης ηλιακής ακτινοβολίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1.15)$$

Όπου:

$\Delta E = E_2 - E_1$ , η ενεργειακή διαφορά  
 $h$  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 υπέρυθρου ( $\lambda > \sim 0,78 \mu\text{m}$ ).

$$\lambda = c/\nu = h \cdot c/\Delta E \quad (\text{σχέση Bohr}) \quad (1.16)$$

Όπου

$c$  η ταχύτητα του φωτός

Δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του μοριακού αερίου είναι περιορισμένος το μόριο σύντομα θα επιστρέψει στην αρχική ενεργειακή του κατάσταση.

Για την αποδιέγερση του μορίου υπάρχουν δύο μηχανισμοί:

- i. Ακτινοβολητική μετάπτωση (Radiative decay): Το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει πίσω στη βασική του ενεργειακή κατάσταση εκπέμποντας ένα φωτόνιο που έχει ακριβώς την ίδια ενέργεια και συχνότητα με αυτή του αρχικού προσπίπτοντος φωτονίου και εκπέμπεται σε μια τυχαία διεύθυνση.
- ii. Θερμοποίηση (Thermalization): Σε σχετικά υψηλά πιέσεις ( $\sim 1 \text{atm}$ ) τα μόρια της ατμόσφαιρας συνεχώς αλληλεπιδρούν μέσω συγκρούσεων. Έτσι η ενέργεια  $\Delta E$  που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση του μορίου να μετατραπεί σε άλλες μορφές ενέργειας (κινητική  $\rightarrow$  θερμική).

Στην περίπτωση αυτή έχουμε τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και λέμε ότι το φωτόνιο έχει απορροφηθεί.

Η ηλιακή ακτινοβολία λοιπόν κατά τη διάδοσή της στην ατμόσφαιρα εξασθενεί. Η εξασθένιση αυτή οφείλεται σε φαινόμενα σκέδασης (μηχανισμός 1) και απορρόφησης (μηχανισμός 2)

### 1.7. Σκέδαση-Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας.

Η σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας οφείλεται τόσο στην ύπαρξη των μορίων της ατμόσφαιρας (φαινόμενο σκέδασης Rayleigh) όσο και των αιωρούμενων σωματιδίων (φαινόμενο σκέδασης Mie). Και στις δύο περιπτώσεις το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που επανεκπέμπεται παραμένει σταθερό (ελαστική σκέδαση). Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί και η ύπαρξη μη ελαστικής σκέδασης (σκέδαση Raman) η οποία οφείλεται στα μόρια της ατμόσφαιρας  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O$  κλπ (Measures 1992).

Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας οφείλεται επίσης στα αιωρούμενα σωματίδια (απορρόφηση στην περιοχή του UV κυρίως από σωματίδια που περιέχουν πυρίτιο), αλλά κυρίως στα μόρια της ατμόσφαιρας. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας από μόρια της ατμόσφαιρας μπορεί να οδηγήσει σε φωτοδιάσπαση του μορίου (φωτοχημικές αντιδράσεις) ή σε φωτοϊονισμό (αποβολή ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας των ατόμων). Αυτό συμβαίνει κυρίως στην UV ηλιακή ακτινοβολία η οποία απορροφάται στα υψηλά ατμοσφαιρικά στρώματα. Τα μεγαλύτερα μήκη κύματος διεισδύουν βαθύτερα στην ατμόσφαιρα μέχρι να απορροφηθούν από τα αέρια. Όσο πλησιάζουμε στην επιφάνεια της Γης τόσο αυξάνεται η πυκνότητα της ατμόσφαιρας και παράλληλα αυξάνεται και η απορρόφηση της UV.

#### 1.7.1 Σκέδαση Rayleigh

Στη σκέδαση Rayleigh τα σκεδάζοντα σωματίδια (μόρια) της ατμόσφαιρας έχουν διάμετρο μικρότερη από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $a \ll \lambda$ ). Για το ορατό φως έχουμε σωματίδια διαμέτρου  $\leq 0.1 \mu m$ .

Οι βασικές αρχές της μοριακής σκέδασης περιγράφηκαν από τον Rayleigh το 1871.

Η διαφορική ενεργός διατομή σκέδασης  $d\sigma_R/d\Omega$  για μονοχρωματικό πολωμένο φως και για ισοτροπικά μόρια δίνεται από τη σχέση:

$$d\sigma_R/d\Omega = [\pi^2(n^2-1)^2/N^2\lambda^4][\cos^2\varphi \cdot \cos^2\theta + \sin^2\varphi] \quad (1.17)$$

$$(n-1) = (n_s-1)[1 + \alpha T_s]/(1 + \alpha T) \quad (1.18)$$

Όπου:

$n$  Το πραγματικό μέρος του δείκτη διάθλασης της ατμόσφαιρας

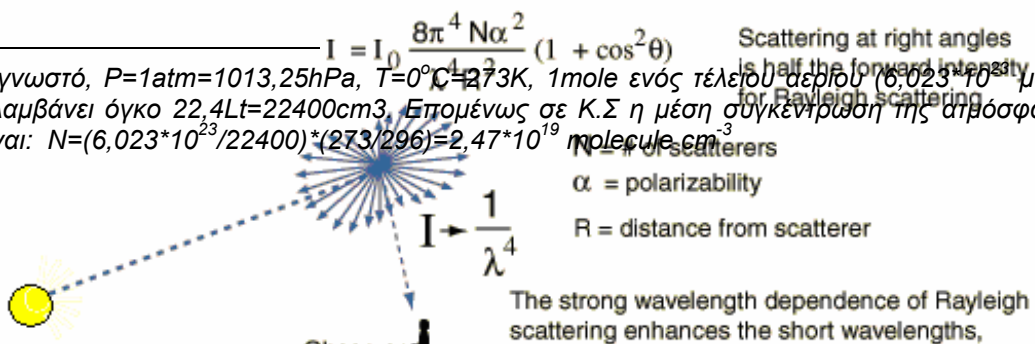
$T, P$  Θερμοκρασία και πίεση ατμόσφαιρας αντίστοιχα.

$T_s = 15^\circ C$       $P_s = 1013,25 hPa$       $n_s = 1,00025$

$N$  συγκέντρωση ( $molecule\ cm^{-3}$ ) των αερίων της ατμόσφαιρας.<sup>7</sup>

$\theta, \varphi$  οι γωνίες που σχηματίζουν η προσπίπτουσα και η σκεδαζόμενη πολωμένη ακτινοβολία αντίστοιχα (σφαιρικές συντεταγμένες).

<sup>7</sup> Ως γνωστό,  $P=1atm=1013,25hPa$ ,  $T=0^\circ C=273K$ , 1mole ενός τέλει αερίου ( $6,023 \cdot 10^{23}$  μόρια) καταλαμβάνει όγκο  $22,4Lt=22400cm^3$ . Επομένως σε Κ.Σ η μέση συγκέντρωση της ατμόσφαιρας θα είναι:  $N=(6,023 \cdot 10^{23}/22400) \cdot (273/296)=2,47 \cdot 10^{19} molecule\ cm^{-3}$





**Εικόνα 1.7:** Παραστατική απεικόνιση σκέδασης Rayleigh  
(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmo/blusky.html>)

Με βάση την εξίσωση (1.17) η σκέδαση από τη μοριακή ατμόσφαιρα (σκέδαση Rayleigh) είναι αντιστρόφως ανάλογη του  $\lambda^4$  ( $\sim\lambda^{-4}$ ), έτσι η ηλιακή ακτινοβολία με μικρότερο μήκος κύματος (μπλε περιοχή του φάσματος  $\lambda > 450\text{nm}$ ) σκεδάζεται πιο έντονα απ' ό,τι η ακτινοβολία στην ερυθρά περιοχή του φάσματος ( $\lambda > 650\text{nm}$ ), έτσι εξηγείται και το μπλε χρώμα του καθαρού ουρανού.

Μια τυπική μέση τιμή της  $d\sigma_R/d\Omega$  για  $\lambda=700\text{nm}$  σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι:  $d\sigma_R/d\Omega=2 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$

Αν ολοκληρωθεί η εξίσωση (1.17) σε μια στερεή γωνία  $4\pi$  έχουμε

$$d\sigma_R (\text{ολικό}) = (8\pi/3)[\pi^2(n^2-1)^2/N^2\lambda^4] \quad (1.19)$$

Στο επίπεδο της θάλασσας ( $P=1\text{atm}$ ,  $T=296\text{K}$ ) η ολική ενεργός διατομή σκέδασης Rayleigh σε  $\text{cm}^{-1}$  είναι:

$$\sigma_R(\text{cm}^2) = (1,18 \cdot 10^{-8}/N)[550\text{nm}/\lambda(\text{nm})]^4 \quad (1.20)$$

Ο ολικός συντελεστής σκέδασης Rayleigh σε ( $\text{cm}^{-1}$ ) είναι:

$$N\sigma_R(\text{cm}^2) = 1,18 \cdot 10^{-8}[550\text{nm}/\lambda(\text{nm})]^4 \quad (1.21)$$

Οι παραπάνω σχέσεις ισχύουν κατά προσέγγιση επειδή ο δείκτης διάθλασης της ατμόσφαιρας παραμένει σταθερός με το μήκος κύματος στο ορατό τμήμα του φάσματος.

Από την εξίσωση (1.17) στη περίπτωση της πολωμένης ακτινοβολίας (laser) η ενεργός διατομή της οπίσθιας σκέδασης Rayleigh ( $\theta=\pi$ ) από τα μόρια της ατμόσφαιρας, στο επίπεδο της θάλασσας δίνεται από:

$$d\sigma_R(\theta=\pi)/d\Omega = 5,45 \cdot 10^{-28}[550\text{nm}/\lambda(\text{nm})]^4 \quad (1.22)$$

Ο συντελεστής οπίσθιας σκέδασης όγκου  $\beta_R$  στο επίπεδο της θάλασσας σε  $\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$  δίνεται από τη σχέση:

$$\beta_R = N\sigma_R(\theta=\pi) = 1,39 \cdot 10^{-8}[550\text{nm}/\lambda(\text{nm})]^4 \quad (1.23)$$

### 1.7.2 Σκέδαση Mie

Στη σκέδαση Mie σημαντικό ρόλο έχει το μέγεθος του σκεδάζοντος σωματιδίου σε σχέση με το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Ορίζουμε ως παράμετρο μεγέθους  $\alpha$  των σκεδαζόμενων σωματιδίων

$$\alpha = 2\pi r/\lambda = \pi d_p/\lambda \quad (1.24)$$

Όπου:

$r$  η ακτίνα ( $d_p$  η διάμετρος)

$\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Τα σκεδαζόμενα σωματίδια έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από  $0.01\mu\text{m}$  (πυρήνες Aitken) μέχρι  $10^2$ - $10^4\mu\text{m}$  (σταγόνες βροχής) ή ακόμα ως  $1\text{cm}$  (χαλάζι).

Στη σκέδαση Mie τα σκεδάζοντα σωματίδια της ατμόσφαιρας (αιωρούμενα σωματίδια, ομίχλη) έχουν συγκρίσιμη διάμετρο με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε  $\alpha \approx 1$ . Αν η διάμετρος των σωματιδίων είναι  $d_p > 100\mu\text{m}$  όπως π.χ οι σταγόνες βροχής, έχουμε φαινόμενα πολλαπλής σκέδασης και  $\alpha \gg 1$ .

Η σκέδαση του φωτός από διηλεκτρικές σφαίρες με διάμετρο συγκρίσιμη με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ηλιακής ακτινοβολίας, μελετήθηκε από τον Mie το 1908 ο οποίος κατέδειξε την πλήρη ασυμμετρία που υπάρχει ανάμεσα στην ε-

μπρόσθια σκέδαση (forward scattering) και την οπίσθια σκέδαση (back scattering, εικόνα 1.8).

Για σωματίδια με  $d_p > \lambda$  υπερτερεί η εμπρόσθια σκέδαση.

Η σκεδαζόμενη ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$F_{scat} = C_{scat} * F_o \quad (1.25)$$

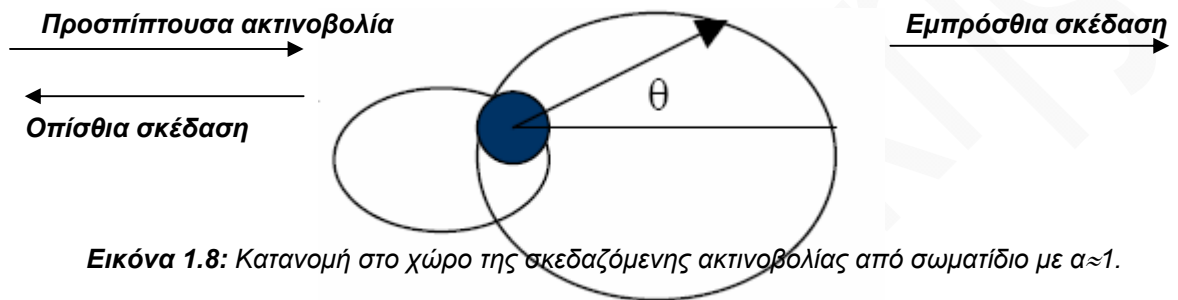
Όπου:

$F_o$  ( $Wm^{-2}$ ) η ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας στα σωματίδια

$C_{scat}$  ( $m^2$ ): η ενεργός διατομή απλής σκέδασης από τα σωματίδια.

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τα σωματίδια αυτά κατανέμεται στο χώρο ανάλογα με τις διαστάσεις (τιμή συντελεστή  $\alpha$ ).

Αν το σωματίδιο είναι ισότροπο (σκεδαρίζει με σφαιρική συμμετρία) η κατανομή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στο χώρο είναι συμμετρική με άξονα συμμετρίας τη διεύθυνση του κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.



Εικόνα 1.8: Κατανομή στο χώρο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από σωματίδιο με  $\alpha > 1$ .

Όπως φαίνεται από την εικόνα 1.8 η προσπίπτουσα ακτινοβολία σκεδαζεται από το σωματίδιο σε γωνία  $\theta$  και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία κατανέμεται συμμετρικά στο χώρο, (εμπρόσθια σκέδαση  $\theta=0^\circ$ , οπίσθια σκέδαση  $\theta=180^\circ$ ).

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μπορεί να οριστεί με τη βοήθεια της συνάρτησης φάσης  $P(\Theta)$ :

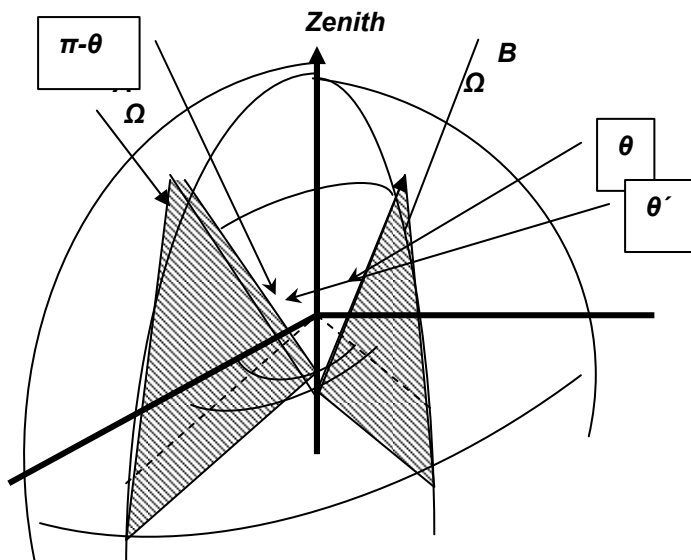
$$\int_0^{4\pi} \frac{P(\Theta)}{4\pi} d\Omega = 1 \quad (1.26)$$

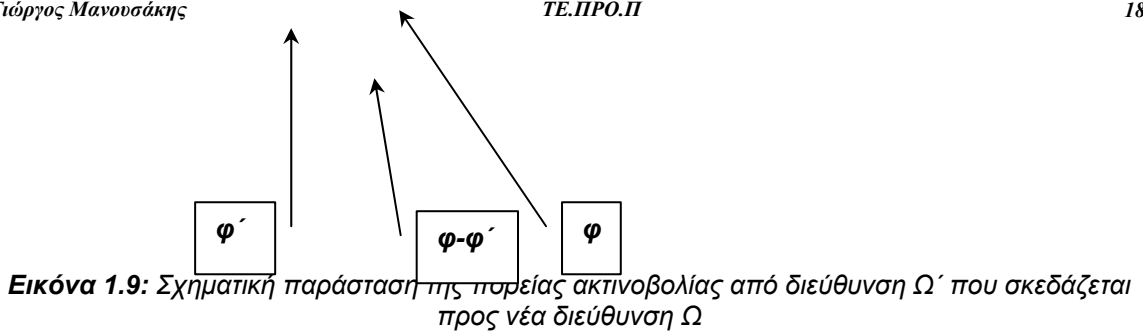
Όπου:

$\Omega$  η στερεά γωνία ( $\Omega = \sin\Theta d\theta d\varphi$ )

Η συνάρτηση φάσης  $P(\Theta)$  εκφράζει την πιθανότητα για ένα φωτόνιο το οποίο προσπίπτει σε ένα σκεδαστή (σωματίδιο) υπό γωνία  $\theta$  να σκεδαστεί προς τη διεύθυνση  $\theta'$  όπου  $\Theta = \theta' - \theta$

Στο σχήμα 1.9 παρουσιάζονται γραφικά διάφορες γωνίες που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της διάδοσης της ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα.





Η συνάρτηση φάσης  $P(\Theta)$  μπορεί να γραφεί ως:

$$P(\Theta) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos \Theta)^{3/2}} \quad (1.27)$$

Όπου

$g$  παράγοντας ασυμμετρίας και είναι αντιπροσωπευτικός της διεύθυνσης σκέδασης των φωτονίων.

- Για  $g=1$  έχουμε πλήρη εμπρόσθια σκέδαση
- Για  $g=-1$  έχουμε πλήρη οπισθοσκέδαση
- Για  $g=0$  έχουμε ισοτροπική σκέδαση και σκέδαση Rayleigh.

Για τα νέφη ο παράγοντας  $g$  έχει τιμές  $0,8 \sim 0,9$  ενώ μειώνεται σε  $0,5 \sim 0,7$  για τα αιωρούμενα σωματίδια (Van der Hulst, 1957, Shettle and Fenn, 1979).

Τα ποσοστά σκέδασης και απορρόφησης του φωτός από τα σωματίδια, εξαρτώνται από το μέγεθός τους και από το φανταστικό μέρος του δείκτη διάθλασης  $m$  ( $m=m_r - jm_i$ ).

Στην εικόνα 1.10 παρουσιάζεται γραφικά η εξάρτηση της ικανότητας σκέδασης ( $Q_s$ ) ενός σώματος (μέγεθος που συνδέεται άμεσα με την ενεργό διατομή σκέδασης) με πραγματικό μέρος τον δείκτη διάθλασης  $m_r=1,33$  και διάφορες τιμές του φανταστικού μέρους ( $-jm_i$ ) συναρτήσει του παράγοντα μεγέθους  $\alpha = 2\pi r/\lambda$ .

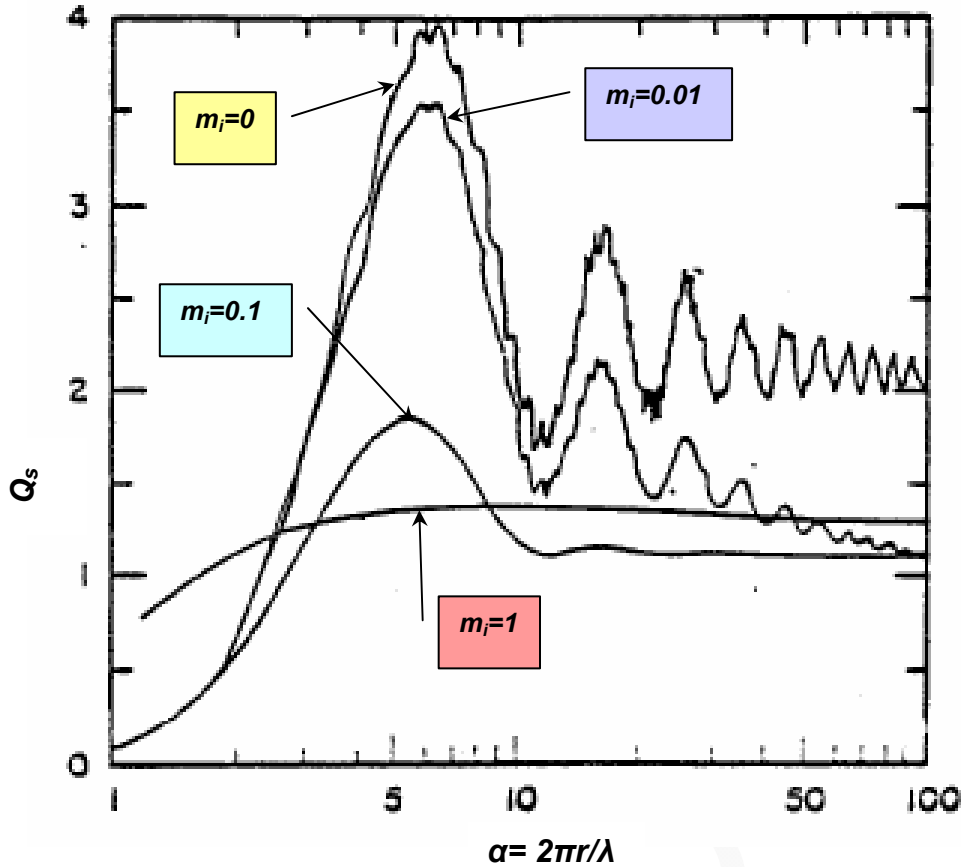
Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις ο παράγοντας  $Q_s$  μπορεί να είναι μεγαλύτερος της μονάδας ενώ για σωματίδια που δεν απορροφούν ( $m_i=0$ ) και έχουν μεγάλο μέγεθος τείνει ασυμπτωτικά στο 2.

Οι μέγιστες και οι ελάχιστες τιμές που παρατηρούνται στην εικόνα 1.10 οφείλονται στη πολλαπλή σκέδαση του φωτός από τα σωματίδια. Οι μικρότεροι κυματισμοί αντιστοιχούν στις περιπτώσεις όπου το φως περνά οριακά κοντά από την επιφάνεια του σωματιδίου. Στην ατμόσφαιρα τα νέφη και τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν διαφορετικές διαστάσεις. Αν υπολογιστεί η ικανότητα σκέδασης  $Q_s$  για κατανομές τέτοιου μεγέθους, αποδεικνύεται ότι οι ενεργές διατομές απορρόφησης μεταβάλλονται ελάχιστα με το μήκος κύματος στο υπεριώδες (IAMAP, 1984)

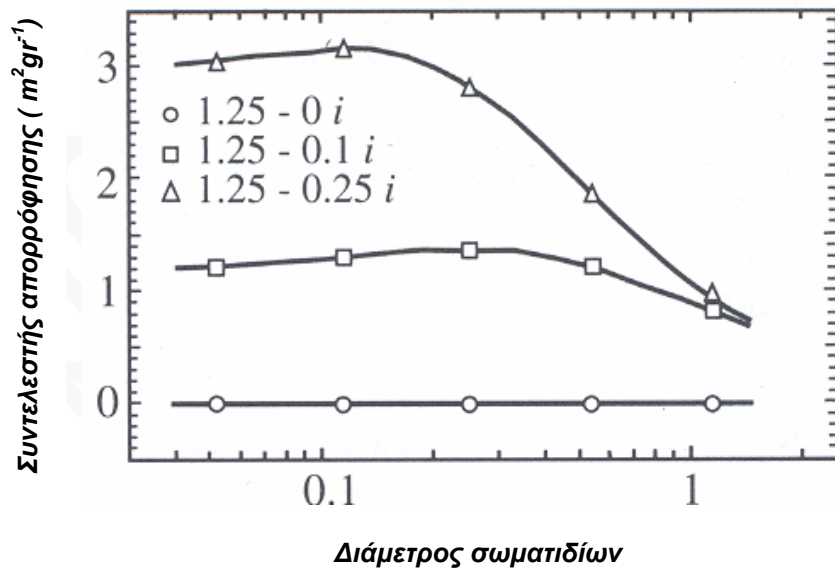
### Πίνακας 1.2:

Τιμές δείκτη διάθλασης για ορισμένα συστατικά της ατμόσφαιρας ( $\lambda=0,53\mu\text{m}$ )

Συστατικό ατμόσφαιρας	1,96	-0,66
H <sub>2</sub> O (υγρή φάση)	1,33	0
H <sub>2</sub> O (πάγος)	1,309	0
H <sub>2</sub> O (υδρατμοί)	1,00025	0
NaCl	1,54	0
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	1,47	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>	1,53	0
SiO <sub>2</sub>	1,55	0



**Εικόνα 1.10:** Η εξάρτηση της ικανότητας σκεοασίας  $Q_s$  από τον παράγοντα  $\alpha = 2\pi r/\lambda$  με πραγματικό μέρος του συντελεστή σκέδασης  $m_r=1,33$  και διάφορες τιμές του φανταστικού μέρους ( $-m_i$ ) (Liou, 1980)



**Εικόνα 1.11:** Καμπύλες απορρόφησης  $(\mu m)$  ζύς συντελεστές  $m_i$ . Όπως φαίνεται από τις καμπύλες όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής  $m_i$  τόσο πιο ισχυρή η απορρόφηση

Η απορροφούμενη ενέργεια  $F_{abs}$  σε (W) από τα αιωρούμενα σωματίδια δίνεται από τη σχέση:

$$F_{abs} = C_{abs} * F_o \tag{1.28}$$

Όπου:

$F_o$  ( $Wm^{-2}$ ) η ένταση της προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας στα σωματίδια

$C_{abs} (m^2)$  η ενεργός διατομή απορρόφησης των σωματιδίων.

Ο συντελεστής εξασθένησης της ακτινοβολίας από τα αιωρούμενα σωματίδια για την περιοχή UV σε ένα μήκος κύματος  $\lambda_1$ ,  $\alpha_M(\lambda_1)$ , αν γνωρίζουμε το συντελεστή εξασθένησης  $\alpha_M(\lambda_2)$  στο μήκος κύματος  $\lambda_2$ , δίνεται από τη σχέση;

$$\alpha_M(\lambda_1) = \alpha_M(\lambda_2) [\lambda_1/\lambda_2]^m \quad (1.29)$$

Όπου:

$m$  είναι ο συντελεστής Angstrom των σωματιδίων που εξαρτάται από τη χημική σύστασή τους και παίρνει τιμές μεταξύ 0,6-1,5

Ορίζουμε ως ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης **Single scattering albedo (SSA- $\omega$ )**, την πιθανότητα ένα φωτόνιο να σκεδαστεί παρά να απορροφηθεί κατά την πρόσπτωσή του σε ένα σωματίδιο της ατμόσφαιρας, το λόγο

$$SSA = \omega = \sigma_{scatt} / \sigma_{ext} \quad (1.30)$$

Όπου:

$\sigma_{ext} = \sigma_{scatt} + \sigma_{abs}$  η ενεργός διατομή εξασθένησης από τα σωματίδια.

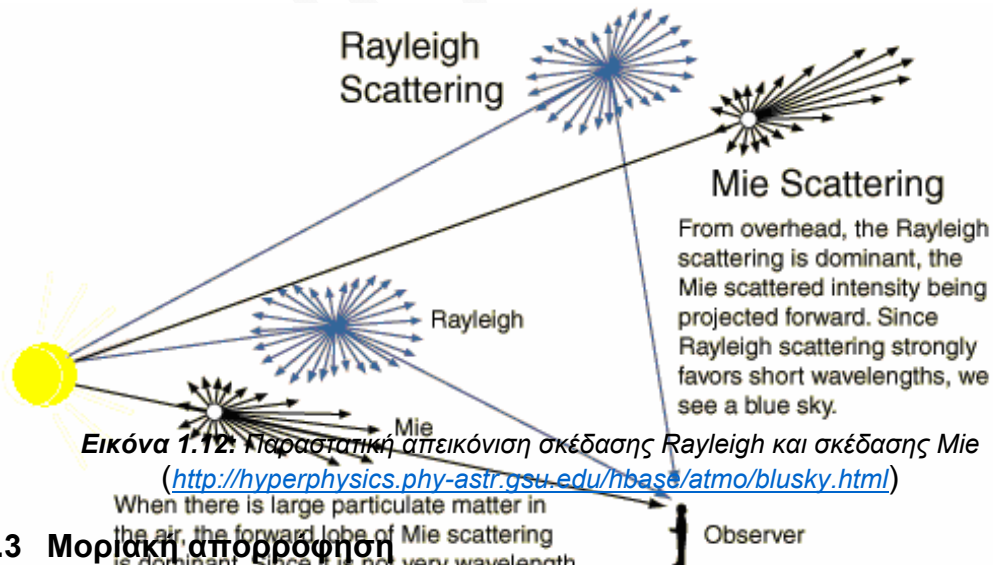
$\sigma_{scatt}$ ,  $\sigma_{abs}$  οι ενεργές διατομές σκέδασης και απορρόφησης αντίστοιχα

Από τις παραπάνω σχέσεις καταλήγουμε στην :

$$1 - \omega = \sigma_{abs} / \sigma_{ext} \quad (1.31)$$

Στην περιοχή UV οι τιμές του  $\omega$  κυμαίνονται από 0,99 έως 0,999 για τα νέφη και από 0,65 έως 0,99 για τα διάφορα είδη αιωρούμενων σωματιδίων (Van der Hulst, 1957, Shettle and Fenn, 1979).

Μεγάλες τιμές  $\omega$  δείχνουν σωματίδια που σκεδάζουν έντονα ενώ μεγάλες τιμές  $1 - \omega$  δείχνουν σωματίδια που απορροφούν έντονα.



### 1.7.3 Μοριακή απορρόφηση

Η απορρόφηση οπτικής ακτινοβολίας από τα μόρια της ατμόσφαιρας σχετίζεται κυρίως με τις οπτικές μεταβάσεις μεταξύ των επιτρεπόμενων κβαντισμένων ενεργειακών επιπέδων των μορίων. Όπως προαναφέρθηκε τα ενεργειακά αυτά επίπεδα συσχετίζονται με ηλεκτρονικές, ταλαντωτικές, περιστροφικές μεταπτώσεις ή σε συνδυασμό ταλαντωτικών-περιστροφικών μεταπτώσεων.

Έτσι η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, που φτάνει στο έδαφος,



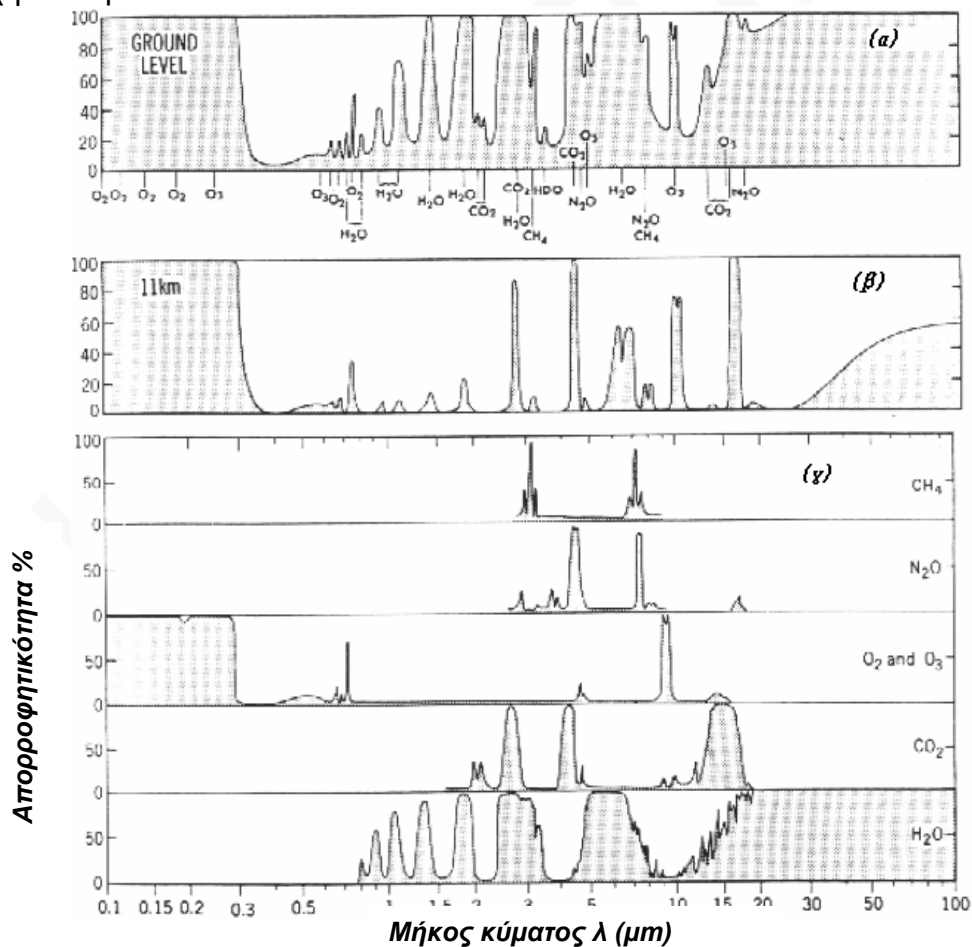
προκαλείται από τα διάφορα αέρια της ατμόσφαιρας και ειδικότερα από τους υδρατμούς ( $H_2O$ ), το οξυγόνο ( $O_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), το μεθάνιο ( $CH_4$ ), το πρωτοξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ )...

Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.13α τα παραπάνω αέρια παίζουν κυρίαρχο ρόλο στο φαινόμενο του «θερμοκηπίου», δέσμευση της IR ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα της γης, στην 1.13β παριστάνεται η απορροφητικότητα της γήινης ατμόσφαιρας σε ύψος 11km και στην 1.13γ παρουσιάζεται η συνολική απορροφητικότητα της ατμόσφαιρας, που οφείλεται αντίστοιχα στο  $CH_4$ , το  $N_2O$ , το  $O_3$ , το  $CO_2$  και  $H_2O$ . Ενδεικτικά, τα αέρια  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ,  $O_3$ ,  $CO_2$  και οι υδρατμοί απορροφούν έντονα στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος.

Μεταξύ 8~12 $\mu m$  παρατηρούμε την ύπαρξη του λεγόμενου **ατμοσφαιρικού παράθυρου στο θερμικό υπέρυθρο**, εντός του οποίου η απορροφητικότητα της ατμόσφαιρας είναι χαμηλή (εκτός από τη ζώνη απορρόφησης του όζοντος στα 9,6 $\mu m$ ). Το όζον απορροφά κυρίως στο υπεριώδες (ηλεκτρονικές μεταπτώσεις) σε συνεχές φάσμα από 200~310nm (ζώνες Hartley) και στα 310~350nm (ζώνες Huggins), αλλά και στο ορατό 400~850nm (Chappuis).

Διαθέτει επίσης 3 ζώνες απορρόφησης (λόγω ταλαντωτικών-περιστροφικών μεταπτώσεων), στο υπέρυθρο 9,1 $\mu m$  ( $\nu_1$ ), 14,1 $\mu m$  ( $\nu_2$ ) και 9,6 $\mu m$  ( $\nu_3$ ), οι οποίες είναι ασθενέστερες από αυτές του υπεριώδους.

Το  $N_2O$  απορροφά κυρίως στο υπέρυθρο ενώ το  $NO_2$  απορροφά στην περιοχή του ορατού.

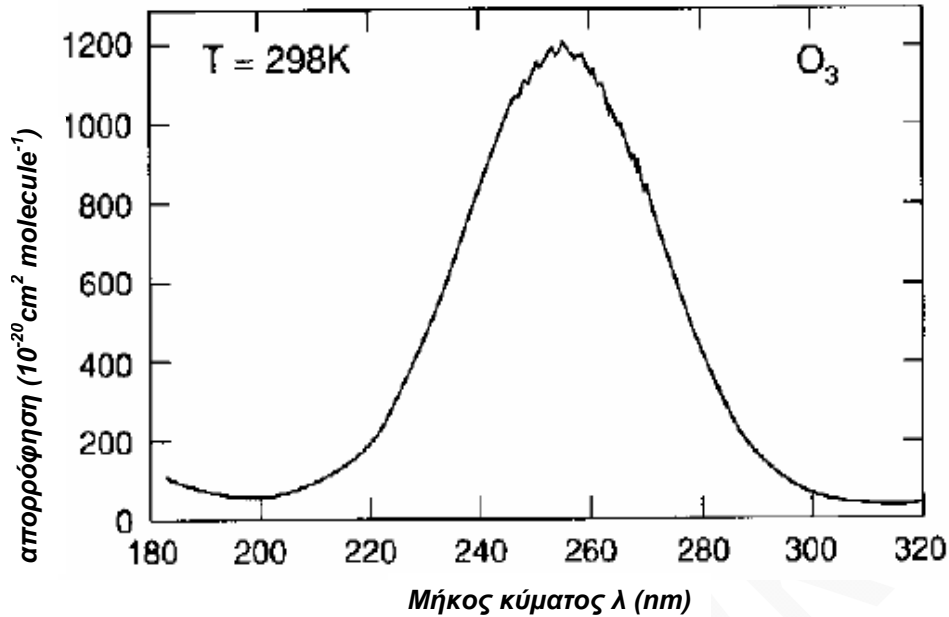


**Εικόνα 1.13:** Απορροφητικότητα της ατμόσφαιρας για τα κυριότερα ατμοσφαιρικά αέρια. (Peixoto and Ort, 1993)

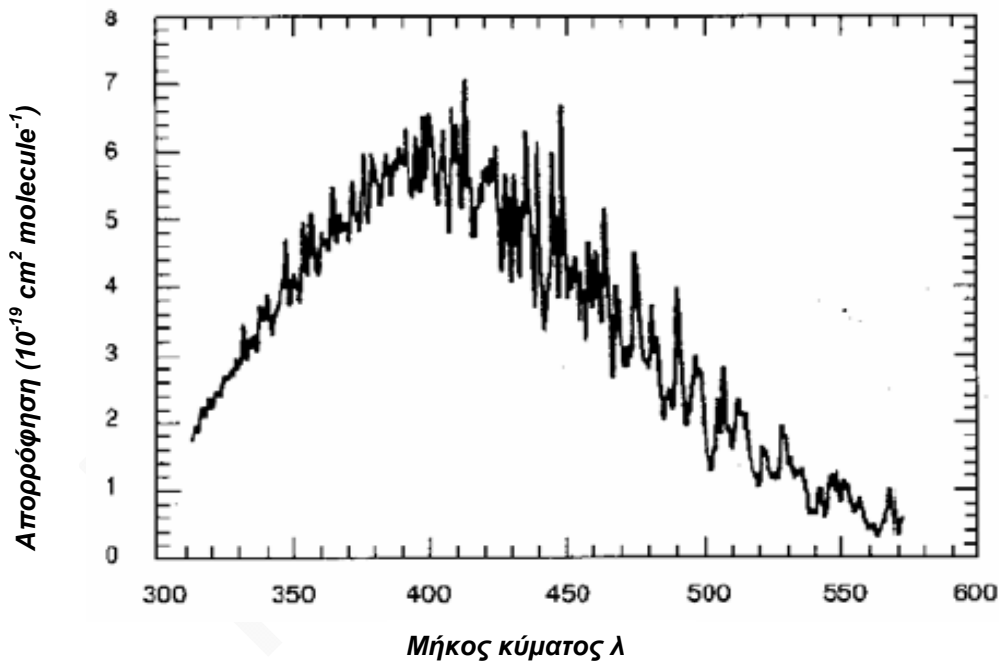
(α) Από το έδαφος ως την κορυφή της ατμόσφαιρας

(β) Από τα 11km και πάνω

(γ) Για επιλεγμένα αέρια σε όλη την ατμόσφαιρα, σε συνάρτηση με το  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ )



Εικόνα 1.4 Ενεργός διατομή απορρόφησης του όζοντος ως συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$  στο UV (Harwood and Jones, 1994).



Εικόνα 1.15: Ενεργός διατομή απορρόφησης (absorption) του  $\text{NO}_2$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος  $\lambda$  (Harwood and Jones, 1994)

Δεδομένου ότι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του μοριακού αερίου είναι περιορισμένος, το μόριο σύντομα θα διασπαστεί (βλέπε υποκεφάλαιο 4.2 - συντελεστές φωτοδιάσπασης) ή θα επιστρέψει στην αρχική του ενεργειακή κατάσταση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΡΑΤΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ

#### 2.1 Αιωρούμενα Σωματίδια (Particulate Matter-PM).

Είναι τα υγρά και στερεά σωματίδια που βρίσκονται αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα. Η διάμετρός τους κυμαίνεται από  $5 \cdot 10^{-3} \sim 20 \mu\text{m}$ , (τα θεωρούμε σφαιρικά), και συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα ή πέφτουν αργά (κατακρήμνιση). Η σύστασή τους είναι ποικίλη ενώ η συγκέντρωσή τους μεταβάλλεται σημαντικά στο χώρο και στο χρόνο. Έχουν μεγάλη σημασία γιατί αποτελούν πυρήνες συγκέντρωσης των υδρατμών (συμπύκνωση) για το σχηματισμό υγρού νερού και κρυστάλλων πάγου. Συμμετέχουν σε διάφορες χημικές διεργασίες, επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας, καθορίζουν το βαθμό θόλωσης της ατμόσφαιρας και το βαθμό ρύπανσής της ιδιαίτερα από τα διάφορα καυσαέρια, καπνό, ορυκτή σκόνη κλπ.

Η συγκέντρωση των αιωρημάτων κατά μέσο όρο κυμαίνεται σε περίπου:

- ⇒  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  πάνω από τους ωκεανούς
- ⇒  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  πάνω από υπαίθριες περιοχές
- ⇒  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  πάνω 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 πόλεις και όπου υπάρχει έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα.

Τα αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται:

- ❖ Από διεργασίες διαχείρισης υλικών, όπως είναι 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.

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται:

☞ **Ως προς τα αίτια δημιουργίας:**

- i. **Πρωτογενή:** Είναι τα σωματίδια που εκπέμπονται απ' ευθείας στην ατμόσφαιρα (καπνιά από τις καύσεις, σκόνη από το έδαφος, θαλάσσια σωματίδια).
- ii. **Δευτερογενή:** Είναι αυτά που σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα (φωτοχημική ρύπανση). Οι μετέπειτα φυσικοί μηχανισμοί που οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως η πυρήνωση (nucleation) και η συμπύκνωση (condensation) υπέρκορων ατμών. Τα σωματίδια, που σχηματίζονται με τον τρόπο αυτό έχουν, πολύ μικρό μέγεθος ( $0,005 < d < 0,1 \mu\text{m}$ ) και ονομάζονται πυρήνες Aitken.

☞ **Ως προς το μέγεθος τους:**

- i. **Coarse (αδρά) σωματίδια:** Έχουν διάμετρο  $d > 2,5 \mu\text{m}$ , προέρχονται κυρίως από μηχανικές διεργασίες. Λόγω μεγέθους καθιζάνουν (βαρυτική καθί-



ζηση) ή ξεπλένονται από τη βροχή. Η χημική τους σύσταση δείχνει και τη πηγή προέλευσής τους. Είναι πολύ λιγότερα αριθμητικά (1000 σωματίδια/lt), όμως περιλαμβάνουν μεγάλο μέρος της συνολικής μάζας.

- ii. **Fine (λεπτά) σωματίδια:** Κυρίως αποτελούνται από  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , C,  $\text{NH}_4^+$ .

**Τα λεπτά σωματίδια διακρίνονται:**

- **0.1 $\mu\text{m}$ <d<1 $\mu\text{m}$ : Σωματίδια συσσώρευσης (Large nuclei, μεγάλοι πυρήνες).** Είναι 10 φορές λιγότερα σε αριθμό από τα αμέσως μικρότερα, που είναι οι πυρήνες Aitken, αλλά περιλαμβάνουν το μισό της συνολικής μάζας.

Τα σωματίδια συσσώρευσης προέρχονται:

- Από συμπύκνωση ατμών
- Από συσσωμάτωση σωματιδίων Aitken μεταξύ τους ή με άλλα σωματίδια της τάξης συσσώρευσης. Αποτελούνται από ανόργανα ιόντα και οργανικά στοιχεία. Αποτελούν περίπου το 5% του αριθμού των σωματιδίων και το 50% της μάζας τους.

- **0.1 $\mu\text{m}$ <D πυρήνες Aitken:.**

Οι πυρήνες Aitken προέρχονται:

- Από μετατροπή αερίου σε σωματίδιο.
- Από καύσεις λόγω συμπύκνωσης ατμών.

Οι πυρήνες Aitken είτε δρουν ως πυρήνες για συμπύκνωση αερίων με χαμηλή τάση ατμών είτε μεγαλώνουν λόγω συσσωμάτωσης. Αποτελούν το 95% του συνολικού αριθμού των σωματιδίων και μικρό ποσοστό (1/5) της συνολικής μάζας.

**Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα:**

- ☞ Είναι απαραίτητα για τη συμπύκνωση των υδρατμών στην ατμόσφαιρα
- ☞ Συμμετέχουν σε χημικά φαινόμενα
- ☞ Επηρεάζουν την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας
- ☞ Ορισμένα από αυτά είναι επικίνδυνα για την υγεία
- ☞ Επηρεάζουν το ισοζύγιο της ηλιακής ακτινοβολίας άρα και το κλίμα άμεσα (σκέδαση ή απορρόφηση ακτινοβολίας) και έμμεσα, μέσω δημιουργίας και αλλαγής των ιδιοτήτων των νεφών, (ανακλαστικότητα, απορροφητικότητα, ικανότητα εξάτμισης).

**2.1.1 Χαρακτηριστικά σωματιδίων.**

Στα σημαντικά χαρακτηριστικά του σωματιδίου περιλαμβάνονται:

- ☞ Το μέγεθος
- ☞ Η κατανομή του μεγέθους
- ☞ Το σχήμα
- ☞ Η πυκνότητα
- ☞ Η κολλώδης υφή
- ☞ Η ικανότητα διάβρωσης
- ☞ Η τοξικότητα
- ☞ Η χημική δραστηριότητα
- ☞ Η αεροδυναμική διάμετρος του σωματιδίου. Ως αεροδυναμική διάμετρο ενός σωματιδίου ορίζουμε την διάμετρο μιας σφαίρας με μοναδιαία πυκνότητα (πυκνότητα νερού) η οποία καθιζάνει σε ακίνητο αέρα με το ίδιο ρυθμό με το υπό εξέταση σωματίδιο ((Friedlander 1977).

Η αεροδυναμική διάμετρος σωματιδίου ορίζεται από τη σχέση:

$$d_a = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot u_t}{C \cdot \rho_w \cdot g}} \quad (2.1)$$

Όπου

$d_a$  η αεροδυναμική διάμετρος  
 $\mu$  ιξώδες του αερίου  $\text{Kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$   
 $u_t$  η ταχύτητα καθίζησης  $\text{ms}^{-1}$   
 $\rho_w$  η πυκνότητα του νερού  $\text{Kgm}^{-3}$   
 $g$  η επιτάχυνση της βαρύτητας  $\text{ms}^{-2}$   
 $C$  παράγοντας διόρθωσης Cunningham ο οποίος εξαρτάται από τη διάμετρο των σωματιδίων.

$$\begin{aligned} d=0.1\mu\text{m} &\rightarrow C=2.89 \\ d=0.5\mu\text{m} &\rightarrow C=1.334 \\ d=1\mu\text{m} &\rightarrow C=1.166 \\ d=5\mu\text{m} &\rightarrow C=1.033 \\ d=10\mu\text{m} &\rightarrow C=1.017 \end{aligned}$$

### 2.1.2 Ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων.

Η ταχύτητα πτώσης των αιωρούμενων σωματιδίων περιγράφεται από το νόμο του Stokes ο οποίος ισχύει για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από την ελεύθερη διαδρομή των αερίων. Σύμφωνα με το νόμο Stokes, η οριακή ταχύτητα πτώσης των σωματιδίων στον αέρα δίνεται από την εξίσωση 2.2

$$U_{op} = \frac{2g}{9} \cdot \frac{(d - d')r^2}{n} \quad (2.2)$$

Όπου

$g$  η επιτάχυνση της βαρύτητας ( $\text{ms}^{-2}$ )  
 $d$  η πυκνότητα του σωματιδίου ( $m$ )  
 $d'$  η πυκνότητα του μέσου πτώσης  $\text{Kgm}^{-3}$   
 $r$  η ισοδύναμη αεροδυναμική ακτίνα του σωματιδίου<sup>8</sup>  
 $n$  το ιξώδες του ρευστού  $\text{Kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$

Αιωρούμενα σωματίδια με  $d \geq 10\mu\text{m}$  έχουν σημαντική ταχύτητα πτώσης σε σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Τα σωματίδια αυτά αποτελούν ξεχωριστό κλάσμα που ονομάζεται πίπτουσα σκόνη (dust fall) ή ξηρή απόθεση (dry deposition). Σωματίδια με  $d < 10\mu\text{m}$  έχουν πολύ μικρή ταχύτητα πτώσης ( $v_d = 1 \sim 10\text{cm/sec}$ ) με αποτέλεσμα να παραμένουν σε αιώρηση στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα (αρκετές ημέρες εκτός αν απομακρυνθούν με βροχόπτωση)

### 2.1.3 Ορατότητα - Σκέδαση φωτός λόγω αιωρημάτων

Σωματίδια σε μεγάλες συγκεντρώσεις μπορούν να μειώσουν την ορατότητα σκεδάζοντας και απορροφώντας το φως.

Όπως διατυπώθηκε από τον Robinson (1968) η φαινομενική αντίθεση<sup>9</sup> σε απόσταση  $d$  δίνεται από τη σχέση 2.3

$$C = C_0 \cdot e^{-\sigma d} \quad (2.3)$$

Όπου

<sup>8</sup> Ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος ενός μη σφαιρικού σωματιδίου με πυκνότητα διαφορετική από  $1\text{gr/cm}^3$  είναι η διάμετρος μιας σφαίρας με πυκνότητα ίση με τη μονάδα που έχει την ίδια ταχύτητα πτώσης στον αέρα με το εν λόγω σωματίδιο.

<sup>9</sup> Είναι η αντίθεση χρώματος μεταξύ αντικειμένου και της ατμόσφαιρας που το περιβάλλει όπως αυτή γίνεται αντιληπτή από τον παρατηρητή.

$C$  η φαινομενική αντίθεση σε απόσταση  $d$   
 $C_0$  η πραγματική αντίθεση σε μηδενική απόσταση  
 $\sigma$  συντελεστής απόσβεσης,  $\sigma = \sigma_s + \sigma_a$  (άθροισμα συντελεστή σκέδασης  $\sigma_s$  και συντελεστή απορρόφησης  $\sigma_a$ )

Το όριο της ορατότητας  $d_u$  είναι η μέγιστη απόσταση στην οποία επιτυγχάνεται η περιοριστική αναλογία της οπτικής αντίθεσης με το φως της ημέρας.

Από την απόσταση αυτή και πέρα ο παρατηρητής δεν μπορεί να διακρίνει ένα αντικείμενο από το φόντο.

Αν ληφθεί  $C/C_0 = 0,02$  η εξίσωση 2.3 δίνει

$$d_u = \frac{3.91}{\sigma} \quad (2.4)$$

Η σκέδαση του φωτός λόγω των αιωρημάτων είναι μια ισχυρή συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων.

Οι πιο αποτελεσματικοί σκεδαστές είναι τα σωματίδια τα οποία είναι περίπου ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος του ορατού φωτός (0,1~1μm).

Η υψηλή υγρασία αυξάνει τη σκέδαση γιατί μικροσκοπικά σωματίδια τείνουν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σχηματίζοντας σταγονίδια τα οποία αυξάνουν το συνολικό αριθμό των ενεργών σωματιδίων, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται «θολή ομίχλη» η οποία συνεπάγεται μείωση της ορατότητας.

Ο συντελεστής σκέδασης του φωτός  $\sigma_s$  και της συγκέντρωσης μάζας των συνολικών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_s = a + b \cdot C \quad (2.5)$$

Όπου

$\sigma_s$  ο συντελεστής σκέδασης σε  $Km^{-1}$

$C$  η συγκέντρωση μάζας των αιωρημάτων σε  $\mu g/m^3$

$a, b$  σταθερές παλινδρόμησης. Η σταθερά  $a$  κυμαίνεται

από  $-1.5 \cdot 10^{-2} \sim -6.1 \cdot 10^{-2} Km^{-1}$  και η σταθερά  $b$  από  $2.0 \cdot 10^{-2} \sim 3.6 \cdot 10^{-2} m^3/Km-\mu g$ .<sup>10</sup>

Εκτός από τη σκέδαση που υπόκειται το ηλιακό φως λόγω αιωρημάτων, λαμβάνει χώρα και απορρόφηση. Το κύριο συστατικό της ατμόσφαιρας που απορροφά στη σωματιδιακή φάση είναι ο στοιχειακός άνθρακας (elemental carbon). Ποιος μηχανισμός θα υπερισχύσει εξαρτάται από τη συμμετοχή του στοιχειακού άνθρακα  $C_b$  στο συνολικό  $C_{total}$ . Ο λόγος  $C_b / C_{total}$  μεταβάλλεται από 0,15 (απομακρυσμένες περιοχές) σε 0,5 σε κατοικημένες περιοχές. Αντίστοιχα η συμμετοχή της απορρόφησης στη συνολική εξασθένηση του φωτός μεταβάλλεται από 0,1 (απομακρυσμένες περιοχές) σε 0,2 (κατοικημένες περιοχές) και φτάνει σε 1 (βιομηχανικές περιοχές).

## 2.2 Οπτικό πάχος σωματιδίων (A.O.T - Aerosol Optical Thickness)

Τα αιωρούμενα σωματίδια (aerosols) παρουσιάζουν έντονη χωρική και χρονική μεταβλητότητα, εξασθενίζουν τη διάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) μέσω της ατμόσφαιρας ως ένα βαθμό αφού αυξάνουν το ολικό οπτικό πάχος (AOT-Aerosol Optical Thickness) ή το ολικό οπτικό βάθος (AOD-Aerosols

<sup>10</sup> National Research Council 1979

Optical Depth), ενώ η ανακλαστικότητα μεμονωμένης σκέδασης «ω» και ο παράγοντας «g» (εξίσωση 1.27), επηρεάζουν τη διάχυτη συνιστώσα της ακτινοβολίας. Η μείωση της εισερχόμενης ακτινοβολίας λόγω σωματιδίων οφείλεται:

- Στη σκέδαση του εισερχόμενου ηλιακού φωτός (scattering).
- Στην απορρόφηση του ηλιακού φωτός από τα σωματίδια (absorption)

Και εξαρτάται:

- Από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.
- Το μέγεθος, τον αριθμό, το σχήμα και τον δείκτη διάθλασης των σωματιδίων.

Το συνολικό αποτέλεσμα των διεργασιών, της σκέδασης και της απορρόφησης, μπορεί να υπολογιστεί ποσοτικά μέσω του αδιάστατου συντελεστή απόσβεσης των σωματιδίων  $Q_{ext}$  ( $Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs}$ ).

Ο αδιάστατος συντελεστής απόσβεσης  $Q_{ext}$  είναι ο λόγος της ενεργού διατομής των σωματιδίων δια της πραγματικής επιφάνειας κάθετης στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Για δεδομένη ποσότητα σωματιδιακής μάζας  $m$  στην ατμοσφαιρική κολώνα (μονάδες μάζας ανά μονάδα επιφάνειας  $gr/m^2$ ), το οπτικό πάχος « $\tau$ » (αδιάστατο μέγεθος) μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\tau = \frac{3Q_{ext}m}{4r_{eff}\rho} \quad (2.6)$$

Όπου

$\rho$  η πυκνότητα των σωματιδίων

$r_{eff}$  η ενεργός ακτίνα των σωματιδίων (η γεωμετρική ακτίνα σφαιρικών σωματιδίων με τον ίδιο όγκο)

$Q_{ext}$  ο αδιάστατος συντελεστής απόσβεσης ο οποίος εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Το μέγιστο της απόσβεσης παρατηρείται σε μήκη κύματος της ίδιας τάξης μεγέθους με το μέγεθος του σωματιδίου ( $2\pi r_{eff}$ - το σωματίδιο θεωρείται σφαιρικό και το συγκρινόμενο με το  $\lambda$  μέγεθος είναι η περίμετρος της διατομής του).

Αν γνωρίζουμε την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων στην κολώνα, την πυκνότητά τους και τον αδιάστατο συντελεστή απόσβεσής τους, μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του ειδικού συντελεστή απόσβεσης των σωματιδίων « $B$ » ο οποίος εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός και εκφράζεται σε  $m^2gr^{-1}$ .

$$B = \frac{3Q_{ext}}{4r_{eff}\rho} \quad (2.7)$$

Από τις 2.6 και 2.7 μπορούμε να υπολογίσουμε το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος συναρτήσει του  $B$ .

$$\tau = Bm \quad (2.8)$$

Αν θεωρηθεί όλη η κολώνα της ατμόσφαιρας, ο υπολογισμός του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας με αυτό τον τρόπο έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια της πληροφορίας για την κατακόρυφη κατανομή των σωματιδίων, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για την μελέτη των επιδράσεων των σωματιδίων στο κλίμα (Tegen et al, 1997), καθώς σε διαφορετικά ύψη στην ατμόσφαιρα μπορούν να περιέχονται διαστρωματώσεις σωματιδίων με ίδιες ή και διαφορετικές οπτικές ιδιότητες.

Ο ειδικός συντελεστής απόσβεσης  $B$ , για τα ξηρά θειικά σωματίδια έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι είναι  $5 m^2gr^{-1}$  (Kiehl and Briegleb, 1993) για μήκος κύ-

ματος  $\lambda=550\text{nm}$ , για τα ανθρακούχα σωματίδια είναι  $4 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$  και για τον μαύρο άνθρακα (BC) είναι  $9 \text{ m}^2\text{gr}^{-1}$  (Liou et al., 1996)

Σύμφωνα με τη θεωρία Angstrom το οπτικό βάθος « $\tau$ » των αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή του υπεριώδους μεταβάλλεται με το μήκος κύματος σύμφωνα με τη σχέση:

$$\tau = \beta \cdot \lambda^{-\alpha} \quad (2.9)$$

Όπου

$\beta$  συντελεστής που δείχνει το πλήθος των σωματιδίων που βρίσκονται στη πορεία της ακτινοβολίας.

$\alpha$  συντελεστής άμεσα συνδεδεμένος με τη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων

Στην εργασία των Wenny et al (2001) παρουσιάστηκε μελέτη ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μοντέλου διάδοσης της ακτινοβολίας στα  $317\text{nm}$  θεωρώντας ως αναφορά τις τιμές  $\text{AOD}=0,2$  και  $\omega=1,0$ .

Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η αύξηση του AOD στη τιμή 1,3 είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της UV κατά 44% για  $\omega=0,75$ , 29% για  $\omega=0,90$ , 18% για  $\omega=1,0$  αποδεικνύοντας έτσι τη μεγάλη επίδραση του « $\omega$ » στα επίπεδα της UV.

### 2.3 Παράμετρος Angstrom

Η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να γίνει με βάση το φασματικό οπτικό βάθος τυπικά από  $440\text{nm} - 870\text{nm}$ . Η μεταβολή του οπτικού πάχους συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$  μας δίνει πληροφορίες για το μέγεθος των σωματιδίων και τη χημική τους σύσταση και ονομάζεται παράμετρος Angstrom ή δείκτης ευαισθησίας Angstrom και δίνεται από τις εξισώσεις 2.10

$$\alpha = \frac{-\ln\left(\frac{\tau_{870}}{\tau_{440}}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_{870}}{\lambda_{440}}\right)} \quad \text{ή} \quad \alpha = -\frac{d \ln \tau_a}{d \ln \lambda} \quad (2.10)$$

Όπου

$\tau_a$  το οπτικό βάθος των σωματιδίων

$\lambda$  το μήκος κύματος

$\tau_{870, 440}$  το οπτικό βάθος των σωματιδίων για  $\lambda=870\text{nm}$ ,  $440\text{nm}$ , αντίστοιχα,

☞ Τιμές  $\alpha$  μεγαλύτερες από 2 «δείχνουν» λεπτά σωματίδια .

☞ Τιμές  $\alpha$  κοντά στο μηδέν «δείχνουν» αδρά (coarse) σωματίδια.

### 2.3 Μηχανισμοί παραγωγής και απώλειας αιωρημάτων.

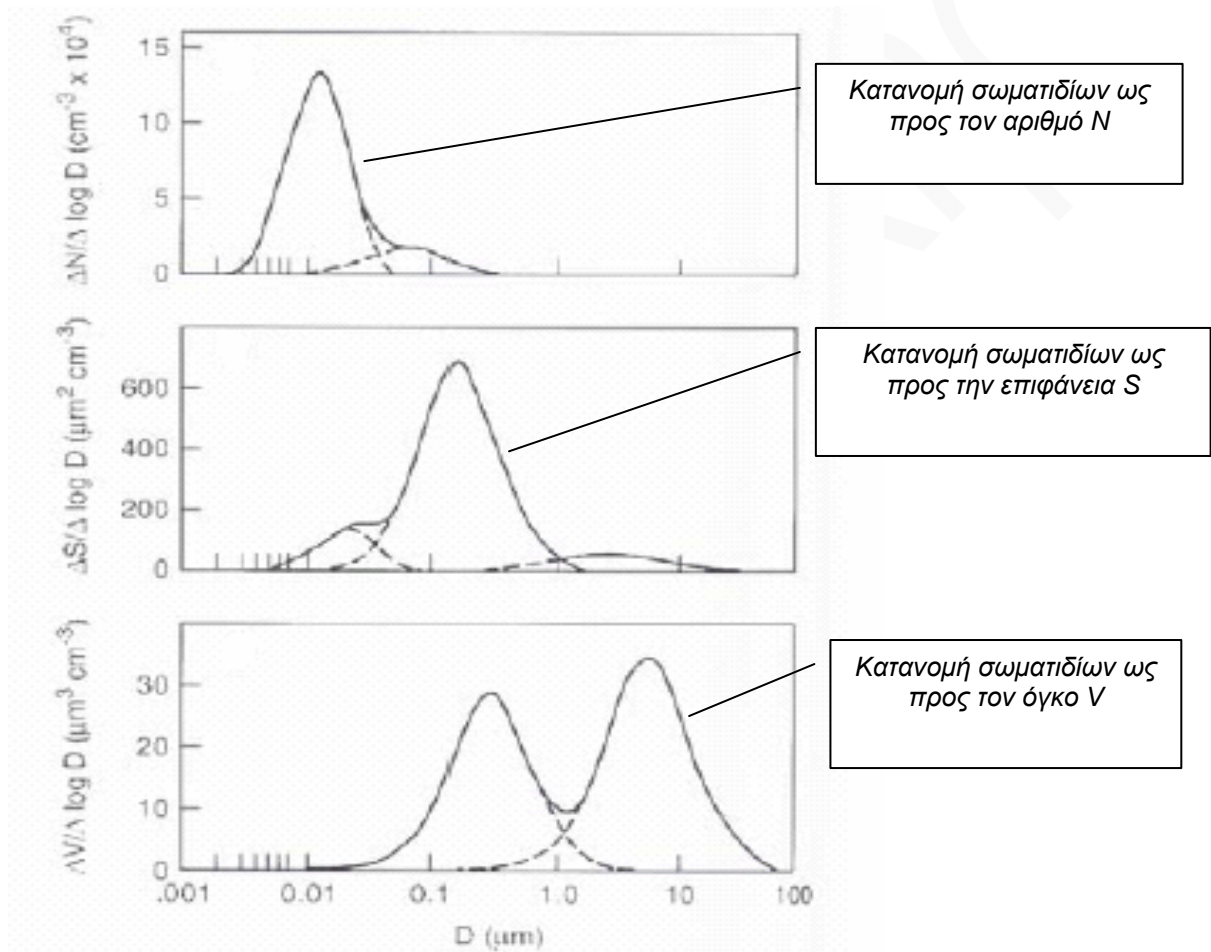
Τα μικρότερα αιωρήματα (πυρήνες Aitken) προέρχονται από διεργασίες καύσης κυρίως ανθρωπογενούς φύσης, αν και υπάρχει και συνεισφορά και από φυσικές αιτίες (πυρκαγιές δασών, ηφαίστεια, κλπ). Αυτό εξηγεί την υψηλή περιεκτικότητα αιωρημάτων με  $d < 2\mu\text{m}$  σε βιομηχανικές περιοχές. Οι πυρήνες Aitken βρίσκονται σε αρκετές ποσότητες πάνω από υπαίθριο ηπειρωτικό έδαφος αλλά και στο θαλάσσιο αέρα, αυτό δείχνει ότι υπάρχουν και άλλες πηγές εκτός της καύσης. Μια τέτοια πηγή είναι η μετατροπή ιχνών αερίων σε αιωρήματα.

Το  $\text{SO}_2$  όταν εκλύεται στην ατμόσφαιρα απορροφά αμέσως υδρατμούς και σχηματίζεται αραιό διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  μπορεί να απορροφήσει  $\text{NH}_3$  και να σχηματίσει  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Αν το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  βρίσκεται σε σταγονίδια νεφών που περιέχουν  $\text{NaCl}$  τότε σχηματίζεται  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ ), το  $\text{HCl}$  εξατμίζεται ενώ το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  παραμένει σαν στερεό αιώρημα στον αέρα.

Αιωρήματα προέρχονται επίσης και από σκόνη, η οποία πάνω από τη ξηρά σηκώνεται από την επιφάνεια της γης ή το διασκορπισμό γύρης και σπόρων φυτών από τους ανέμους, και από τους ωκεανούς από τη διάσπαση των φυσαλίδων στην επιφάνειά τους. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι υπεύθυνοι για την δημιουργία αδρών σωματιδίων και σωματιδίων συσσώρευσης αλλά όχι πυρήνων Aitken.

Στην εικόνα 2.1 φαίνεται ότι στις κατανομές όγκου και επιφάνειας υπάρχουν μέγιστα στην περιοχή 0,2-2 $\mu\text{m}$  των σωματιδίων συσσώρευσης. Αυτά τα μέγιστα οφείλονται στη συσσωμάτωση πυρήνων Aitken.



**Εικόνα 2.1:** Κατανομές σωματιδίων από πάνω προς τα κάτω:

- Κατά αριθμό
- Κατά επιφάνεια
- Κατά όγκο/μάζα

Σταγονίδια από την επιφάνεια θαλασσών διαχέονται στο στρώμα του αέρα, που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του νερού, εξατμίζονται και ελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα αδρά σωματίδια.

Επίσης όταν συμβαίνουν ηφαιστειακές εκρήξεις η συγκέντρωση των αιωρημάτων στην ατμόσφαιρα αυξάνει σημαντικά και παραμένει σε υψηλά επίπεδα για αρκετά χρόνια.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται η κατ' εκτίμηση παραγωγή αιωρημάτων σε παγκόσμια κλίμακα από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές.

**Πίνακας 2.1:**Κατ' εκτίμηση παραγωγή αιωρημάτων σε teragrams/year <sup>11</sup>

<b>Φυσικές πηγές</b>	<b>d&gt;5μm</b>	<b>d&lt;5μm</b>
NaCl από θάλασσες	500	500
Μετατροπή αερίων σε σωμάτια	100	470
Σκόνες λόγω ανέμων	250	250
Τέφρα από πυρκαγιές δασών	30	5
Στάχτες μετεωριτών	10	0
Ηφαίστεια	890	1250
<b>Ανθρωπογενείς πηγές</b>	<b>d&gt;5μm</b>	<b>d&lt;5μm</b>
Μετατροπή αερίων σε σωμάτια	25	250
Βιομηχανικές διεργασίες	44	12
Καύσιμα	34	10
Στερεές ουσίες	2	0.5
Μεταφορές	0.5	2
Διάφορες αιτίες	128,5	279,5

(W.H Mathews et al Ads. MIT press Cambridge Mass. 1975)

Σύμφωνα με τον πίνακα κατά τη δεκαετία του '60 η ολική μάζα αιωρημάτων από φυσικά φαινόμενα ήταν περίπου 4 φορές μεγαλύτερη αυτής από ανθρώπινες πηγές.

Η κινητικότητα των αιωρημάτων ελαττώνεται σημαντικά με την αύξηση του μεγέθους τους. Η συσσωμάτωσή δεν αφαιρεί μάζα αιωρημάτων από την ατμόσφαιρα, αλλά αλλάζει την κατανομή μεγέθους των, δηλαδή τη συγκέντρωση μεγαλύτερων σε βάρος των μικρών.

Στη συνέχεια τα μεγάλα αιωρήματα αποβάλλονται μέσω βαρυτικής καθίζησης άλλα και με άλλους μηχανισμούς όπως οι βροχοπτώσεις (που επιδρούν και στα μικρότερα σωματίδια).

Οι ταχύτητες καθίζησης αιωρημάτων διαμέτρου 1μm και 10μm είναι περίπου  $3 \cdot 10^{-5}$  m/sec και  $3 \cdot 10^{-3}$  m/sec αντίστοιχα. Υπολογίζεται ότι 10~20% της μάζας των αιωρημάτων απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω της βαρύτητας.

<sup>11</sup> 1 teragram= $10^{12}$ gr

Η βελτιωμένη ατμοσφαιρική ορατότητα που παρατηρείται μετά από βροχοπτώσεις οφείλεται στην απομάκρυνση των αιωρημάτων από τις σταγόνες της βροχής. Υπολογίζεται ότι σε παγκόσμια κλίμακα 80-90% της μάζας των αιωρημάτων απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα από όλα τα είδη των κατακρημνίσεων. Επίσης απομακρύνονται με την απόθεση λόγω απ' ευθείας επαφής με διάφορες επιφάνειες (έδαφος, φυτά, θάλασσα) όπως αναφέραμε προηγουμένως.

#### **2.4. Επίδραση ατμοσφαιρικών αιωρημάτων στο περιβάλλον και το κλίμα.**

Τα αιωρήματα παίζουν σημαντικό ρόλο στα διάφορα ατμοσφαιρικά φαινόμενα ανάλογα με τις διαστάσεις τους.

Τα υπάρχοντα ιόντα στην κατώτερη ατμόσφαιρα παράγονται κατά το βομβαρδισμό των μορίων του αέρα από ενεργητικές κοσμικές ακτίνες και από ραδιενεργά υλικά που αποσυντίθενται στο φλοιό της γης και εκπέμπουν σωματιδιακή και ηλεκτρομαγνητική ενεργητική ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα. Η αριθμητική πυκνότητα και ο τύπος των ιόντων καθορίζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του αέρα η οποία και επηρεάζει και την ένταση του ατμοσφαιρικού ηλεκτρικού πεδίου. Τα ιόντα ουδετεροποιούνται μετά από επανένωση με ιόντα αντίθετου φορτίου.

Τα ατμοσφαιρικά ιόντα διαιρούνται σε μικρά και μεγάλα. Τα μικρά ιόντα που δεν είναι πολύ μεγαλύτερα σε μέγεθος από το μέγεθος των μορίων, κινούνται με πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες από τα μεγάλα ιόντα, των οποίων το μέγεθος είναι της τάξης των πυρήνων Αϊτκεν. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του αέρα είναι ανάλογη του γινομένου της κινητικότητας των ιόντων και της συγκέντρωσής τους. Επειδή η κινητικότητα των μικρών ιόντων πολύ μεγαλύτερη αυτής των μεγάλων, η αγωγιμότητα του αέρα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση των μικρών ιόντων.

Όταν η συγκέντρωση των μεγάλων ιόντων και φορτισμένων αιωρημάτων αυξηθεί, η συγκέντρωση των μικρών ιόντων μειώνεται λόγω της «σύλληψης» τους κατά τη διάρκεια των κρούσεων από τα μεγάλα. Αυτό οδηγεί σε ελάττωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του αέρα και φυσικά στην αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου. Οι διακυμάνσεις του ηλεκτρικού πεδίου στην ατμόσφαιρα υπεράνω βιομηχανικών περιοχών αντικατοπτρίζουν το βαθμό ρύπανσης της ατμόσφαιρας από αιωρήματα. Το ηλεκτρικό πεδίο λαμβάνει μέγιστες τιμές τις ώρες 07:00~10:00 και 16:00~19:00 λόγω αυξημένης συγκέντρωσης αιωρημάτων.

Μετρήσεις της αγωγιμότητας του αέρα σε περιοχές του Β. Ατλαντικού και του Ν. Ειρηνικού έδειξαν ότι η αγωγιμότητα στις περιοχές του Β. Ατλαντικού έχει μειωθεί κατά 20% ενώ στις περιοχές του Ν. Ειρηνικού παραμένει σταθερή.

Η ελάττωση της αγωγιμότητας στον Ατλαντικό οφείλεται στο διπλασιασμό των πυρήνων Αϊτκεν λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Επίσης η ηλιακή ακτινοβολία έχει τα τελευταία 25 χρόνια έχει μειωθεί κατά 5% λόγω σκέδασής της.

Τα ατμοσφαιρικά αιωρήματα παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλές διεργασίες στην ατμόσφαιρα. Στερεά αιωρήματα ενεργούν ως επιφάνειες στις οποίες μπορούν να εναποτεθούν αέρια που βρίσκονται σε ίχνη στην ατμόσφαιρα και στη συνέχεια να αντιδράσουν. Ο ρόλος των αιωρημάτων στην ατμοσφαιρική χημεία γίνεται δραματικός στη διάρκεια επεισοδίων ατμοσφαιρικής ρύπανσης .



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

#### 3.1 Το όζον

Ο όρος <<όζον>> προέρχεται από τη λέξη <<όζω>> λόγω της διακριτής καυστικής οσμής του. Κάθε μόριο όζοντος περιέχει **τρία άτομα** οξυγόνου συνδεδεμένα σε σχήμα αμβλυγώνιου τριγώνου. Το όζον είναι ένα γαλάζιο αέριο που είναι επιζήμιο όταν εισπνέεται.

Τα μόρια του όζοντος επιδεικνύουν διαφορετική συνολική συμπεριφορά ανάλογα με το που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Περίπου το 90% του όζοντος κατοικεί στο στρώμα μεταξύ 10 και 40 km από την επιφάνεια της Γης (στρατόσφαιρα). Το όζον εκεί (στρώμα όζοντος) παίζει τον ευεργετικό ρόλο να απορροφά την επικίνδυνη UV ακτινοβολία η οποία είναι ιδιαίτερα βλαβερή για τους ζώντες οργανισμούς. Αυτό το στρώμα του όζοντος δεν επιτρέπει στην UV να φθάσει στην επιφάνεια της Γης. Αυτό το όζον απειλείται από τους χημικούς ρύπους (αλογονάνθρακες), που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

Το όζον στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα) είναι από τους κύριους συντελεστές του φωτοχημικού νέφους, το οποίο παράγεται ως παραπροϊόν ατμοσφαιρικών χημικών αντιδράσεων από τους χημικούς ρύπους που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, είναι αυτό που συνεισφέρει στο «φαινόμενο του θερμοκηπίου».

Το ατμοσφαιρικό όζον απορροφά έντονα την UV στην φασματική περιοχή από 200~320nm. Ειδικότερα απορροφά εντονότατα στην UV-C (180-280nm) και την UV-B (280-320nm). Η λιγότερο βλαβερή UV-A (320-400nm) απορροφάται λιγότερο από το όζον και φτάνει στην επιφάνεια της γης. Επίσης απορροφά και στη φασματική περιοχή των 9,1-9,6 μm, περιοχή εκπομπής της γήινης ακτινοβολίας. Επομένως παίζει σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της θερμικής ισορροπίας στο σύστημα γη-ατμόσφαιρα.

Το όζον παίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοχημεία της τροπόσφαιρας αφού είναι η βασική πηγή των ριζών υδροξυλίου οι οποίες καθορίζουν το χρόνο ζωής πολλών ρύπων στην ατμόσφαιρα.

#### 3.2. Το όζον στην τροπόσφαιρα.

Το τροποσφαιρικό όζον ανακαλύφθηκε από τον C.F. Schonbein κατά την ηλεκτρόλυση του H<sub>2</sub>O στα μέσα του προηγούμενου αιώνα και είναι ο πρώτος που το ανίχνευσε στην ατμόσφαιρα (Schonbein 1840, 1854).

Η ακριβής χημική του σύσταση δόθηκε το 1874 από τον Andrews και το 1921 οι Fabry και Buisson διαπίστωσαν ότι το μέγιστό του βρίσκεται στην στρατόσφαιρα.

Το 90% του όζοντος βρίσκεται στη στρατόσφαιρα (10-50Km), όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1 και έχει ευεργετικό ρόλο επειδή απορροφά την UV-A και UV-B (λ<315nm), επιβλαβής ακτινοβολία στους μονοκύτταρους οργανισμούς και στην επιφάνεια των κυττάρων των ανώτερων έμβιων όντων.

Σήμερα γνωρίζουμε ότι η προέλευση του τροποσφαιρικού όζοντος αφενός είναι η φωτοχημική παραγωγή υπό την παρουσία διάφορων πρωτογενών ρύπων (π.χ. οξειδία του αζώτου, υδρογονάνθρακες) και του φωτός, και αφετέρου η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα.

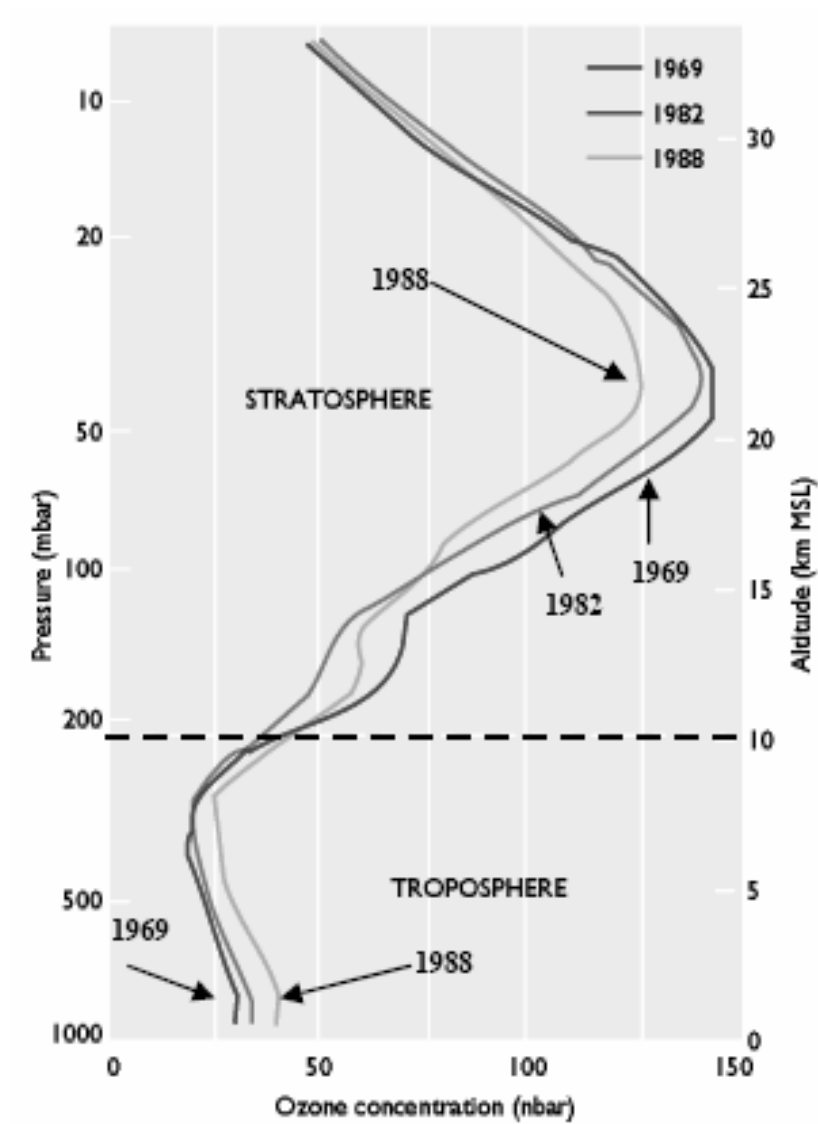
Η κατακόρυφη κατανομή όζοντος (εικόνα 3.1), παρουσιάζει μικρό μέγιστο κοντά στο έδαφος λόγω ρύπανσης, μετά είναι σχεδόν σταθερή μέχρι το τέλος της τροπόσφαιρας. Στη στρατόσφαιρα αυξάνει παρουσιάζοντας μέγιστη συγκέντρωση σε ύψος 20-25Km.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι μέχρι περίπου και τα τέλη της δεκαετίας του '70 το όζον στην τροπόσφαιρα το θεωρούσαν ως ένα αδρανές αέριο που δεν αντιδρά με άλλα στοιχεία, προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από την κατώτερη στρατόσφαιρα (Παράρτημα 5) και καταστρέφεται στο έδαφος. Ήταν στα τέλη της δεκαετίας του '70 και '80 που τέθηκαν οι βάσεις της θεωρίας της φωτοχημικής παραγωγής του τροποσφαιρικού όζοντος, (εικόνα 3.3).

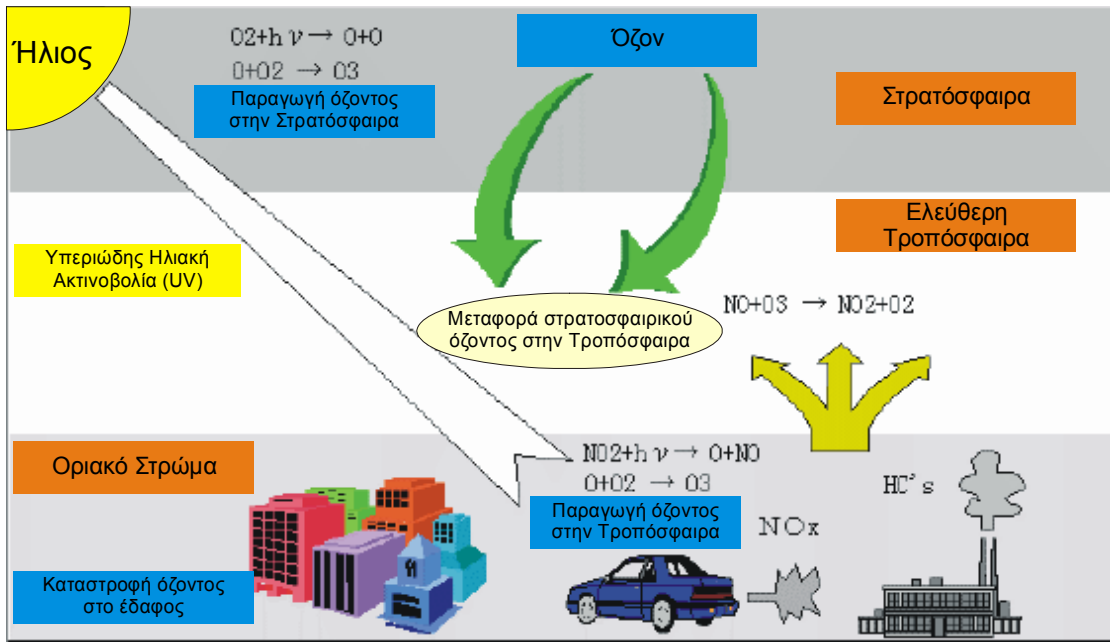
Η προσπάθεια εξήγησης του φωτοχημικού νέφους του Λος Άντζελες στην δεκαετία του '60 ήταν η αρχή της διαπίστωσης ότι το φωτοχημικό νέφος (ή ρύπανση του όζοντος) δημιουργείται από μία πολύπλοκη σειρά χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν πτητικούς υδρογονάνθρακες και οξειδία του αζώτου από βιομηχανικές πηγές και αυτοκίνητα υπό την δράση του ηλιακού φωτός. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει κατά την διάρκεια της ημέρας, η ηλιακή ενέργεια επιταχύνει αυτές τις χημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας όζοντος που παράγεται.

Αντίστροφα, όταν η θερμοκρασία μειώνεται οι χημικές αντιδράσεις επιβραδύνονται και το φωτοχημικό νέφος σπάνια δημιουργείται. Η παραγωγή του τροποσφαιρικού όζοντος είναι λοιπόν ένα φαινόμενο που ευνοείται κατά την διάρκεια της ημέρας και των θερμών μηνών του έτους (τέλη άνοιξης και καλοκαίρι).

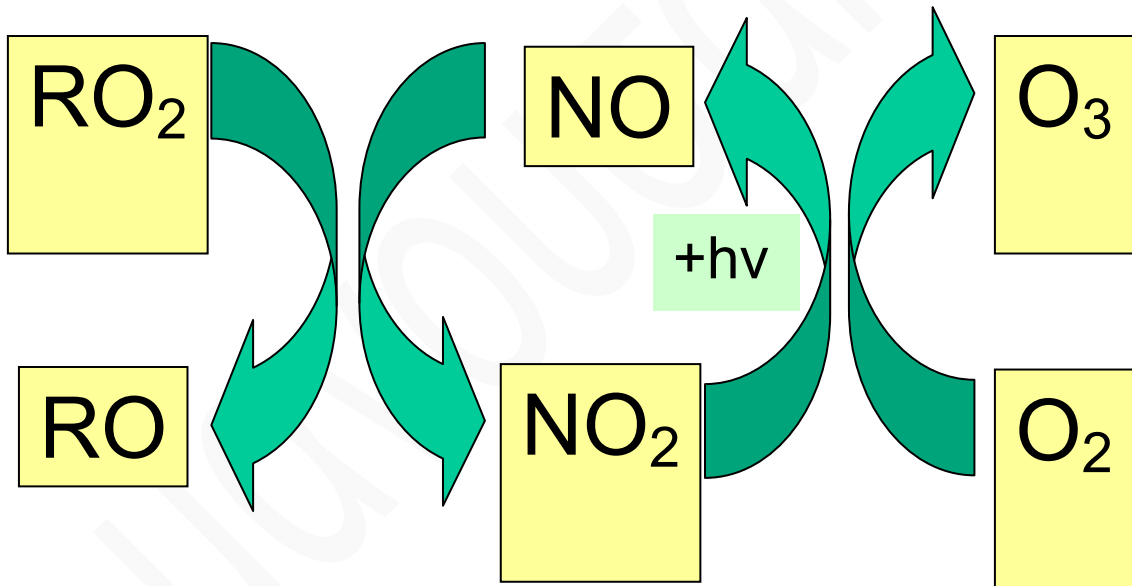
Το όζον μέσα στο στρώμα ανάμειξης έχει χρόνο ζωής που καθορίζεται φωτοχημικά και κυμαίνεται μεταξύ 2-4 ημέρες (Fishman et al. 1990) ενώ η εναπόθεσή του στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι μηδαμινή κάνοντας το όζον ένα ισχυρά μεταφερόμενο ρύπο.



Εικόνα 3.1: Μεταβολή όζοντος ως προς το ύψος.

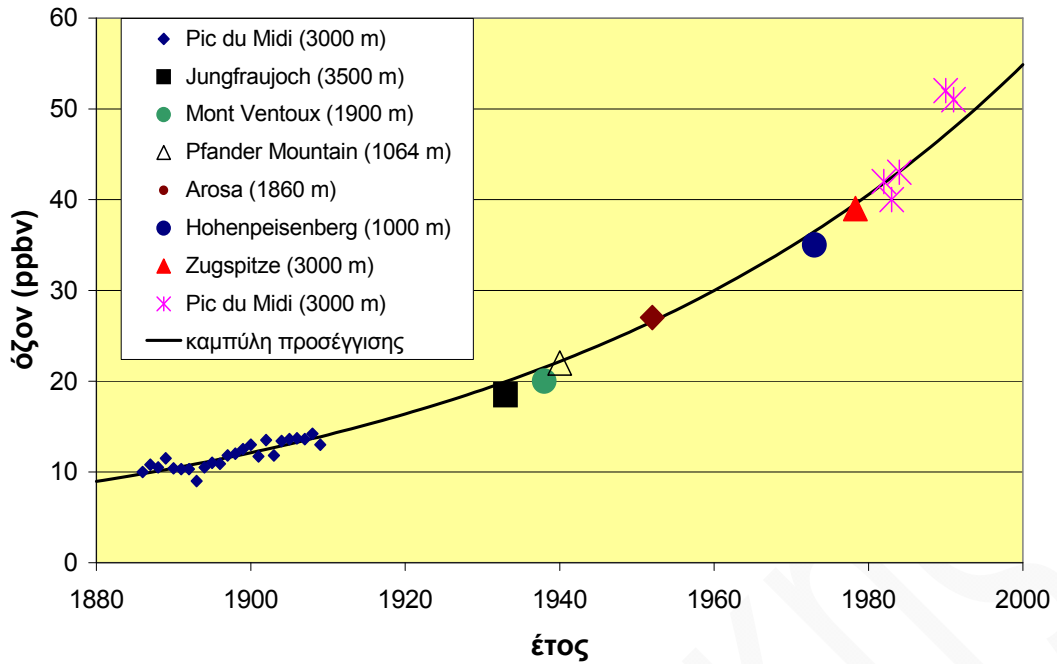


**Εικόνα 3.2:** Προέλευση όζοντος της τροπόσφαιρας.  
(Δρ. Πρόδρομος Ζάνης Εργαστήριο Φυσικής Ατμόσφαιρας, ΑΠΘ)

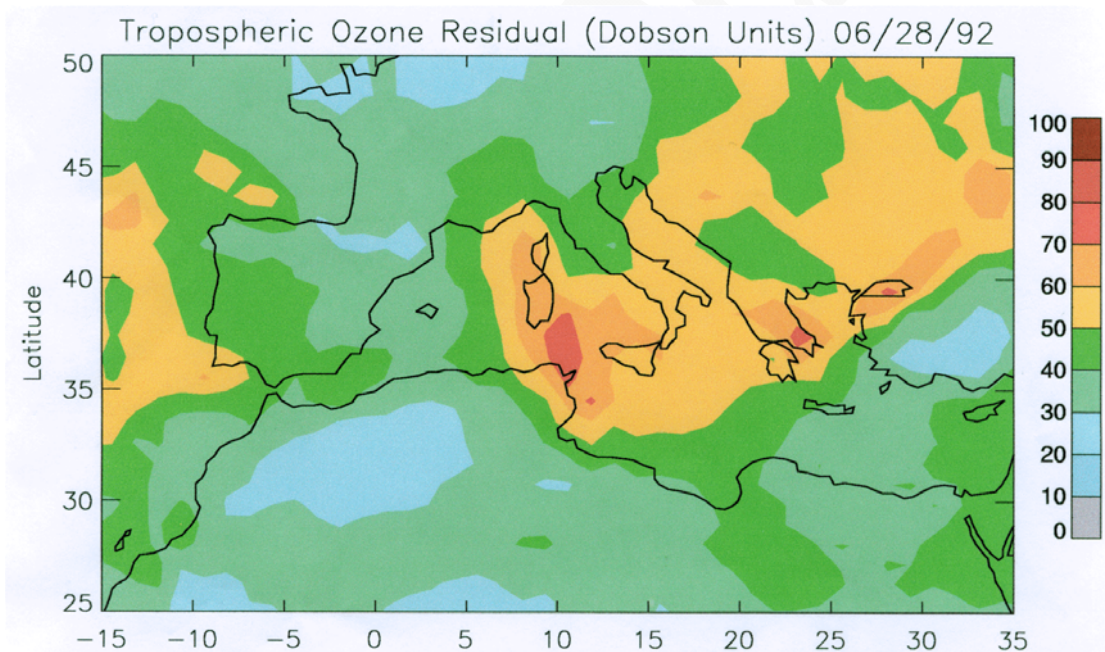


**Εικόνα 3.3:** Σχηματική παράσταση παραγωγής τροποσφαιρικού όζοντος..

Η εικόνα 3.4 περιλαμβάνει τιμές από μετρήσεις υποβάθρου όζοντος σε διάφορες τοποθεσίες της Δυτικής Ευρώπης απομακρυσμένες από κοντινές πηγές ρύπανσης και επιδεικνύει χαρακτηριστικά τον υπερδιπλασιασμό των συγκεντρώσεων όζοντος κατά την διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα.



**Εικόνα 3.4:** Χρονική εξέλιξη των συγκεντρώσεων όζοντος κατά την διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα σε διάφορες τοποθεσίες της Δυτικής Ευρώπης απομακρυσμένες από κοντινές πηγές ρύπανσης (Marenco et al., 1994)

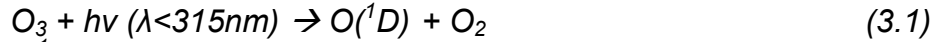


**Εικόνα 3.5** Κατανομή της ολικής στήλης του τροποσφαιρικού όζοντος στις 28/6/1992 από μετρήσεις δορυφόρου πάνω από την Μεσόγειο (J. Fishman, NASA Langley Research Center, Hampton, Virginia, USA).

### 3.2.1 Μελέτη τροποσφαιρικού όζοντος.

Το ενδιαφέρον για τη μελέτη του τροποσφαιρικού όζοντος ξεκίνησε τις αρχές της δεκαετίας του '70 όταν το 1971 ο Levy μελέτησε τη φωτόλυσή του.

Ακτινοβολία με  $\lambda < 315\text{nm}$  διασπά το όζον προς διεγερμένα άτομα οξυγόνου ( $O(^1D)$ ), που στη συνέχεια αντιδρούν με τους υδρατμούς δίνοντας ρίζες υδροξυλίου



(κύριος τρόπος παραγωγής ριζών  $\cdot OH$ )

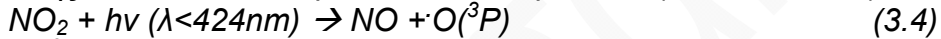
Ο χρόνος ζωής των περισσότερων αερίων καθορίζεται από τις συγκεντρώσεις των ριζών υδροξυλίου και από την αντίστοιχη σταθερά αντίδρασης.

$$P_{OH} = 2k_3[O(^1D)][H_2O] = \frac{2k_1k_3}{k_2[M] + k_3[H_2O]}[O_3][H_2O] \approx \frac{2k_1k_3}{k_2[M]}[O_3][H_2O] \quad (3.3)$$

Οι χρόνοι ζωής τους κυμαίνονται από μερικές ώρες (για αέρια που αντιδρούν γρήγορα  $NO_x$ ) σε 1-2 μήνες για το CO και σε 10 περίπου χρόνια για το  $CH_4$ .

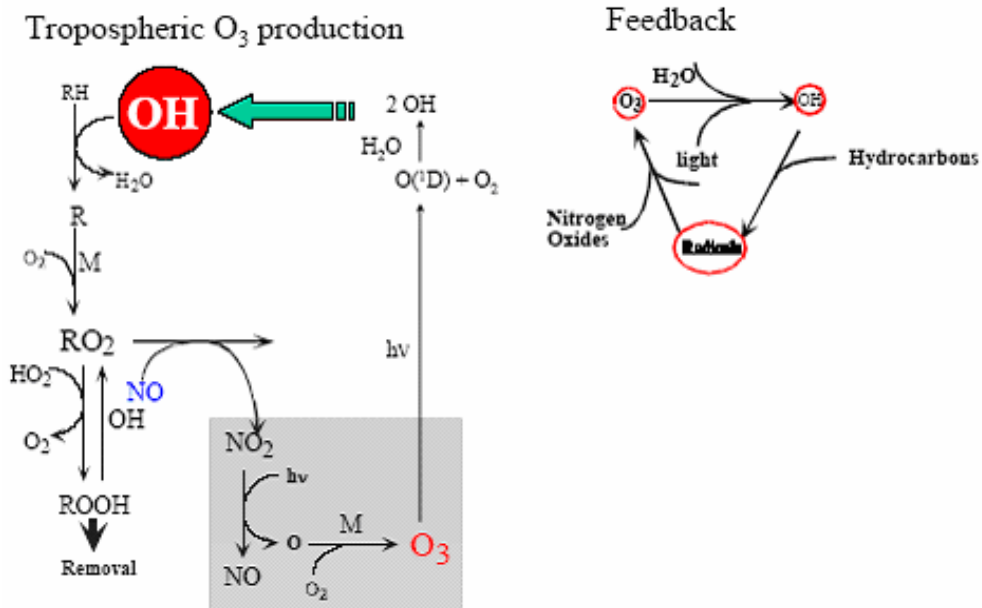
Συνήθως τα αέρια που δεν αντιδρούν με τις ρίζες υδροξυλίου, όπως το  $N_2O$  έχουν πολύ μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να φτάνουν μέχρι και τη στρατόσφαιρα όπου και καταστρέφονται από άλλους μηχανισμούς.

Η παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα γίνεται φωτοχημικά μέσω της μετατροπής του  $NO_2$  σε NO μέσω των αντιδράσεων (Crutzen, 1973).



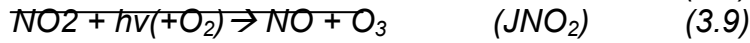
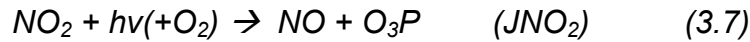
Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων 3.4, 3.5, 3.6 είναι ένας μηδενικός κύκλος όπου δεν καταλήγει ούτε σε παραγωγή ούτε σε κατανάλωση όζοντος.

Η φωτοδιάσπαση του όζοντος σε  $O(^1D)$  και η μετέπειτα αντίδραση του  $O(^1D)$  με  $H_2O$  προς δημιουργία ριζών υδροξυλίου αποτελεί το κύριο μηχανισμό καταστροφής του τροποσφαιρικού όζοντος.



Εικόνα 3.5: Παραστατική απεικόνιση παραγωγής τροποσφαιρικού όζοντος.

### 3.2.2 Φωτοδιάσπαση NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> φωτοχημική κατάσταση ισορροπίας



Αγνοώντας άλλες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας έχουμε:

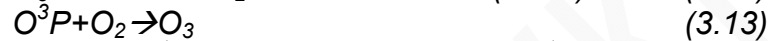
$$d[NO_2]/dt = Prod - Loss = 0$$

$$K_2[NO][O_3] = JNO_2[NO_2]$$

$$[O_3] = JNO_2[NO_2] / (K_2[NO]) = (JNO_2 / K_2) * [NO_2] / [NO] \quad (3.11)$$

Η συγκέντρωση του O<sub>3</sub> εξαρτάται από το ρυθμό φωτοδιάσπασης (JNO<sub>2</sub>) τον οποίο μελετάμε στη παρούσα εργασία όπως επίσης και από το λόγο [NO<sub>2</sub>]/[NO]. Όσο πιο μικρός ο λόγος [NO<sub>2</sub>]/[NO] δηλαδή [NO] > [NO<sub>2</sub>] τόσο πιο κοντά στις πηγές βρισκόμαστε μια που οι πηγές εκπέμπουν NO το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε NO<sub>2</sub> και στη συνέχεια φωτοχημικά παράγεται O<sub>3</sub>

Επίσης συμβαίνουν και οι αντιδράσεις



$$[O_3] = JNO_2[NO_2] / (K_2[NO] + JO^1D * [H_2O] * \alpha) \quad (3.17)$$

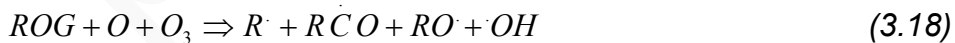
Όπου

$\alpha = K_7 / (K_6 + K_7)$  και μας δείχνει το ποσοστό του O<sup>1</sup>D που αντιδρά με το H<sub>2</sub>O

Από την 3.17 φαίνεται ότι JNO<sub>2</sub>, JO<sup>1</sup>D είναι οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης που ρυθμίζουν τη συγκέντρωση του O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα. Το JNO<sub>2</sub> σχετίζεται με την παραγωγή O<sub>3</sub> και το JO<sup>1</sup>D σχετίζεται με την κατανάλωση O<sub>3</sub>

Η παρουσία του NO<sub>2</sub> θεωρείται απαραίτητη για το σχηματισμό όζοντος, ο φωτολυτικός κύκλος του NO<sub>2</sub> από μόνος του δεν παράγει καθαρό όζον και δεν μπορεί να εξηγήσει την αυξημένη συγκέντρωση όζοντος.

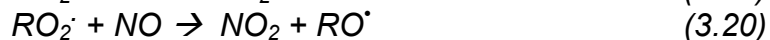
Η αντίδραση μετατροπής NO σε NO<sub>2</sub> παρέχεται από τη φωτοχημική οξειδωση των δραστικών οργανικών αερίων (ROGs) στην ατμόσφαιρα. Τα ROGs κύρια αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις και αλδεΐδες εκπέμπονται από πολλές πηγές στον αέρα. Οι αντιδράσεις αυτών με ατομικό οξυγόνο και όζον παράγουν άπειρο αριθμό δραστικών ελευθέρων ριζών.



Όπου

R μια οποιαδήποτε οργανική ομάδα που μπορεί να είναι και H

Η πιο σημαντική αντίδραση των ROGs είναι να αντιδρούν με τις ρίζες OH<sup>·</sup> για την παραγωγή υπεροξειδικών ριζών RO<sub>2</sub><sup>·</sup>. Οι υπεροξειδικές ρίζες αντιδρούν ταχύτατα με το NO σχηματίζοντας NO<sub>2</sub>.



Η εναλλακτική αυτή αντίδραση είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει την καθαρή συσσώρευση όζοντος.

Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν περαιτέρω με ROGs για την πρόκληση των αλυσιδωτών αντιδράσεων που συμμετέχουν στη διαδικασία παραγωγής φωτοχημικού νέφους.



Οι υπεροξειδικές ρίζες που σχηματίζονται από αρκετές αντιδράσεις μπορούν επίσης να απομακρύνουν το  $NO_2$  από την ατμόσφαιρα χωρίς κατανάλωση όζοντος μέσω των αντιδράσεων

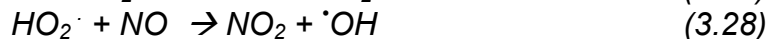
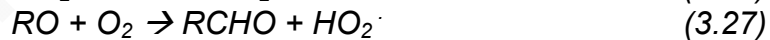


### 3.2.3 Κύκλος οξείδωσης υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες οξειδώνονται στην ατμόσφαιρα για το σχηματισμό  $CO_2$  και  $H_2O$ . Τα ενδιάμεσα στάδια αυτής της συνολικής διαδικασίας οξείδωσης τυπικά περιλαμβάνουν κυκλικές αντιδράσεις που ξεκινούν μετά τη προσβολή των υδροξυλικών ριζών είτε στους αρχικούς υδρογονάνθρακες είτε στα μερικώς οξειδωμένα ενδιάμεσα προϊόντα τους. Δύο ουσιαστικά χαρακτηριστικά των ενεργών υδρογονανθράκων (σε σχέση με τη παραγωγή του φωτοχημικού νέφους) είναι:

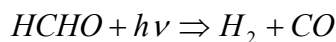
- ❖ Αντίδραση με υδροξυλικές ρίζες για την αντίδραση υπεροξειδικών ριζών. Η αντίδραση αυτή είναι συνήθης σε όλα σχεδόν τα οργανικά μόρια.
- ❖ Φωτόλυση για την παραγωγή υδρογονομένων ριζών. Η αντίδραση αυτή συνήθως περιλαμβάνει οξυγονωμένα ενδιάμεσα που περιέχουν δεσμούς καρβονυλίου ( $C=O$ ).

Η παραγωγή υδροξυλικών ριζών ( $ROG + O + O_3 \Rightarrow R \cdot + R\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}O + RO \cdot + OH \cdot$ ) είναι ένα σημαντικό στάδιο της συνολικής διεργασίας καθώς αυτές σαν ενδιάμεσα προϊόντα αντιδρούν εύκολα με υδρογονάνθρακες σε μια αλυσιδωτή αντίδραση που οξειδώνει δύο μόρια  $NO$  και απομακρύνει ένα μόριο υδρογονάνθρακα:



Η φορμαλδεύδη ( $HCHO$ ) είναι ένα σταθερό ενδιάμεσο των παραπάνω αντιδράσεων και επίσης είναι το απλούστερο οργανικό μόριο που εμφανίζει τα δύο ουσιαστικά χαρακτηριστικά της δραστηριότητας των υδρογονανθράκων.

Έτσι η συμμετοχή της φορμαλδεύδης είναι συνήθης ουσιαστικά σε όλους τους μηχανισμούς της ατμοσφαιρικής χημείας.



Το άτομο του υδρογόνου που παράγεται από την αντίδραση 3.29 συνδέεται άμεσα με οξυγόνο για την παραγωγή  $HO_2 \cdot$





Η φορμυλική ρίζα  $HCO$  που παράγεται μέσω των αντιδράσεων 3.29 αντιδρά πολύ γρήγορα με το οξυγόνο



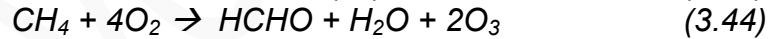
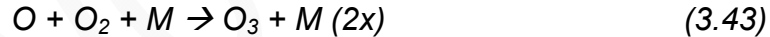
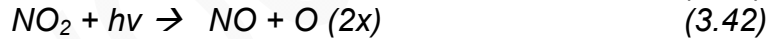
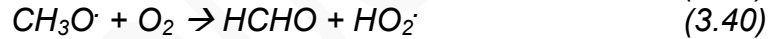
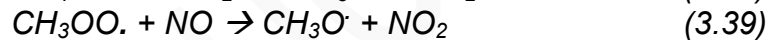
Η υπεροξυδική ρίζα ( $HO_2$ ) που παράγεται από τις αντιδράσεις 3.30, 3.31 εύκολα οξειδώνει το NO σε  $NO_2$  παράγοντας ρίζες υδροξυλίου μέσω της αντίδρασης μετατροπής του NO σε  $NO_2$  που θεωρείται ουσιώδης για το σχηματισμό της φωτοχημικής αιθαλομίχλης.

### 3.2.4 Οξείδωση του CO

Το CO παράγεται από την αντίδραση 3.23 μπορεί να συμμετάσχει στη διαδικασία παραγωγής φωτοχημικού νέφους δρώντας ως ένα οργανικό μόριο που παράγει υπεροξυλικές ρίζες οι οποίες στη συνέχεια οξειδώνουν το NO σε  $NO_2$



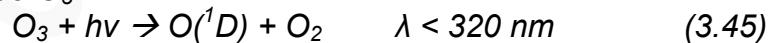
### 3.2.5 Οξείδωση του $CH_4$



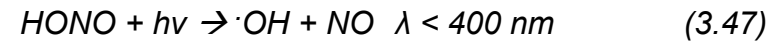
(Για κάθε mole μεθανίου που οξειδώνεται, παράγονται 2 moles  $O_3$ )

### 3.2.6 Παραγωγή ριζών υδροξυλίου.

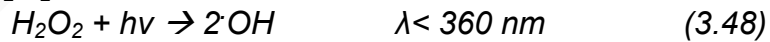
- Φωτόλυση του  $O_3$



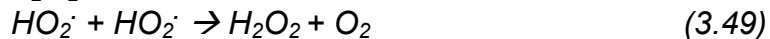
- Φωτόλυση HONO



- Φωτόλυση  $H_2O_2$

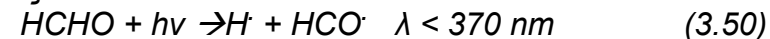


- Πηγή  $H_2O_2$ :



- Πηγή  $HO_2$ .<sup>12</sup>

Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης είναι η μεγαλύτερη πηγή παραγωγής  $HO_2$  κατά τη διάρκεια της ημέρας.

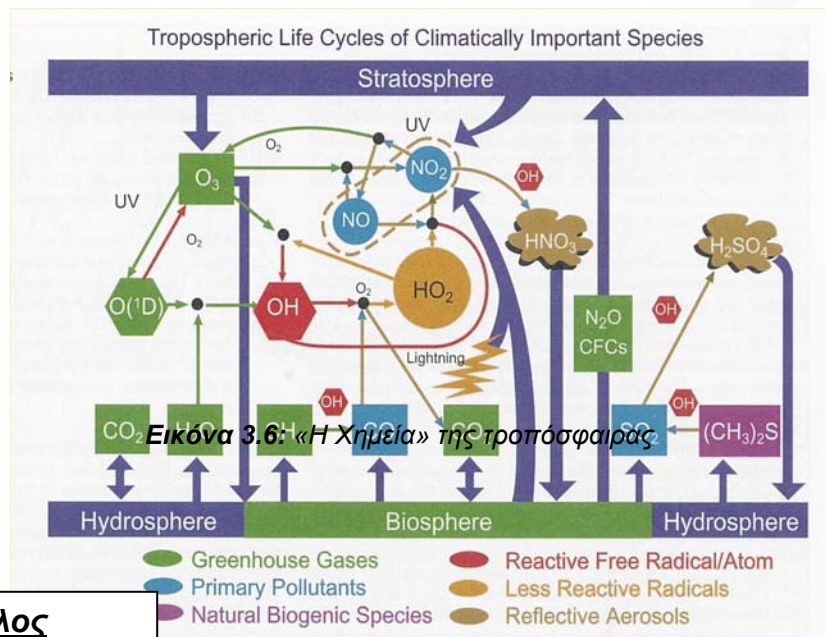


<sup>12</sup> Οποιαδήποτε διαδικασία παράγει  $HCO \cdot$  ή  $H \cdot$  είναι πηγή παραγωγής  $HO_2$  στη τροπόσφαιρα.



Εκτός από τα NOx ο δεύτερος κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει την παραγωγή ή την κατανάλωση όζοντος είναι τα επίπεδα των ROG's (δραστικών οργανικών αερίων ενώσεων).

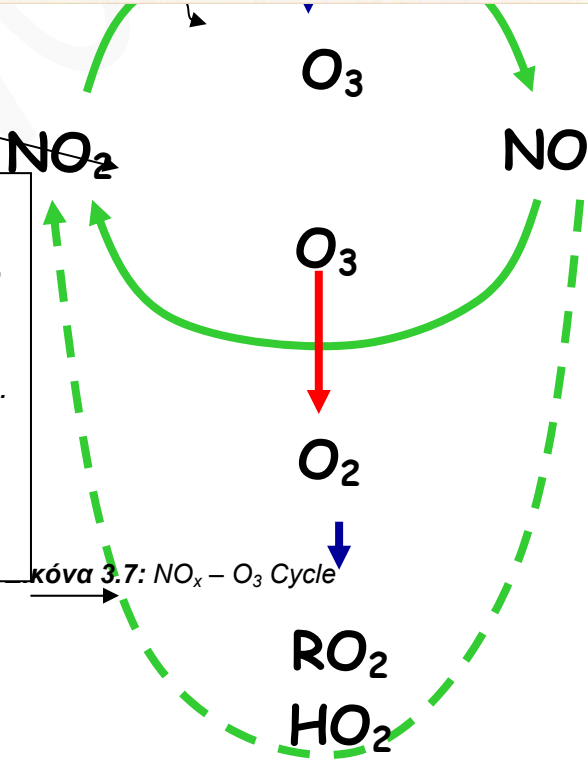
Για να υπάρχει μέγιστη παραγωγή όζοντος θα πρέπει η αναλογία ROG και NOx να είναι 8:1



Εικόνα 3.6: «Η Χημεία» της τροπόσφαιρας

**1<sup>ος</sup> κύκλος**  
 Η μετατροπή του NO σε NO<sub>2</sub> καταναλώνει O<sub>3</sub> (καταλυτικός κύκλος)

**2<sup>ος</sup> κύκλος**  
 Η μετατροπή του NO σε NO<sub>2</sub> παράγει O<sub>3</sub> (φωτοχημική παραγωγή O<sub>3</sub>) παρουσία υδρογονανθράκων (κατανάλωση υδρογονανθράκων).



Εικόνα 3.7: NO<sub>x</sub> - O<sub>3</sub> Cycle

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

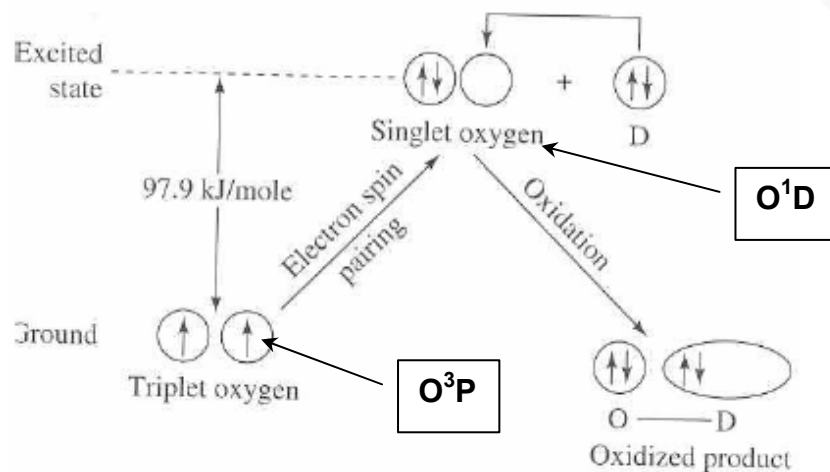
### ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΥΘΜΩΝ ΦΩΤΟΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΚΑΙ ΟΠΤΙΚΟΥ ΠΑΧΟΥΣ

#### 4.1 Σκοπός παρούσας μελέτης

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

Συγκεκριμένα, η φωτοδιάσπαση του  $O_3$  σε διεγερμένο άτομο του  $O^1D$  (singlet oxygen  $JO^1D$ -εικόνα 4.1) είναι η κύρια πηγή των ριζών υδροξυλίου - κύριου οξειδωτικού στην ατμόσφαιρα - που προέρχονται από την μετέπειτα αντίδραση του  $O^1D$  με τους υδρατμούς στην ατμόσφαιρα.

Η φωτοδιάσπαση του  $NO_2$  είναι η πηγή ατομικού οξυγόνου  $O^3P$  (triplet oxygen) που χρειάζεται για τη παραγωγή όζοντος στη τροπόσφαιρα.



**Εικόνα 4.1:** Άτομα οξυγόνου σε κανονική ( $O^3P$ ) και διεγερμένη ( $O^1D$ ) ενεργειακή κατάσταση

Η Παρούσα εργασία ως σκοπό έχει:

- ☞ Τη μελέτη των επιπέδων και της χρονικής διακύμανσής των ρυθμών φωτοδιάσπασης ( $JNO_2$ ,  $JO^1D$ ) στη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και συγκεκριμένα στο σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ του ΠΚ στη Φινοκαλιά, Λασιθίου (εικόνα 4.2, 4.3) με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη χρονική περίοδο 2001-2004.
- ☞ Τη διερεύνηση της πιθανής εξάρτησης τους από το οπτικό πάχος της ατμόσφαιρας, την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στους μετρούμενους ρυθμούς φωτοδιάσπασης. Ο εντοπισμός μιας τέτοιας εξάρτησης αποτελεί ένδειξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης στην ατμόσφαιρα.



**Εικόνα 4.2:** Σταθμός Π.Κ (ΕΠΕΧΗΔΙ) στη Φινοκαλιά Λασιθίου (35° 20' N, 25° 40' E, 150 m asl)



**Εικόνα 4.3:** Η Θέση της Φινοκαλιάς στην Κρήτη

## 4.2 Ρυθμοί φωτοδιάσπασης

Τα μόρια που έχουν διεγερθεί λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας στην ατμόσφαιρα μπορούν να αποδιεγερθούν με εκπομπή της επιπλέον ενέργειας ή να διασπαστούν.

Οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης ή συντελεστές φωτοδιάσπασης ή ταχύτητες φωτοδιάσπασης (φωτόλυσης) μιας ένωσης προς μια δεδομένη φωτολυτική αντίδραση εξαρτώνται από την ενέργεια, που έχει απορροφήσει η ένωση – άρα και την ικανότητα της ένωσης να απορροφά ενέργεια - και την αποτελεσματικότητα αυτής της ενέργειας (των φωτονίων) να διασπάσει την ένωση στα συγκεκριμένα προϊόντα.

Οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης υπολογίζονται από την εξίσωση 4.1

$$J = \int \sigma(\lambda, T) F(\lambda, z) (\lambda, T) d\lambda \quad (4.1)$$

Όπου:

$\sigma(\lambda, T)$  η ενεργός διατομή ( $\sigma$ -cross section) της χημικής ένωσης ( $\text{cm}^2 \text{molecule}^{-1}$ )

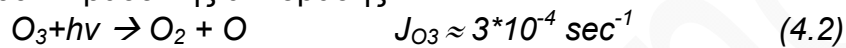
$\Phi(\lambda, T)$  η κβαντική απόδοση ( $\Phi$ -quantum yield) της αντίδρασης ( $\text{molecule photon}^{-1}$ )

$F(\lambda, z)^{13}$  η ακτινική ροή (actinic flux) για μήκος κύματος ακτινοβολίας  $\lambda$  και για γωνία του ζενίθ του ήλιου  $z$  ( $\text{photons cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$ ). Ενδεικτικές τιμές φαίνονται στον πίνακα 4.1

$\Phi(\lambda, T)$ ,  $\sigma(\lambda, T)$  υπολογίζονται πειραματικά, μόνο η  $F(\lambda, z)$  (η πυκνότητα ακτινοβολίας πολλαπλασιασμένη με την ταχύτητα του φωτός) χρειάζεται να υπολογιστεί.

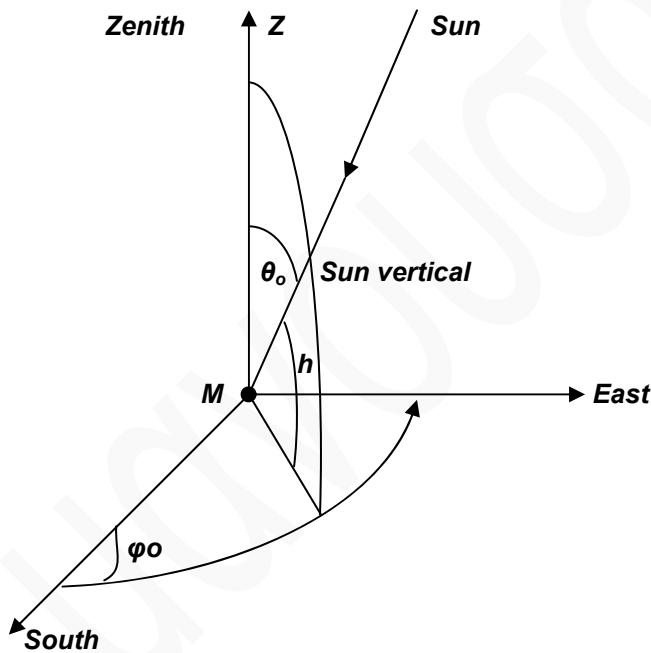
Η επίλυση του ολοκληρώματος απλοποιείται αν καθορίσουμε ως όρια το ελάχιστο και το μέγιστο μήκος κύματος που απορροφά η προς μελέτη ένωση.

Για παράδειγμα το όζον μπορεί να φωτοδιασπαστεί από φωτόνια μήκους κύματος  $\lambda \leq 300 \text{nm}$  βάσει της αντίδρασης:



Όπου:

$J_{\text{O}_3}$  είναι ο αριθμός των μορίων του όζοντος που διασπώνται ανά δευτερόλεπτο από φωτόνια που βρίσκονται στην περιοχή  $0,2 \mu\text{m} - 0,3 \mu\text{m}$



**Εικόνα 4.4:** Οριζόντιες συντεταγμένες του ήλιου.

$\theta_0$ : γωνία ηλιακού zenith       $h$  γωνία πλάτους       $\phi_0$  αζιμουθιακή γωνία

Η ακτινική ροή  $F(\lambda, z)$  που φτάνει σε ένα σημείο της ατμόσφαιρας, εξαρτάται από τη γωνία zenith ( $z$ ), την ανακλαστικότητα (albedo)<sup>14</sup> της επιφάνειας της γης, την παρουσία νεφών, αερίων και αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

<sup>13</sup>  $F(\lambda, z)$  είναι η πυκνότητα ακτινοβολίας πολλαπλασιασμένη με την ταχύτητα του φωτός.

<sup>14</sup> Το ποσοστό της ηλιακής ενέργειας που «επιστρέφει» στο διάστημα ονομάζεται ALBEDO και είναι διαφορετικό στις διάφορες περιοχές της Γης. Τα σύννεφα είναι υπεύθυνα για το 67% του albedo, η οπίσθια σκέδαση από μόρια αερίων και σωματίδια είναι υπεύθυνα για το 20% του albedo και η επιφάνεια της Γης για το υπόλοιπο 13%.

Για παράδειγμα μέσα και πάνω από τα σύννεφα, η ακτινική ροή μπορεί να αυξηθεί κατά ένα παράγοντα 2-5 λόγω των πολλαπλών σκεδάσεων από τα σταγονίδια των νεφών, ενώ ελαττώνεται κάτω από αυτά, εκτός των περιπτώσεων που έχουμε αραιή ομίχλη και οπτικώς πολύ λεπτά νέφη (Madronich, 1987).

#### Πίνακας 4.1:

Αριθμός φωτονίων  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$  για διάφορα μήκη κύματος  $\lambda$ .

$\lambda(\text{nm})$	$F$ (φωτόνια $\text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ )
180	$1,13 \cdot 10^{11}$
190	$2,45 \cdot 10^{11}$
200	$1,07 \cdot 10^{12}$
210	$2,41 \cdot 10^{12}$
220	$6,36 \cdot 10^{12}$
230	$7,71 \cdot 10^{12}$
240	$7,60 \cdot 10^{12}$

#### 4.3 Όργανα μέτρησης των ρυθμών φωτοδιάσπασης.

Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης μιας ένωσης μπορεί να μετρηθεί με :

- Άμεση μέτρηση: Ο ρυθμός φωτοδιάσπασης μιας ένωσης για συγκεκριμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες γίνεται με τη χρήση χημικών ακτινομέτρων (Shetter et al., 1992; Junkermann et al., 1989). Αυτά αποτελούνται από ένα σωλήνα quartz που περιέχει την ένωση ενδιαφέροντος και εκτίθεται σε ηλιακή ακτινοβολία. Στη συνέχεια μετράται ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της ένωσης με την πάροδο του χρόνου με κατάλληλους χημικούς ανιχνευτές. Η μέθοδος αυτή είναι πειραματικά περίπλοκη και απαιτεί εξειδικευμένα επιστημονικά όργανα για την εκάστοτε ένωση υπό μελέτη.
- Ημι-πειραματική μέτρηση: Χρησιμοποιείται ως εναλλακτική μέθοδος που συνδυάζει τον υπολογισμό του ρυθμού φωτοδιάσπασης με τη μέτρηση της ηλιακής ακτινοβολίας και τη μετατροπή της στον αντίστοιχο ρυθμό φωτοδιάσπασης.

Όπως έχει αναφερθεί, ο θεωρητικός προσδιορισμός του ρυθμού φωτοδιάσπασης μίας ένωσης προϋποθέτει την γνώση (μέτρηση ή υπολογισμό) της ακτινικής ροής που επιδρά πάνω σε αυτή την ένωση ως συνάρτηση του μήκους κύματος.

Ο θεωρητικός υπολογισμός της ακτινικής ροής με τη χρήση ενός μοντέλου μεταφοράς ακτινοβολίας απαιτεί να ληφθούν υπ' όψη όλοι οι παράγοντες, που επηρεάζουν την ακτινοβολία πριν αυτή φτάσει στο σημείο μελέτης (στην ένωση που θα φωτοδιασπαστεί) στην ατμόσφαιρα.

Αυτή η περιπλοκότητα του προς περιγραφή συστήματος αλλά και οι πολλαπλές υποθέσεις, που χρειάζεται να γίνουν για την επίλυση τους και που επηρεάζουν την ακρίβεια των υπολογισμών, κάνουν προτιμότερη τη προσπάθεια άμεσης μέτρησης της ακτινικής ροής παρά την δυσκολία της (Cotte et al., 1997).

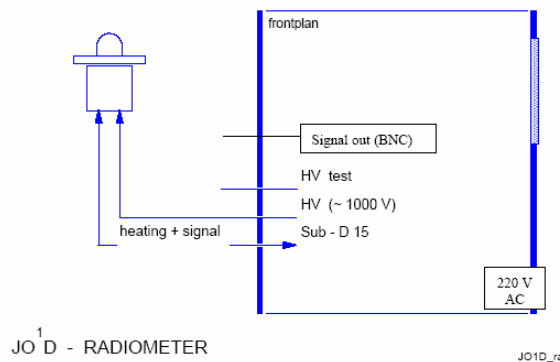
Πράγματι, η άμεση μέτρηση της φασματικής ακτινικής ροής είναι, και αυτή, περίπλοκη πειραματικά γιατί μπορεί να γίνει με ειδικούς οπτικούς δέκτες που έ-

χουν την ίδια ευαισθησία για όλες τις γωνίες προσπίπτουσας ακτινοβολίας (uniform angular sensitivity). Τέτοιοι ισότροποι ανιχνευτές, με ακριβή απάντηση σε όλα τα μήκη κύματος του φάσματος είναι δύσκολο να κατασκευαστούν και για αυτό η άμεση μέτρηση της ακτινικής ροής παραμένει θέμα σημαντικής έρευνας. Προς στιγμή μόνο λίγα επιστημονικά όργανα βασιζόμενα σε φωτοηλεκτρικούς ανιχνευτές ή οπτικές ίνες έχουν αναπτυχθεί (π.χ. Junkermann et al. 1989, Muller et al. 1995). Τα επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μέτρηση της ηλιακής ακτινοβολίας για τον ημι-πειραματικό προσδιορισμό των ρυθμών φωτοδιάσπασης των ενώσεων στην ατμόσφαιρα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

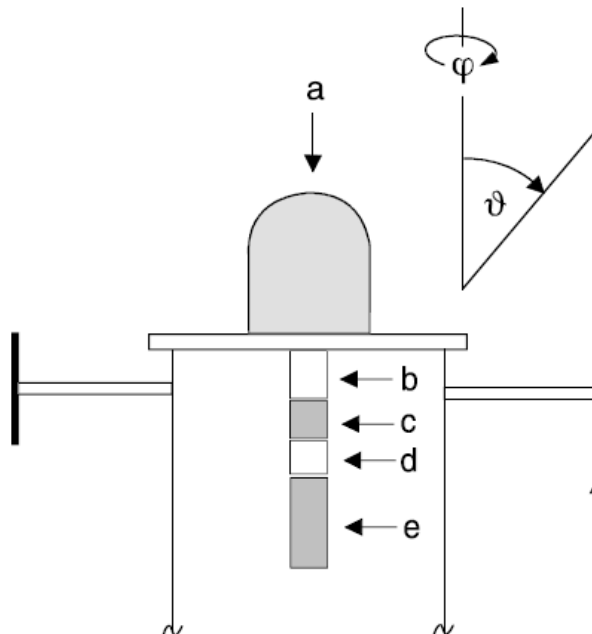
- i. Τα Ραδιόμετρα φίλτρου (Filter Radiometers)
- ii. Τα ραδιόμετρα φάσματος (Spectral radiometers)

#### 4.3.1 Ραδιόμετρο με φίλτρο (FR-Filter radiometer).

Το Ραδιόμετρο φίλτρου (FR) για μέτρηση  $J_{O1D}$  (περιγραφή στο Bohn et al., 2004), επιτρέπει μόνο μήκη κύματος  $>300$  nm να φτάνουν τον ανιχνευτή.



**Εικόνα 4.5:** Ραδιόμετρο φίλτρου



**Εικόνα 4.6:** Κάθετη όψη ραδιομέτρου φίλτρου (a) αμμοβολημένος θόλος από quartz (διαχυτής φωτός) (b) οδηγός φωτός από quartz (c), διοπτήρας σκόπευσης (d) φίλτρο επέμβασης (e) φωτοπολλαπλασιαστής (f) δακτύλιος σκιάς.  
(Bohn et al. 2004)

Η έξοδος του φασματικού σήματος ενός FR δίνεται από τη σχέση 4.3



$$U_{\lambda} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} D(\lambda, \vartheta) L_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.3)$$

Όπου

$L_{\lambda}$  η ηλιακή φασματική ακτινοβολία φωτονίων ( $cm^{-2} s^{-1} sr^{-1} nm^{-1}$ )  
 $D(\lambda, \theta)$  είναι η απόλυτη φασματική και γωνιακή ευαισθησία της συσκευής η οποία λόγω της συμμετρικής περιστροφής της είναι ανεξάρτητη από τη αζιμουθιακή γωνία  $\varphi$ .

$$D(\lambda, \theta) = D_{abs} D_{rel}(\lambda) Z_p(\theta) \quad (4.4)$$

Όπου

$Z_p$  η συνάρτηση της γωνιακής απόκρισης.  
 $D_{abs}$  η απόλυτη φασματική και γωνιακή ευαισθησία  
 $D_{rel}$  η σχετική φασματική και γωνιακή ευαισθησία

Με βάση την εξίσωση 4.4 η 4.3 γίνεται:

$$U_{\lambda} = D_{abs} D_{rel}(\lambda) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} Z_p(\theta) L_{\lambda}(\lambda, \theta, \varphi) \sin(\theta) d\theta d\varphi \quad (4.5)$$

Για τις ατμοσφαιρικές συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γινόμενο  $Z_H * F_{\lambda}$  όπου  $Z_H$  ένας αδιάστατος όρος που εξαρτάται από τον  $Z_p$  και από την ακτινική ροή  $F(\lambda)$  (2π, sr)

$$U_{\lambda} = D_{abs} D_{rel}(\lambda) Z_H F_{\lambda}(\lambda) \quad (4.6)$$

[Hofzumahaus et al., 1999]

Η τάση εξόδου του FR τελικά δίνεται από τη σχέση 4.5

$$U = D_{abs} Z_H \int D_{rel}(\lambda) F_{\lambda}(\lambda) d\lambda \quad (4.7)$$

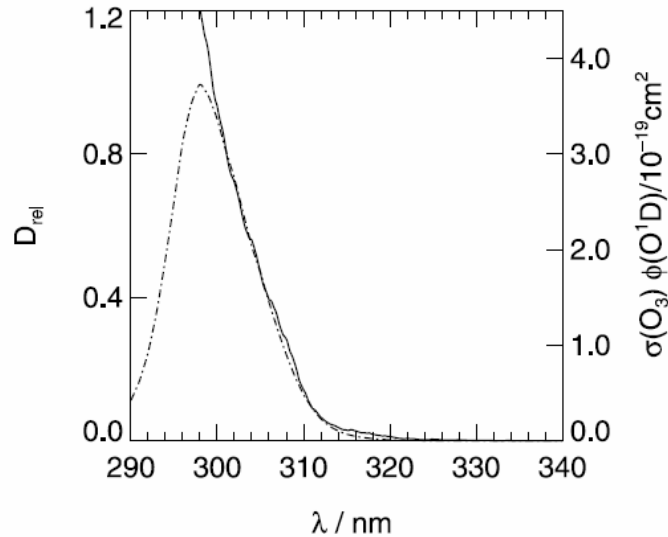
Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τη σχέση μεταξύ της ακτινικής ροής  $F(\lambda)$  και του σήματος εξόδου του FR.

Το γινόμενο  $D_{abs} Z_H$  λαμβάνεται εργαστηριακά ή συγκριτικά με SR ή chemical actinometer. Σε κάθε περίπτωση η φασματική ευαισθησία  $D_{rel}$  είναι πολύ κρίσιμη για κάθε FR και έχει προσδιοριστεί στο εργαστήριο. Αν η εξίσωση

$$J = \int \sigma(\lambda, T) F(\lambda, z) (\lambda, T) d\lambda \quad \text{δαιρεθεί με την } U = D_{abs} Z_H \int D_{rel}(\lambda) F_{\lambda}(\lambda) d\lambda$$

Ένας παράγοντας βαθμονόμησης  $A$  λαμβάνεται που μετατρέπει το σήμα του FR σε  $J(O1D)$

$$A = \frac{J(O1D)}{U} = \frac{1}{D_{abs} Z_H} \frac{\int \sigma F_{\lambda} d\lambda}{\int D_{rel}(\lambda) F_{\lambda} d\lambda} \quad (4.8)$$



**Εικόνα 4.7:**  $D_{rel}$  (Relative spectral sensitivity) του J(O1D)-FR (διακεκομμένη γραμμή, αριστερός άξονας) και  $\sigma(O_3) \Phi(O^1D)$  στη θερμοκρασία 295K (συνεχόμενη γραμμή, δεξιός άξονας) (Malicet et al., 1995; Talukdar et al., 1998)

#### 4.3.2 Ραδιόμετρο φάσματος (SR-Spectral radiometer).

Τα ραδιόμετρα φάσματος ή φασματοφωτόμετρα είναι όργανα που χρησιμοποιούνται για μετρήσεις του φάσματος της ηλιακής ακτινοβολίας από το έδαφος αλλά και από αεροσκάφη, αερόστατα και δορυφόρους. Τα SR προσφέρουν τη δυνατότητα μετρήσεων της ηλιακής ή ατμοσφαιρικής ακτινοβολίας σε διάφορες φασματικές περιοχές οι οποίες μπορεί να είναι τόσο στενές ώστε να αναφερόμαστε σε μετρήσεις σχεδόν μονοχρωματικών ακτινοβολιών. Οι μετρήσεις είναι απαραίτητες για τη μελέτη των επιδράσεων της ηλιακής ακτινοβολίας στη σύσταση και δομή της ατμόσφαιρας, στα έμβια όντα, τα φυτά και τα υλικά, για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης διαφόρων ατμοσφαιρικών συστατικών αλλά και για πλήθος άλλων εφαρμογών, όπως η πιστοποίηση της ακρίβειας των υπολογισμών από μοντέλα διάδοσης της ακτινοβολίας και η μελέτη φωτοχημικών διεργασιών στην ατμόσφαιρα.

Τα φασματοφωτόμετρα Brewer MKIII και MKII μετρούν τη ροή της ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει σε οριζόντιο επίπεδο στη φασματική περιοχή 290-366nm και 290-325nm αντίστοιχα με βήμα μήκους κύματος (ευκρίνεια) 0.5nm. Είναι τοποθετημένα πάνω σε μία διάταξη παρακολούθησης της πορείας του ήλιου (solar tracker) απαραίτητης για την εκτέλεση φασματικών μετρήσεων της άμεσης συνιστώσας της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα όργανα αυτά μπορούν να εκτελέσουν μετρήσεις της ηλιακής ακτινοβολίας σε επιλεγμένα μήκη κύματος, από τις οποίες προκύπτουν υπολογισμοί της στήλης του όζοντος και του διοξειδίου του θείου, όπως επίσης και εκτιμήσεις της κατακόρυφης δομής του όζοντος στην ατμόσφαιρα με τη μέθοδο UMKEHR.

#### 4.4 Μέτρηση ρυθμού φωτοδιάσπασης όζοντος

Η ταχύτητα φωτοδιάσπασης του όζοντος ( $JO^1D$ ) μετράται με ραδιόμετρα φίλτρου (filter radiometer- FR) ή με ραδιόμετρα φάσματος (spectral radiometer- SR). Η μέτρηση βασίζεται στην αρχή του Junkermann, τα όργανα περιλαμβάνουν τεχνικές αλλαγές που βελτιώνουν την απόδοσή τους. Τα ραδιόμετρα με φίλ-

τρο συλλέγουν την προς τα κάτω (2π sr) 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 την δημιουργία  $O(1D)$  από την φωτοδιάσπαση του όζοντος. Το σήμα μετατρέπεται σε  $J(O^1D)$  με διαδικασίες βαθμονόμησης συνδυασμένες με υπολογισμούς που λαμβάνουν υπ' όψη την ενεργό διατομή του όζοντος και τη κβαντική απόδοση της αντίδρασης φωτοδιάσπασης.



Οι μετρήσεις της ροής της ακτινοβολίας πραγματοποιούνται μέσω ενός πλακιδίου διάχυσης (diffuser) κατασκευασμένο από Teflon. Το πλακίδιο διάχυσης προστατεύεται από έναν θόλο χαλαζία (quartz) ο οποίος είναι διαπερατός από την UV ακτινοβολία.

Οι μετρήσεις της άμεσης συνιστώσας της ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιούνται μέσα από το κεκλιμένο παράθυρο χαλαζία με τη χρήση ενός περιστρεφόμενου πρίσματος, το οποίο μπορεί να στοχεύει είτε απευθείας τον ήλιο είτε το ζενίθ του ουρανού.



**Εικόνα 4.8:** Φασματόμετρο Brewer ([www.kippzonen.cm/product/brwer.html](http://www.kippzonen.cm/product/brwer.html))

Οι παράμετροι βαθμονόμησης μιας σειράς τέτοιων οργάνων που χρησιμοποιούνται διεθνώς, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2. Πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια όργανα χρησιμοποιούν πανομοιότυπες αναφορές βαθμονόμησης.

Με τη διαδικασία αυτή δεν θα έχουμε αποκλίσεις οι οποίες θα μπορούσαν να δημιουργηθούν με τη χρήση διαφορετικών δεδομένων βαθμονόμησης. Από την άλλη, αν δεν έχουν χρησιμοποιηθεί τα ίδια μοριακά δεδομένα κατά την αξιολόγηση των ραδιόμετρων, ακόμη και αν τα όργανα συμφωνούν στις μετρήσεις της ακτινικής ροής διαφοροποιείται στις τιμές  $J(O^1D)$

#### 4.5 Μέτρηση ρυθμού φωτοδιάσπασης του διοξειδίου του αζώτου

Όλοι οι μετρητές ακτινοβολίας με φίλτρα που υπάρχουν στο εμπόριο παράγονται από την METCON. Το ραδιόμετρο METCON για τη μέτρηση της φωτοδιάσπασης του  $NO_2$  ( $JNO_2$ ) είναι βασισμένο στην ιδέα του Junkermann με τεχνικές μετατροπές του συνδυασμού του οπτικού σημείου εισαγωγής ακτινοβολίας στο ραδιόμετρο και του οπτικού φίλτρου όπως έχουν περιγραφεί από τον Volz-Thomas (1996).

Η οπτική πύλη του μετρητή ακτινοβολίας αποτελείται από διάχυτους διαβιβαστές χαλαζία και έχει σχεδόν ομοιόμορφη γωνιακή αντίδραση στην ακτινοβολία από το άνω ημισφαίριο ( $2\pi$  sr).

Η ακτινοβολία που συλλέγεται φιλτράρεται οπτικά από γυάλινο φίλτρο quartz (2-mm UG3, 1-mm UG5, Schott GmbH) ώστε μόνο μήκη κύματος μεταξύ 310nm - 420nm να περνάνε στον ανιχνευτή.

Ο ανιχνευτής είναι φωτοδίοδος κενού με φωτοκάθοδο από Cs-Sb. Ένας ενισχυτής ρεύματος-τάσης μετατρέπει το φωτορεύμα σε σήμα τάσης.

Το σήμα από το φίλτρο μετρητή ακτινοβολίας εξαρτάται από την φασματική ακτινική ροή μεταξύ 310 και 420 nm, που είναι σχεδόν ανάλογη με την συχνότητα φωτόλυσης του  $NO_2$ .

Η εργοστασιακή βαθμονόμηση γίνεται με χημικό ακτινόμετρο μετρώντας άμεσα το ρυθμό φωτόλυσης του  $NO_2$  σε κλειστό δοχείο χαλαζία.

#### Πίνακας 4.2

Όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση του  $J(O^1D)$  και χαρακτηριστικά τους.

Instruments and Calibration Data Used for the Comparison of Experimental  $j(\text{O}^1\text{D})$  Data<sup>a</sup>

Method <sup>b</sup>	Technique <sup>c</sup>	Instrument <sup>d</sup>	$\sigma^e$	$\phi^f$	$T^g$	Calibration Reference	Error, %		
							Instrument	Other	Total
CA	flow tube	CA-NCAR	–	–	Act	NO standard	5	10 <sup>h</sup>	11.2
SR	DM/PMT	SR-FZJ	MM	TAL	Act	lamp (FZJ)	6 <sup>i</sup>	10.4 <sup>j</sup>	12
SR	DM/PMT	SR-MET1	MM	JPL97	298 K	lamp (NCAR)	– <sup>k</sup>	10.4 <sup>j</sup>	– <sup>k</sup>
SR	DM/PMT	SR-NCAR	MM	TAL	Act	lamp (NCAR)	6.6 <sup>i</sup>	10.4 <sup>j</sup>	12.3
SR	SM/PDA	SR-MET2	MM	JPL97	298 K	SR-MET1	– <sup>k</sup>	10.4 <sup>j</sup>	– <sup>k</sup>
SR	SM/PDA	SR-ULI	MM	TAL	Act	lamp (NCAR)	6.5 <sup>i,l</sup>	10.4 <sup>j</sup>	12.3 <sup>l</sup>
SR	SM/PDA	SR-ULI*	MM	TAL	Act	lamp (NCAR)	–	–	–
SR (Irrad.)	DM/PMT	SR-NIWA	MM	TAL	Act	lamp (NIWA)	6 <sup>i</sup>	10.4 <sup>j</sup>	– <sup>k</sup>
FR	filter:PMT	FR-FZJ	MAL	TAL	298 K	lamp (FZJ)	6 <sup>m</sup>	11.7 <sup>n</sup>	13.2
FR	filter:PMT	FR-FZJ*	MAL	TAL	Act	lamp (FZJ)	–	–	–
FR	filter:PMT	FR-IFU	MM	JPL94	298 K	CA-IFU	12 <sup>m</sup>	9 <sup>n</sup>	15
FR	filter:PMT	FR-IFU*	MM	JPL94	298 K	CA-IFU	– <sup>k</sup>	– <sup>k</sup>	– <sup>k</sup>
FR	filter:PMT	FR-MET	MAL	BW	298 K	SR-MET1	– <sup>k</sup>	– <sup>k</sup>	20
FR	filter:PMT	FR-ULI	MM	JPL97	298 K	CA-FZJ	– <sup>k</sup>	10.4 <sup>j</sup>	12

<sup>a</sup>The specified errors are associated with the originally submitted  $j$  values.

<sup>b</sup>CA, chemical actinometry; SR, spectroradiometry; FR, filter radiometry.

<sup>c</sup>SM, single monochromator; DM, double monochromator; PMT, photomultiplier tube; PDA, photodiode array.

<sup>d</sup>Identifier of the instrument and the operating group. An asterisk denotes that the respective  $j(\text{O}^1\text{D})$  data set was revised after the blind phase of the intercomparison (see text).

<sup>e</sup>Ozone absorption spectrum: MM, *Molina and Molina* [1986]; MAL, *Malicet et al.* [1995].

<sup>f</sup> $\text{O}^1\text{D}$  quantum yield: TAL, *Talukdar et al.* [1998]; BW, *Brock and Watson* [1980]; JPL94, *DeMore et al.* [1994]; JPL97, *DeMore et al.* [1997].

<sup>g</sup>Temperature for which  $j(\text{O}^1\text{D})(T)$  was evaluated; Act denotes the temperature of the instrument CA-NCAR.

<sup>h</sup>Associated with the branching ratio of the  $\text{N}_2\text{O} + \text{O}^1\text{D}$  reactions in the chemical actinometer.

<sup>i</sup>Associated with the radiation calibration, wavelength accuracy, spectral bandwidth, and stray light rejection.

<sup>j</sup>Associated with  $\text{O}_3$  absorption cross section (3%) and  $\text{O}^1\text{D}$  quantum yield (10%).

<sup>k</sup>Not specified.

<sup>l</sup>Errors due to stray light not included.

<sup>m</sup>Associated with the absolute calibration.

<sup>n</sup>Associated with  $T$ , SZA, and  $\text{O}_3$  column corrections to filter radiometer signals.

(*JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, VOL. 109, DO08S90 doi:10.1029/2003JD004333, 2004-A. Hofzumahaus et al. 24/4/2004)

Στη πρώτη στήλη του πίνακα 4.2 φαίνεται το όργανο στο οποίο αναφερόμαστε (FR: ραδιόμετρο φίλτρου) στη δεύτερη στήλη φαίνεται η τεχνική (PMT: φωτοπολλαπλασιαστής) η τρίτη στήλη δείχνει το συγκεκριμένο επιστημονικό όργανο, η τέταρτη, πέμπτη και έκτη στήλη δείχνουν το φάσμα απορρόφησης, ( $\sigma$ ) τη κβαντική απόδοση της φωτοδιάσπασης του όζοντος σε  $\text{O}^1\text{D}$  ( $\Phi$ ) και τη θερμοκρασία ( $T$ ) που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του  $J$ . Η έβδομη στήλη αναφέρεται στη μέθοδο βαθμονόμησης και οι τρεις τελευταίες δείχνουν το % σφάλμα στις μετρήσεις το οποίο εκτιμάται να είναι συνολικά  $\leq 20\%$ .

#### 4.6 Κβαντική απόδοση ( $\Phi$ -Quantum yield) της φωτοδιάσπασης του $\text{O}_3$ .

Η κβαντική απόδοση  $\Phi$  της φωτοδιάσπασης του όζοντος προς  $\text{O}^1\text{D}$  ως συνάρτηση του μήκους κύματος και της θερμοκρασίας δίνεται από την εξίσωση 4.9 (De More et al. 2006-JPL-2006)

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

Όπου

$$q_i = \exp \left( - \frac{v_i}{RT} \right)$$

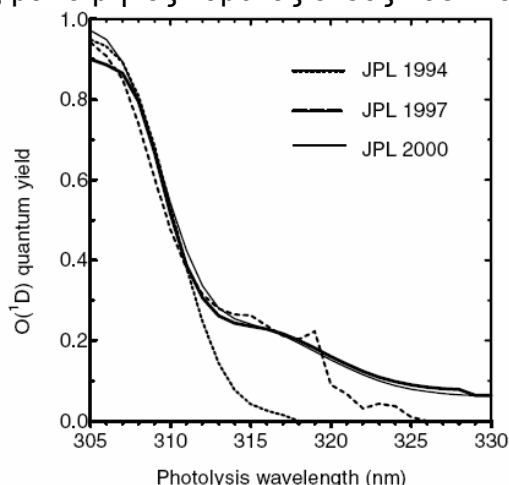
$X_{i-3}$ ,  $A_{i-3}$ ,  $\omega_{i-3}$ ,  $v_{i-2}$ ,  $c$ ,  $R=0.695(\text{cm}^{-1}/\text{K})$ ,  $\lambda(\text{nm})$ ,  $T$  (K) οι παράμετροι προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του διαγράμματος, δίνονται στον πίνακα 4.3

**Πίνακας 4.3:**

Παράμετροι προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για τον υπολογισμό της κβαντικής  $\Phi(\lambda, T)$  της  $O_3+h\nu \rightarrow O_2 + O^1D$

Παράμετρος	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
$\nu_i$ ( $cm^{-1}$ )	0	825.518	-
c	0.0765	-	-

Ενδεικτικές τιμές της κβαντικής απόδοσης  $\Phi$  της πορείας παραγωγής  $O^1D$  λόγω φωτοδιάσπασης του  $O_3$  σε διάφορες θερμοκρασίες φαίνονται στον πίνακα 4.4 και η μεταβολή της με το μήκος κύματος στους 298K στην εικόνα 4.9.



**Εικόνα 4.9:** Σύγκριση τιμών της  $\Phi$  για το  $O^1D$  οι οποίες υπολογίζονται από την εξίσωση 4.9 χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους προσαρμογής του πίνακα 4.3 για θερμοκρασίες 203, 253, 298K και  $305nm < \lambda < 330nm$  (DeMore et al. 1994, 1997, 2000)

Στην εικόνα 4.9 παρουσιάζεται η αναθεώρηση των δεδομένων μετρήσεων κβαντικής απόδοσης του  $O^1D$  από το 1994 ως το 2000. Μεγάλες αναθεωρήσεις στη κβαντική απόδοση λόγω ακριβέστερων μετρήσεων παρατηρούνται για μήκη κύματος μεγαλύτερα του 312nm.

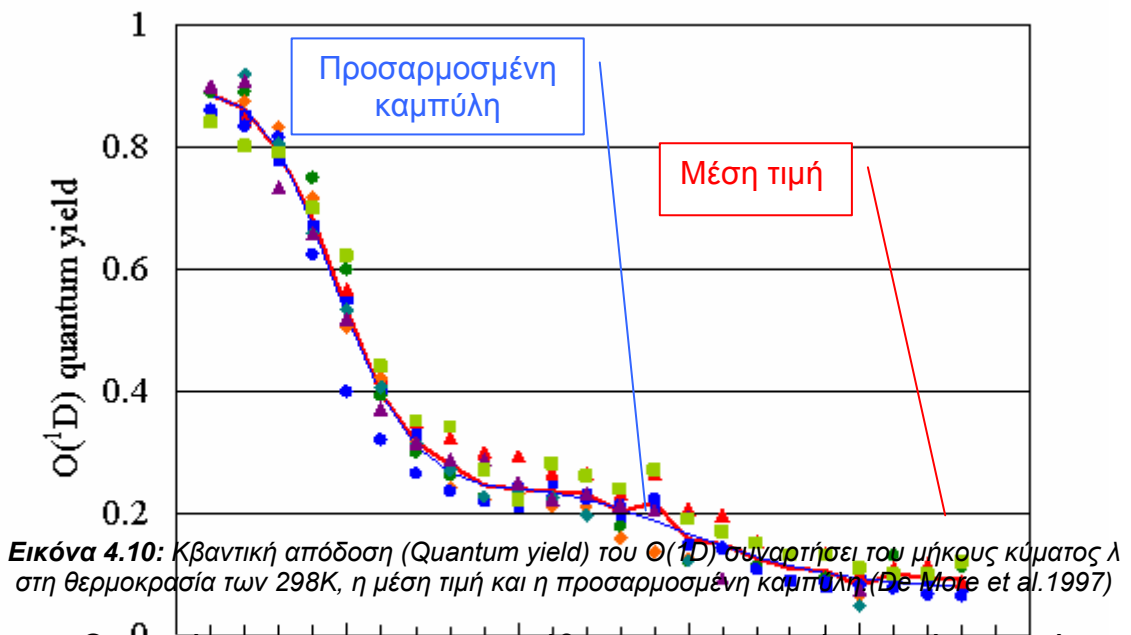
#### Πίνακας 4.4

Κβαντική απόδοση της αντίδρασης  $O_3+h\nu \rightarrow O_2 + O^1D$  σε διάφορα μήκη κύματος και θερμοκρασίες.

nm	321 K	298 K	273 K	253 K	223 K	203 K
306	0.893	0.884	0.878	0.875	0.872	0.872
307	0.879	0.862	0.850	0.844	0.838	0.836
308	0.821	0.793	0.772	0.760	0.748	0.744
309	0.714	0.671	0.636	0.616	0.595	0.585
310	0.582	0.523	0.473	0.443	0.411	0.396
311	0.467	0.394	0.334	0.298	0.259	0.241
312	0.390	0.310	0.246	0.208	0.169	0.152
313	0.349	0.265	0.200	0.162	0.126	0.112
314	0.332	0.246	0.180	0.143	0.108	0.095

315	0.325	0.239	0.173	0.136	0.102	0.090
316	0.317	0.233	0.168	0.133	0.100	0.088
317	0.300	0.222	0.162	0.129	0.098	0.087
318	0.275	0.206	0.152	0.123	0.096	0.086
319	0.246	0.187	0.141	0.116	0.093	0.085
320	0.214	0.166	0.129	0.109	0.090	0.083
321	0.183	0.146	0.117	0.101	0.087	0.082
322	0.155	0.128	0.107	0.095	0.084	0.080
323	0.132	0.113	0.098	0.089	0.082	0.079
324	0.114	0.101	0.091	0.085	0.080	0.078
325	0.101	0.092	0.086	0.082	0.079	0.078
326	0.091	0.086	0.082	0.080	0.078	0.077
327	0.085	0.082	0.080	0.079	0.077	0.077
328	0.081	0.080	0.078	0.078	0.077	0.077

Για  $329 < \lambda < 340 \text{ nm}$   $\Phi=0.08 \pm 0.04$  ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία  
 Για  $290 < \lambda < 305 \text{ nm}$   $\Phi=0.9 \pm 0.09$  ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία  
 (Talukdar et al. 1998)



Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστούν οι τιμές στο εύρος θερμοκρασιών  $310 \sim 320 \text{ K}$  και στο εύρος του μήκους κύματος  $\lambda=306 \sim 328 \text{ nm}$  προέρχονται από τα πειραματικά δεδομένα της εξάρτησης της  $\Phi$  από τη θερμοκρασία (Talukdar et al., 1998, Talukdar, 1997, Talukdar, 1998, Talukdar, 1999, Talukdar, 2000, Talukdar, 2001, Talukdar, 2002, Talukdar, 2003, Talukdar, 2004, Talukdar, 2005, Talukdar, 2006, Talukdar, 2007, Talukdar, 2008, Talukdar, 2009, Talukdar, 2010, Talukdar, 2011, Talukdar, 2012, Talukdar, 2013, Talukdar, 2014, Talukdar, 2015, Talukdar, 2016, Talukdar, 2017, Talukdar, 2018, Talukdar, 2019, Talukdar, 2020, Talukdar, 2021, Talukdar, 2022, Talukdar, 2023, Talukdar, 2024, Talukdar, 2025). Σε πρώτη προσέγγιση υποτίθεται ότι η κβαντική απόδοση του  $O(^1D)$  εξαρτάται γραμμικά από τη θερμοκρασία. Η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε μήκος κύματος  $\lambda=308 \text{ nm}$  δίνεται από την εξίσωση:

$$\Phi(308 \text{ nm}, T) = 6.10 \times 10^{-4} T + 0.0608 \quad (4.10)$$



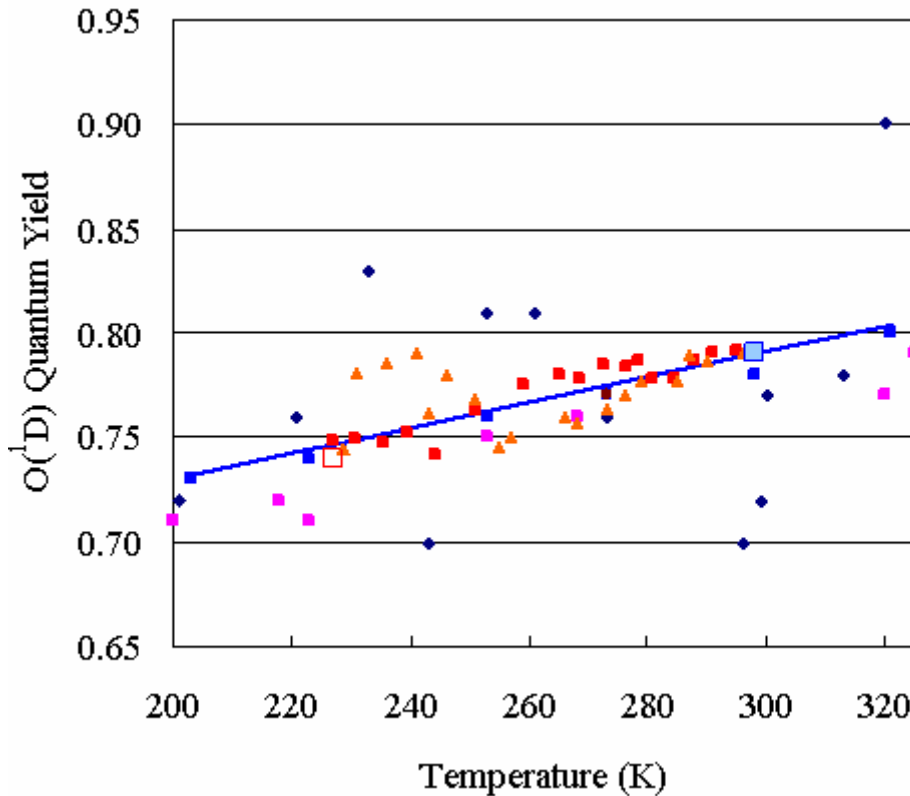
(Talukdar, Takahashi et al.)

Όπου

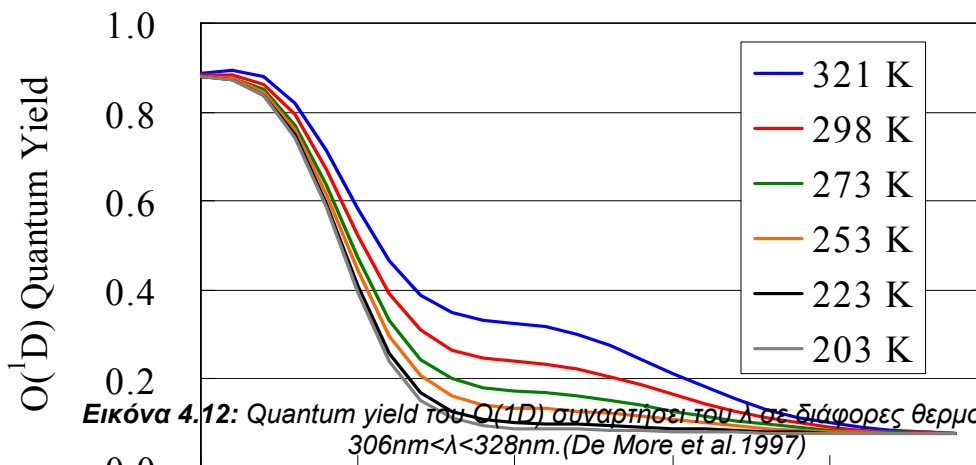
$T$  η θερμοκρασία σε  $K$ .

Με βάση αυτή τη σχέση η κβαντική απόδοση  $\Phi$  στη θερμοκρασία 298K είναι ίση με 0,79.

Η εικόνα 4.11 δείχνει τις μετρήσεις της κβαντικής απόδοσης του  $O(1D)$  σε  $\lambda=308nm$  συναρτήσει της θερμοκρασίας από τις οποίες προκύπτει η εξίσωση 4.10.



Εικόνα 4.11: Εξάρτηση της κβαντικής απόδοσης (Quantum yield) του  $O(1D)$  από τη θερμοκρασία.

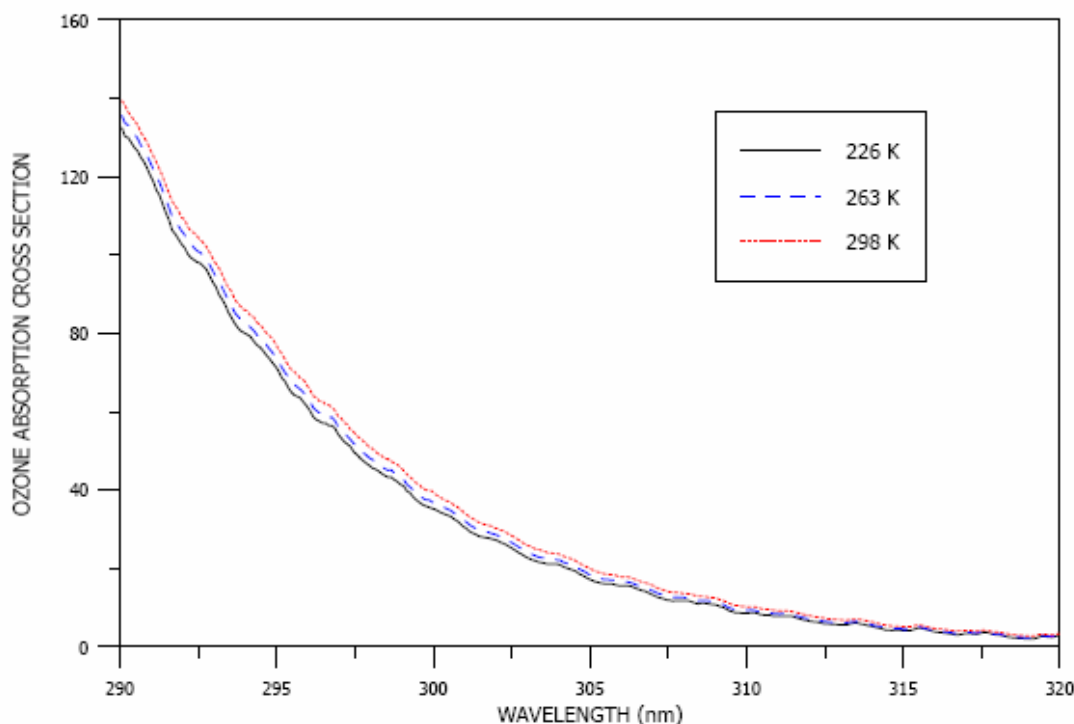


Εικόνα 4.12: Quantum yield του  $O(1D)$  συναρτήσει του  $\lambda$  σε διάφορες θερμοκρασίες  $306nm < \lambda < 328nm$ . (De More et al. 1997)

Από την εικόνα 4.12 βλέπουμε ότι η  $\Phi$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Για  $\lambda=315nm$  στη θερμοκρασία 203K η  $\Phi=0,1$  ( $molecule\ photon^{-1}$ ), στη θερμοκρασία 273K  $\Phi=0,18$  ( $molecule\ photon^{-1}$ ) ενώ για θερμοκρασία 298K  $\Phi=0,250$  ( $molecule\ photon^{-1}$ ).

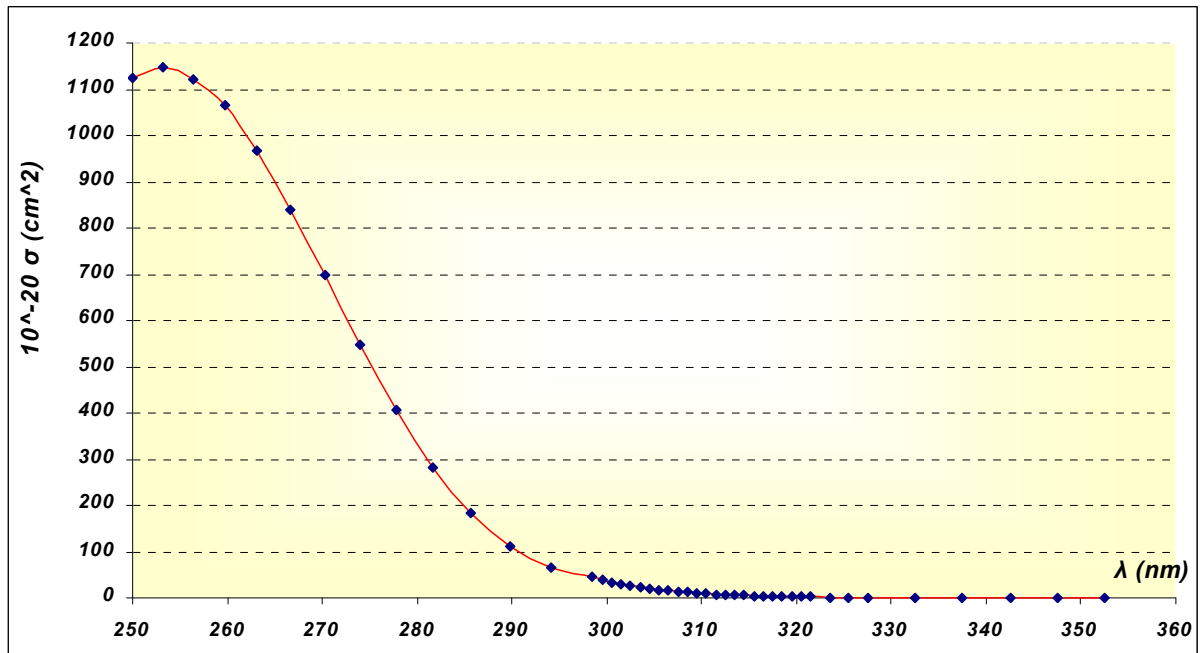
Wavelength (nm)

Οι τιμές της ενεργού διατομής για το όζον αντιστοιχούν στις ζώνες Hartley (200-300nm όπου το όζον παρουσιάζει μεγάλη απορρόφηση) και Huggins (300-360nm όπου η απορρόφηση από το όζον είναι μικρότερη) του ηλιακού φάσματος. Το φάσμα της ενεργού διατομής έχει μετρηθεί από τους Bass and Paur (1985) με ανάλυση 0.5nm και αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες 226K, 263K, 298K (εικόνα 4.13). Ο προσδιορισμός της ενεργού διατομής απορρόφησης του όζοντος για ενδιάμεσες τιμές της θερμοκρασίας γίνεται γραμμικά. Για την ενεργό διατομή απορρόφησης του όζοντος μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά οι προτεινόμενες τιμές από τους Molina and Molina (1986).



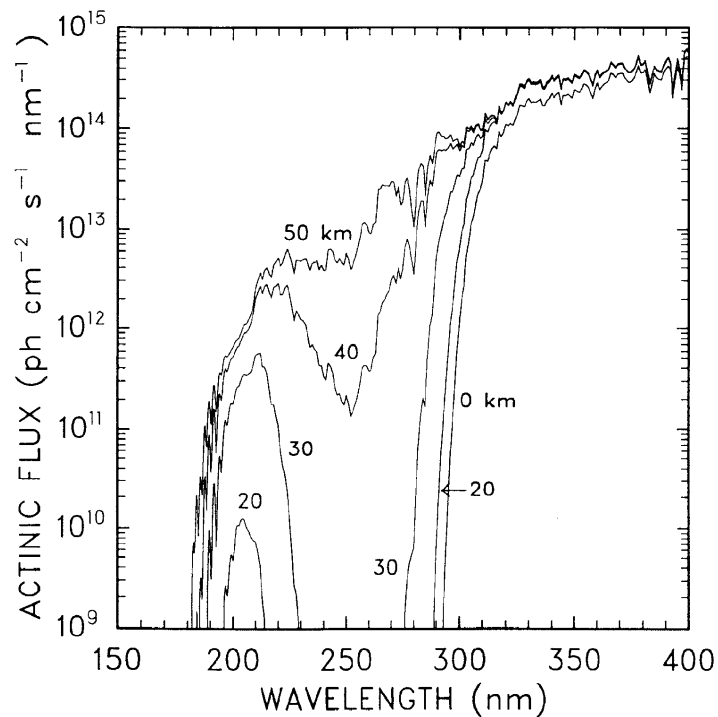
**Εικόνα 4.13:** Η ενεργός διατομή απορρόφησης του όζοντος σε  $10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$  (Molina and Molina 1985)

Η εικόνα 4.14 μας δείχνει ότι για να φωτοδιασπαστεί το όζον και να δώσει διεγερμένα άτομα οξυγόνου τα οποία στη συνέχεια να αντιδράσουν με τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας για να δώσουν ρίζες υδροξυλίου θα πρέπει η ακτινοβολία να έχει  $\lambda < 315\text{nm}$ .

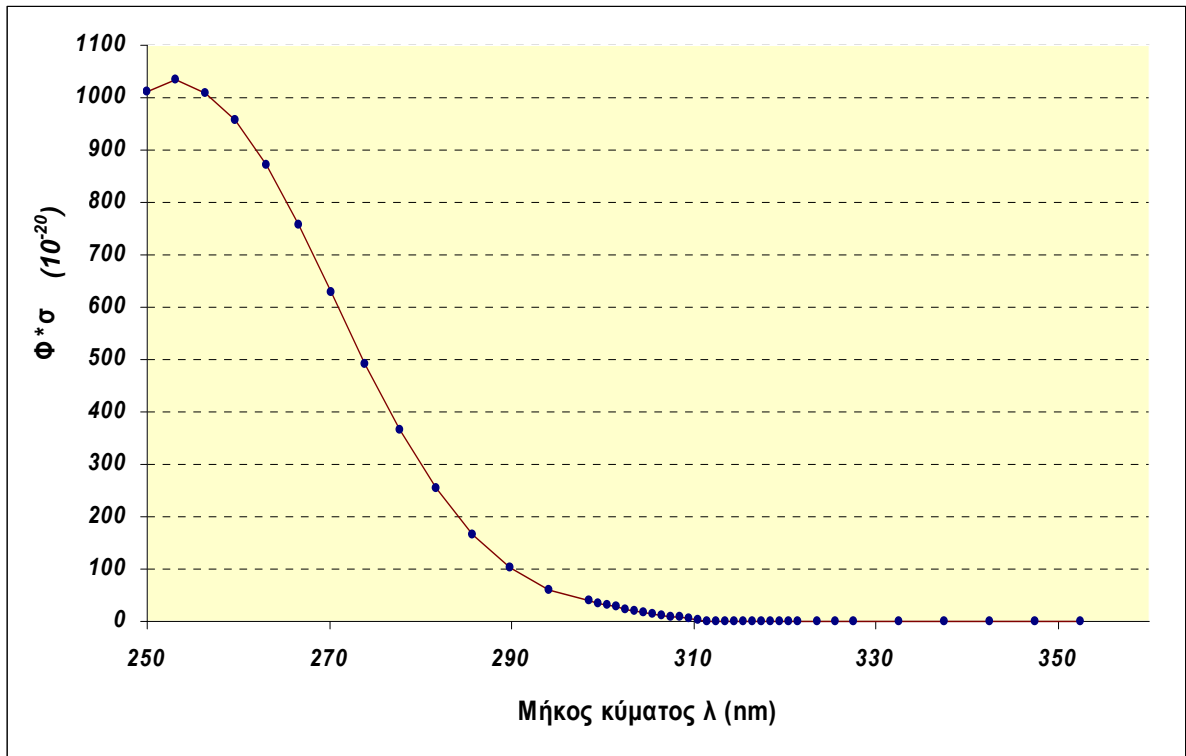


**Εικόνα 4.14:** Ενεργός διατομή απορρόφησης ( $\sigma$ -cross section) του όζοντος σε  $T=298K$ . Η χάραξη της καμπύλης έγινε βάση των δεδομένων De More et al.2006

Για μήκος κύματος  $\lambda < 250\text{nm}$  η ακτινοβολία δεν περνά το FR αφού στη τροπόσφαιρα φτάνει κυρίως ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda > 290\text{ nm}$  (DeMore et al. 1997) όπως δείχνει η εικόνα 4.15



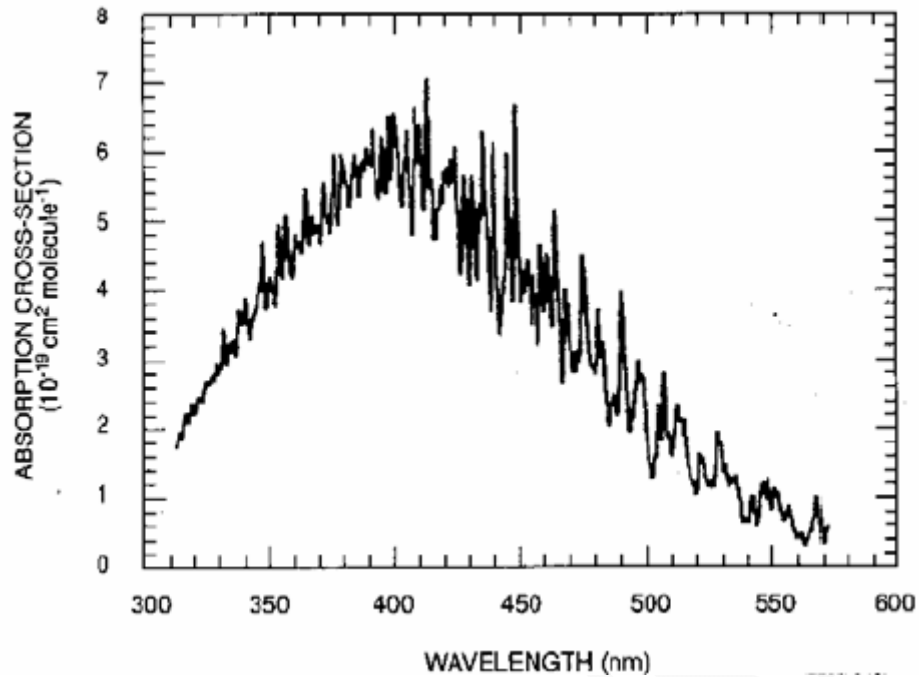
**Εικόνα 4.15:** Η ακτινική ροή  $F(\lambda, z)$  που διεισδύει σε ύψος 50, 40, 30, 20 and 0 km πάνω από την επιφάνεια της Γης. (DeMore et al., 1997)



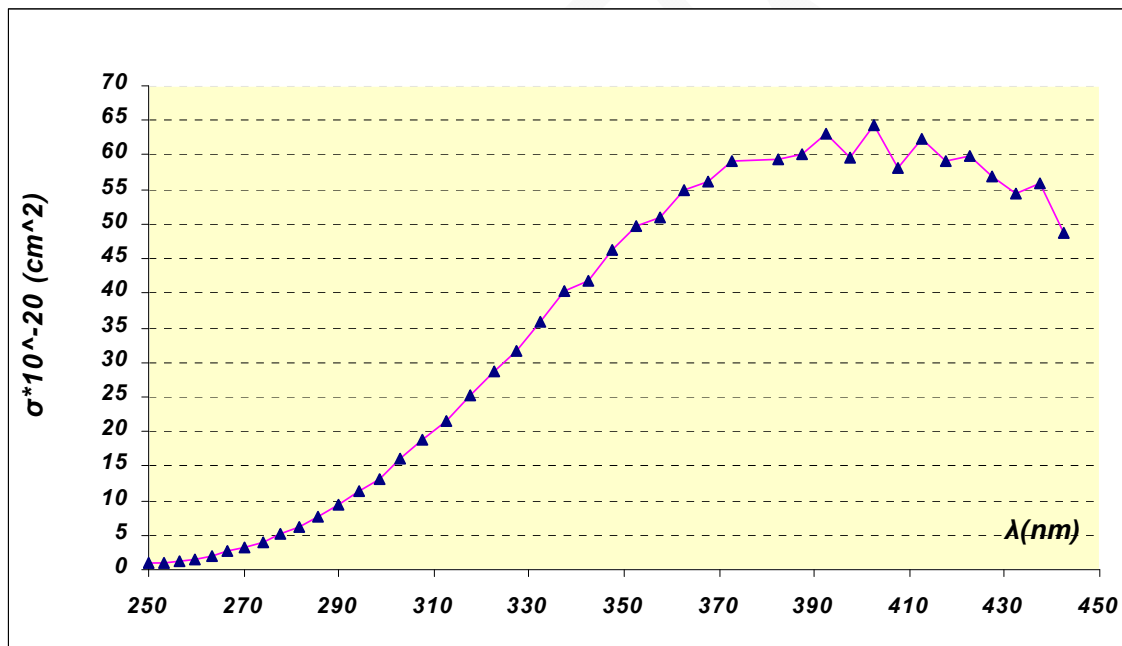
**Εικόνα 4.16:** Γινόμενο της ενεργού διατομής απορρόφησης του  $O_3$  με την κβαντική απόδοση ( $\Phi^*\sigma$ ) για το όζον σε θερμοκρασία 298K. Η καμπύλη δείχνει την αποτελεσματικότητα της ενέργειας απορρόφησης του όζοντος στην περιοχή  $250\text{nm} < \lambda < 310\text{nm}$  για να διασπαστεί σε  $O^1D$ . Η χάραξη της καμπύλης έγινε με βάση την εξίσωση 4.11

Από τις εικόνες 4.15 και 4.16 η ακτινοβολία που φτάνει μέχρι την επιφάνεια της γης μπορεί να δώσει  $O(^1D)$  λόγω φωτοδιάσπασης του  $O_3$  όταν έχει μήκος κύματος  $298\text{nm} < \lambda < 307\text{nm}$ . Στην περιοχή αυτή γίνεται μέτρηση του  $JO^1D$  με βάση το FR.

Η μεταβολή της ενεργού διατομής απορρόφησης του  $NO_2$  με το μήκος κύματος παρουσιάζεται στην εικόνα 4.17 για μήκη κύματος από 300nm έως 570nm και με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στην εικόνα 4.18 για μήκη κύματος από 250nm έως 450nm.

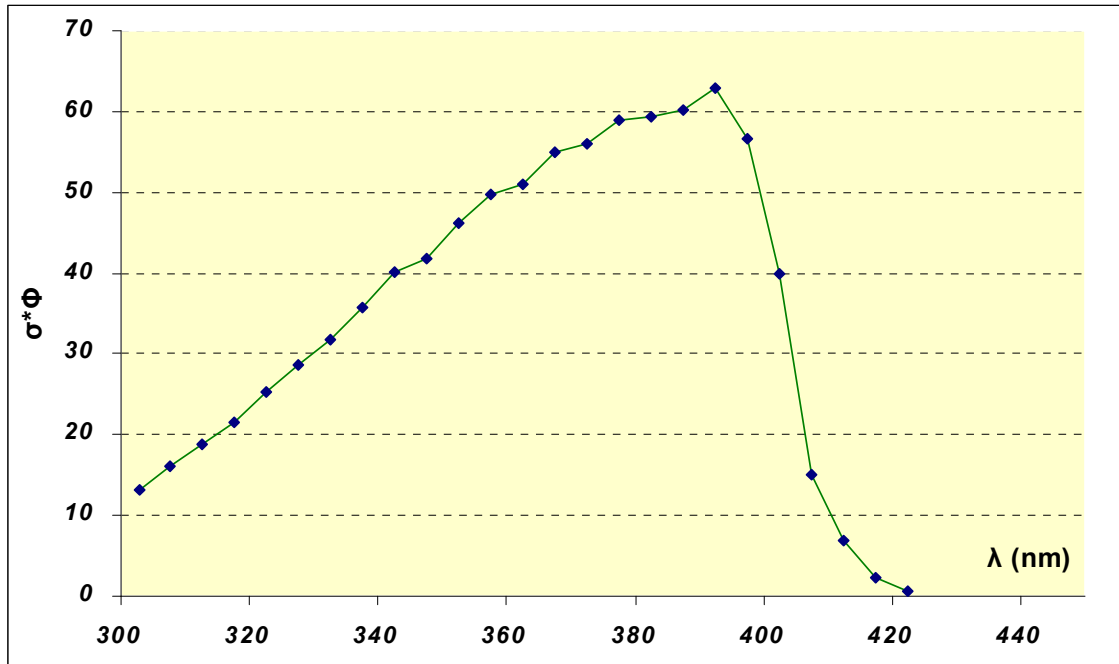


**Εικόνα 4.17:** Ενεργός διατομή απορρόφησης του  $\text{NO}_2$  συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$ . (Harwood & Jones 1994)



**Εικόνα 4.18:** Ενεργός διατομή απορρόφησης του  $\text{NO}_2$  συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$  σε θερμοκρασία 294K. Η χάραξη της καμπύλης έγινε με βάση τις τιμές Vandaele et al. 2002.

Από τις εικόνες 4.17 και 4.18 φαίνεται ότι η μέγιστη απορρόφηση του  $\text{NO}_2$  είναι για  $\lambda \approx 420\text{nm}$  δηλαδή στην περιοχή του ορατού (400-700nm)



**Εικόνα 4.19:** Γινόμενο της ενεργού διατομής απορρόφησης επί την κβαντική απόδοση της αντίδρασης  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$ . Η καμπύλη αυτή δείχνει την αποτελεσματικότητα της ενέργειας απορρόφησης (ευαισθησία). Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι η ενεργός διατομή απορρόφησης συναρτήσει του  $\lambda$  στη θερμοκρασία 294K και η κβαντική απόδοση συναρτήσει του  $\lambda$  ήταν στη θερμοκρασία των 298K.<sup>15</sup>

Όπως φαίνεται από την εικόνα 4.19 αποτελεσματικότητα της ακτινοβολίας να φωτοδιασπά το  $\text{NO}_2$  είναι μέγιστη στην περιοχή 310nm~420nm και γι' αυτό χρησιμοποιείται το FR σε αυτά τα μήκη κύματος για τη μέτρηση της ταχύτητας φωτοδιάσπασης του  $\text{NO}_2$

#### 4.7 Μετρήσεις οπτικού πάχους.

Το ηλιοφωτόμετρο αυτόματης ανίχνευσης CE 318 (εικόνα 4.20) αποτελεί το βασικό όργανο μετρήσεων του δικτύου AERONET. Χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απευθείας προσπίπτουσας στην επιφάνεια της Γης ηλιακής ακτινοβολίας αλλά και για τη μέτρηση της διαχεόμενης στα στρώματα της ατμόσφαιρας ακτινοβολίας.<sup>16</sup>

Με την ανάλυση των δεδομένων και τη χρήση των καταλλήλων αλγορίθμων, μπορεί να υπολογιστούν το AOT, το SSA, η παράμετρος Angstrom, οι σωματιδιακές κατανομές όγκου κ.λ.π.

Με τη χρήση φασματικών φίλτρων και μεταβάλλοντας τη γωνία παρατήρησης μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τις φυσικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων, για τη συγκέντρωση των υδρατμών και του όζοντος στην κολώνα της ατμόσφαιρας.

<sup>15</sup> Για τη χάραξη των καμπυλών των εικόνων 4.14, 4.16, 4.18, 4.19 χρησιμοποιήθηκαν τιμές από JPL Publication 06-2 Chemical Kinetics and photochemical data for use in Atmospheric studies. Evaluation Number 16 July 10.2006

<sup>16</sup> Η περιγραφή των μετρήσεων προέρχεται από την ερευνητική πρόταση του Ν. Καλυβίτη (Παν. Κρήτης 2006)



**Εικόνα 4.20:** Ηλιοφωτόμετρο CE 318

Το ηλιοφωτόμετρο αποτελείται:

- i. Από μία οπτική κεφαλή η οποία αποτελείται από δύο κανάλια παραλληλοποίησης δέσμης με μήκος 33 cm το καθένα. Το πρώτο κανάλι χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της απευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας, το δεύτερο κανάλι με τη χρήση εστιακών φακών δημιουργεί παράλληλη δέσμη ακτινών του διαχεόμενου στην ατμόσφαιρα φως, έχοντας μεγαλύτερη διατομή από το πρώτο.  
Το φως αφού εξέλθει από τα κανάλια προσπίπτει σε ένα ανιχνευτή στερεάς κατάστασης (συνήθως μία φωτοδίοδο πυριτίου), όπου η ακτινοβολία μετατρέπεται σε διαφορά δυναμικού και με τη βοήθεια ενός ενισχυτή καταχωρείται ως σήμα.  
Ο προσδιορισμός της θέσης του ηλίου γίνεται μέσω ενός αισθητήρα τεσσάρων τεταρτημόριων (4 – quadrant detector).
- ii. Ένα κουτί ηλεκτρονικών διατάξεων στο οποίο υπάρχουν τα ηλεκτρονικά μέρη του συστήματος. Εμπεριέχονται δύο μικροεπεξεργαστές που ελέγχουν τη συλλογή δεδομένων και την κίνηση του βραχίονα.
- iii. Ένα ρομποτικό βραχίονα ο οποίος κινείται κλιμακωδόν από δύο μικρούς ηλεκτροκινητήρες, ένα για το κατακόρυφο επίπεδο και ένα για το οριζόντιο επίπεδο.

Η αρχή λειτουργίας του ηλιοφωτόμετρου βασίζεται στη σύγκριση της ακτινοβολίας, που φθάνει στην επιφάνεια της Γης με την ακτινοβολία, που φθάνει στο εξωτερικό όριο της ατμόσφαιρας, προσδιορίζοντας έτσι την εξασθένιση λόγω της παρεμβολής της ατμόσφαιρας.

Για τη μέτρηση της απευθείας προσπίπτουσας ακτινοβολίας το ηλιοφωτόμετρο στοχεύει τον ηλιακό δίσκο.

Κατά τη μετάδοση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω ενός στρώματος της ατμόσφαιρας η διαφορά δυναμικού  $V$  που μετράται μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένα ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στη κορυφή της ατμόσφαιρας  $V_0$ , που ονομάζεται και σταθερά βαθμονόμησης. Η απόσβεση κατά τη διέλευση του φωτός οφείλεται στη σκέδαση και στην απορρόφηση από μόρια και σωματίδια.

Για μονοχρωματική ακτινοβολία η απόσβεση δίνεται από τον νόμο των Beer – Lambert:



$$V(\lambda) = V_0(\lambda) \cdot d^2 \exp[\tau(\lambda)_{tot} \cdot m] \quad (4.11)$$

Όπου

$V(\lambda)$  η διαφορά δυναμικού που μετρήθηκε για το συγκεκριμένο μήκος κύματος

$V_0(\lambda)$  η σταθερά βαθμονόμησης

$d$  η απόσταση Γης ηλίου σε αστρονομικές μονάδες

$m$  σχετική οπτική αέρια μάζα (Holben 1998)

$\tau(\lambda)_{tot}$  το συνολικό οπτικό πάχος

Από τη σχέση 4.11 μπορούμε να υπολογίζουμε το οπτικό πάχος « $\tau$ »

$$\tau = -\ln V(\lambda) / (V_0(\lambda) / d^2) / m \quad (4.12)$$

Οι μετρήσεις της απευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιούνται στο φάσμα από τα 340 έως τα 1020 nm, χωρισμένο σε 8 μεσοδιαστήματα. Κάθε μέτρηση διαρκεί περίπου 10 δευτερόλεπτα και για μεγαλύτερη ακρίβεια πραγματοποιούνται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις.

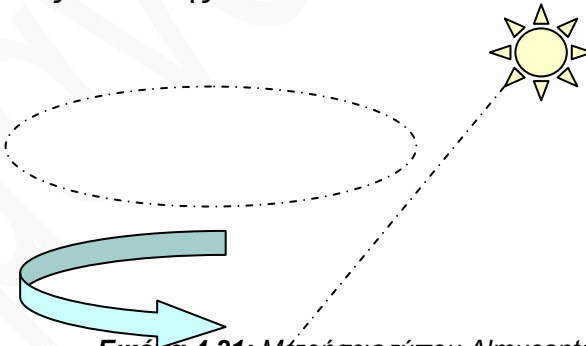
Οι μετρήσεις του διαχεόμενου στην ατμόσφαιρα φωτός πραγματοποιούνται μεταξύ 440 και 1020 nm.

Η μέγιστη δυνατή ακρίβεια επιτυγχάνεται με μετρήσεις με διαφορετικό προσανατολισμό του ηλιοφωτόμετρου σε σχέση με τον ήλιο.

Με αυτό τον τρόπο συλλέγονται δεδομένα για διαφορετικές γωνίες σκέδασης του φωτός και είναι δυνατός ο προσδιορισμός των οπτικών ιδιοτήτων της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι μετρήσεων:

- i. Οι μετρήσεις τύπου Almucentar. Το ηλιοφωτόμετρο προσανατολίζεται στη γωνία ζενίθ του ηλίου και στη συνέχεια εκτελεί μια πλήρη περιστροφή γύρω από τον κάθετο άξονα σαρώνοντας το οριζόντιο επίπεδο. Πραγματοποιούνται συνήθως για  $m < 2$  ώστε να εξασφαλισθούν μεγάλες γωνίες σκέδασης.

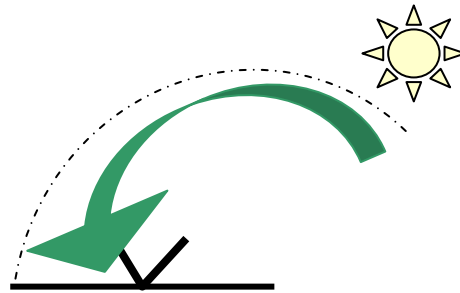


Εικόνα 4.21: Μέτρήσεις τύπου Almucentar

- ii. Οι μετρήσεις Principal Plane. Το ηλιοφωτόμετρο ευθυγραμμίζεται με τον ήλιο και στη συνέχεια σαρώνει τον ουρανό στο κάθετο επίπεδο που ορίζει η αζιμουθιακή και η γωνία του ζενίθ, σαρώνοντας περίπου  $150^\circ$ . Η αλληλουχία των μετρήσεων ξεκινά με ευθυγράμμιση του ηλιοφωτόμετρου με τον ήλιο, στη συνέχεια κινείται κάτω από το ζενίθ του ηλίου και σταδιακά η γωνία αυξάνει μέχρι περίπου  $140^\circ$  ως προς τον ήλιο. Σε κάθε μέτρηση που πραγματοποιείται η γωνία σκέδασης ισούται με τη σχετική γωνία ως προς τον ήλιο.

Και στις δύο ακολουθίες μετρήσεων το βήμα μεταβολής της γωνίας παρατήρησης είναι μικρότερο κοντά στον ήλιο ( $1^\circ$  έως  $2^\circ$ ) ενώ όσο α-

πομακρύνεται το οπτικό κεφάλι το βήμα γίνεται μεγαλύτερο ( $10^\circ$  ή και περισσότερο).



Εικόνα 4.22: Μετρήσεις τύπου Principal Plane

#### 4.8 Δίκτυο AERONET (AErosol RObotic NETwork)

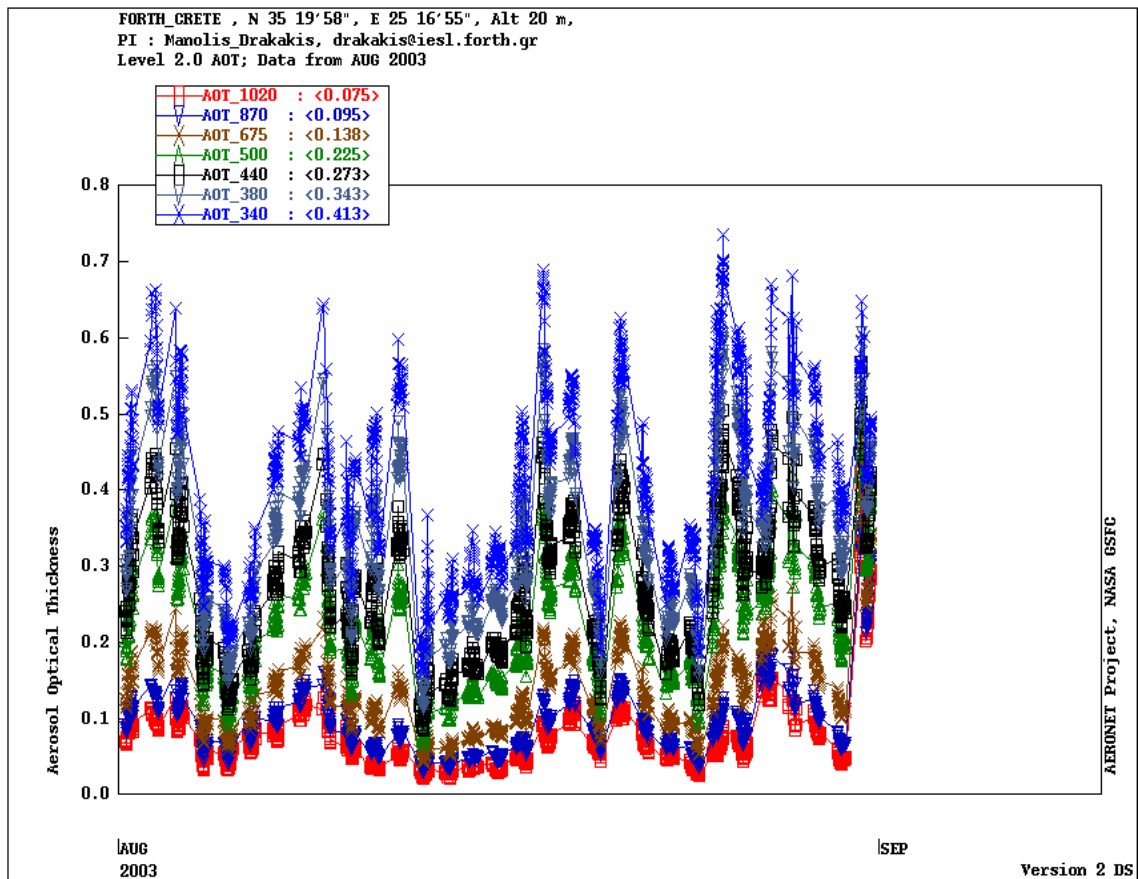
Το δίκτυο του AERONET είναι διεθνές δίκτυο επίγειων τηλεπισκοπικών διατάξεων. Σε αυτό συμμετέχουν υπηρεσίες, ινστιτούτα και πανεπιστήμια από όλο τον κόσμο.

Το δίκτυο AERONET αποσκοπεί στη συλλογή δεδομένων για τις οπτικές ιδιότητες των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και στην αξιολόγηση των δορυφορικών δεδομένων για τις οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων.

Αφού γίνει συλλογή των δεδομένων, αποθηκεύονται αρχικά σε εσωτερική μνήμη των συστημάτων και στη συνέχεια μέσω προσωπικού υπολογιστή ή μέσω του αυτοματοποιημένου συστήματος συλλογής δεδομένων (Data Collection System – DCS) αποστέλλονται σε ένα από τους γεωστατικούς δορυφόρους GOES, METEOSAT ή GMS προτού ανακατευθυνθούν στον αρμόδιο επίγειο σταθμό για ανάλυση.

Με αυτό τον τρόπο τα δεδομένα συλλέγονται σχεδόν σε πραγματικό χρόνο και είναι διαθέσιμα άμεσα για κάθε σταθμό μετρήσεων που βρίσκεται σε γεωγραφικό πλάτος μικρότερο των  $80^\circ$ .

##### 4.8.1 Δεδομένα Level 2 από AERONET



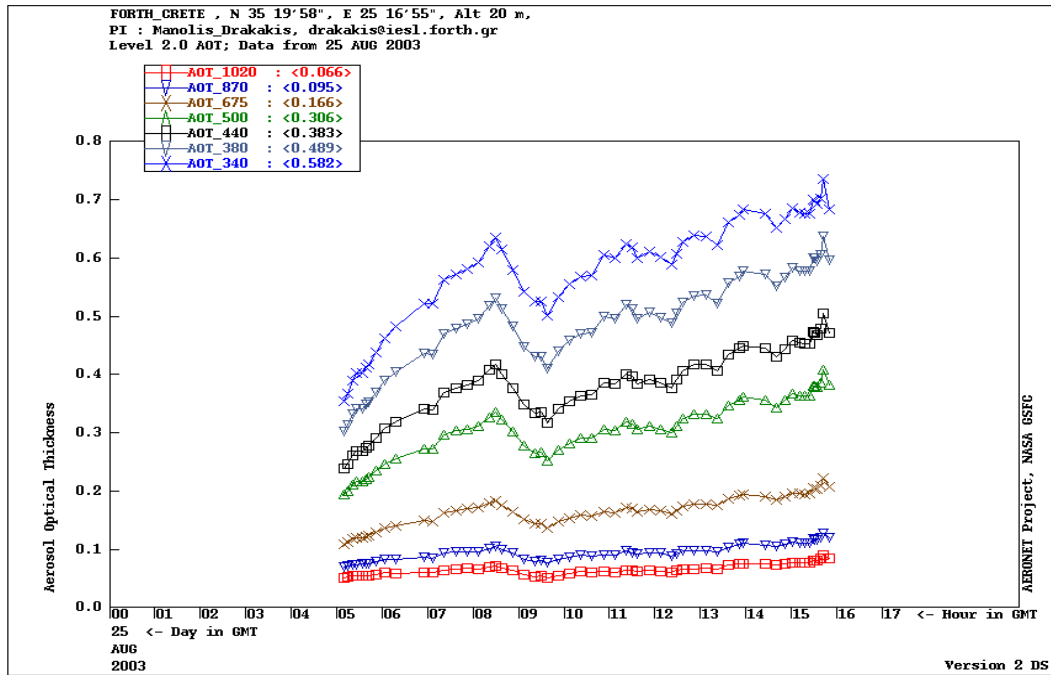
**Εικόνα 4.23** ΑΟΤ της απ' ευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας<sup>17</sup> (FORTH Crete) τον Αύγουστο του 2003

Από την εικόνα 4.23 φαίνεται ότι έχουμε μεγάλη διακύμανση από μέρα σε μέρα αλλά και με την ώρα της ημέρας σε ότι αφορά το ΑΟΤ στα διαφορετικά μήκη κύματος άρα και από διαφορετικό τύπο σωματιδίων.

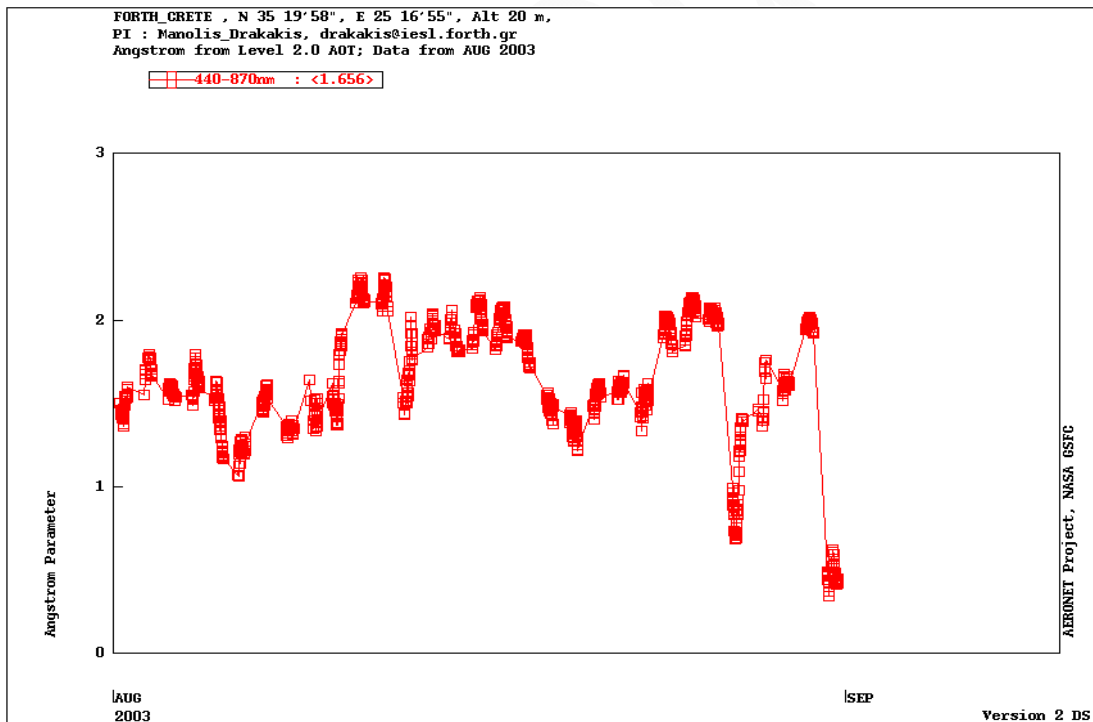
Το εύρος στη διακύμανση του ΑΟΤ διαφέρει με το μήκος κύματος και αυτό οφείλεται στη διαφορετική επίδραση των σωματιδίων στην ακτινοβολία.

Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν τους ρυθμούς φωτοδιάσπασης.

<sup>17</sup> Οι μετρήσεις της απευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας πραγματοποιούνται στο φάσμα από τα 340 έως τα 1020 nm, χωρισμένο σε 8 μεσοδιαστήματα.



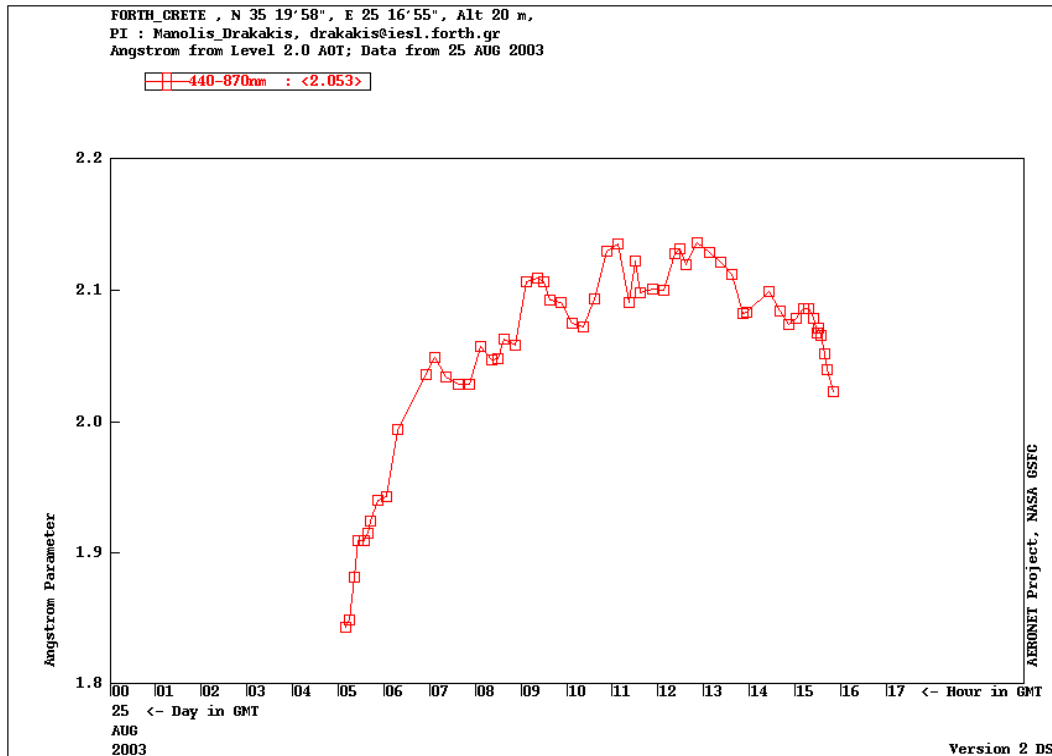
**Εικόνα 4.24:** AOT της απ' ευθείας προσπίπτουσας ηλιακής ακτινοβολίας (FORTH Crete) Από 00:00 – 17:00 την 25 Αυγούστου 2003



**Εικόνα 4.25:** Συντελεστής Angstrom (FORTH Crete) τον Αύγουστο του 2003

Από την εικόνα 4.25 φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή Angstrom ( $\alpha$ ) το μήνα Αύγουστο του 2003.

Αυτή οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος των σωματιδίων, τη διαφορετική χημική τους σύσταση, τη μεταβολή της συγκέντρωσής τους στην ατμόσφαιρα και επομένως στη μεταβολή του οπτικού πάχους.



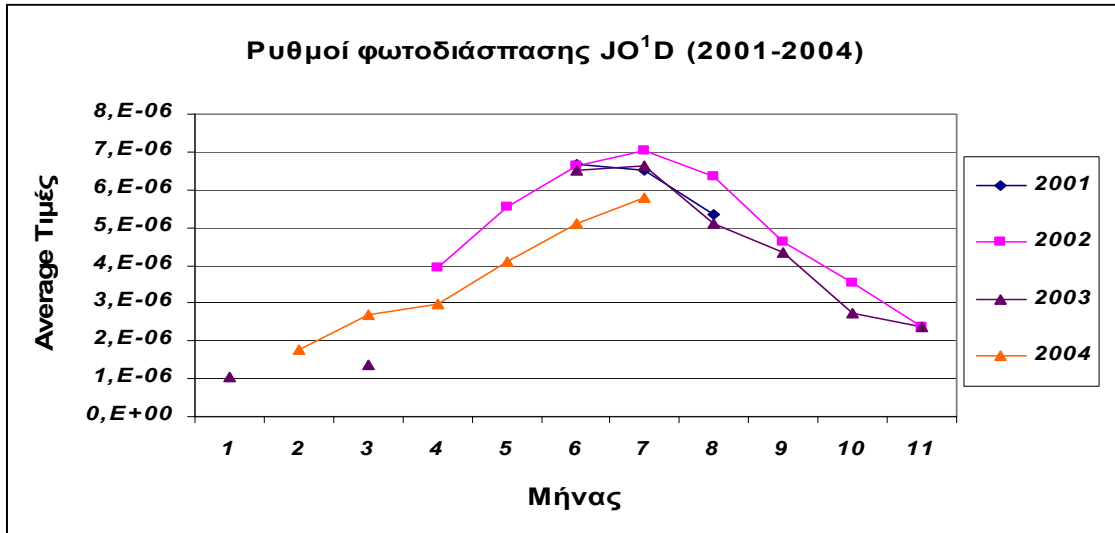
**Εικόνα 4.26:** Συντελεστής Angstrom (FORTH Crete) την 25 Αύγουστου 2003

Στην εικόνα 4.26 βλέπουμε μεγάλες διακυμάνσεις στον συντελεστή  $\alpha$  που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (25 Αυγούστου 2003)

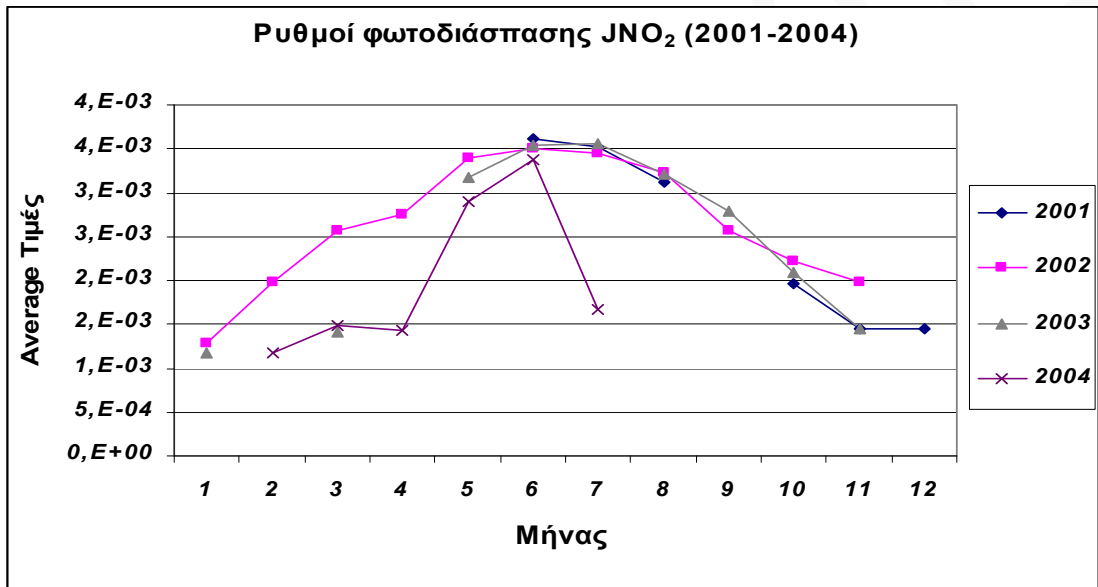
## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5** **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

### **5.1 Χρονοσειρές ρυθμών φωτοδιάσπασης.**

Οι παρατηρήσεις των ρυθμών φωτοδιάσπασης  $\text{JO}^1\text{D}$ ,  $\text{JNO}_2$  στο σταθμό της Φινοκαλιάς Λασιθίου από το 2001 έως το 2004 παρουσίασαν μεγάλη χρονική μεταβλητότητα όπως φαίνεται στις εικόνες 5.1, 5.2 για το  $\text{JO}^1\text{D}$  και  $\text{JNO}_2$  αντίστοιχα.



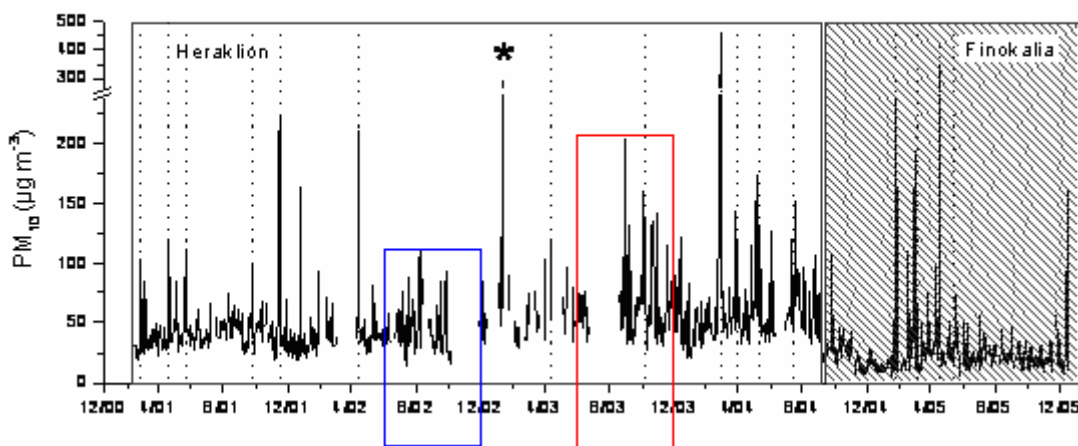
**Εικόνα 5.1:** Ρυθμοί φωτοδιάσπασης του  $JO^1D$  τα έτη 2001-2004 όπως παρατηρήθηκαν στο σταθμό της Φινοκαλιάς Λασιθίου



**Εικόνα 5.2:** Ρυθμοί φωτοδιάσπασης του  $JNO_2$  τα έτη 2001-2004 όπως παρατηρήθηκαν στο σταθμό της Φινοκαλιάς Λασιθίου

Η χρονική αυτή μεταβλητότητα εμπεριέχει εποχιακές αλλά και ημερήσιες μεταβολές που αναλύονται παρακάτω.

Σχετίζεται επίσης μερικά με τη μεταβολή στη συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα όπως αυτή φαίνεται από τις μετρήσεις  $PM_{10}$  στο Ηράκλειο και στη Φινοκαλιά (εικόνα 5.3).



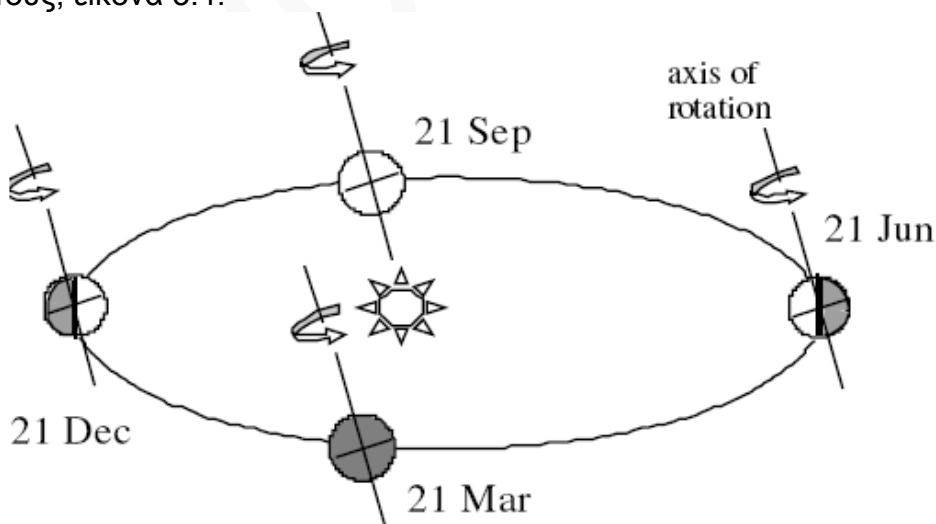
**Εικόνα 5.3:** Μεταφορά σκόνης πάνω από την Ανατολική Μεσόγειο (Toms, Aeronet and surface measurements). Αναφορά Kalivitis et al. 2006

## 5.2 Θέση Ηλίου – Γης

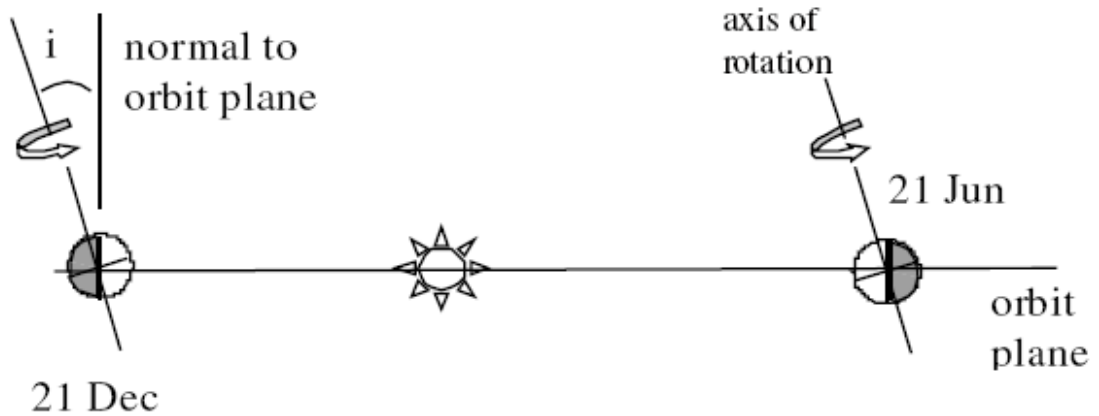
Η ποσότητα της ηλιακής ενέργειας που φτάνει στο έδαφος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, κυριότεροι των οποίων είναι:

- ❖ Η σχετική θέση της Γης ως προς τον ήλιο
- ❖ Το μήκος της διαδρομής των ηλιακών ακτίνων εντός της ατμόσφαιρας
- ❖ Η κατάσταση της ατμόσφαιρας
- ❖ Η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων πάνω στην επιφάνεια

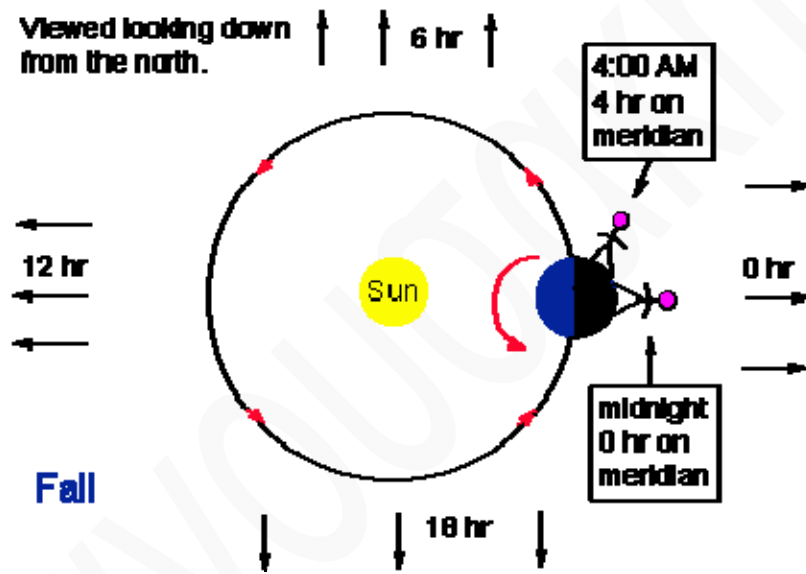
Η σχετική θέση της Γης ως προς τον ήλιο έχει ιδιαίτερη σημαντική επίδραση στην ποσότητα της ακτινοβολίας που προσπίπτει. Λόγω της κλίσης του άξονα περιστροφής της Γης γύρω από τον ήλιο (γωνία κλίσης άξονα  $66,5^{\circ}$ ), οι ακτίνες του ήλιου προσπίπτουν πάνω στη Γη με διαφορετική γωνία ανάλογα με την εποχή του έτους, εικόνα 5.4.







Εικόνα 5.4: Οι τέσσερις εποχές – Θέσεις Ήλιου-Γης και ακτινοβολία.

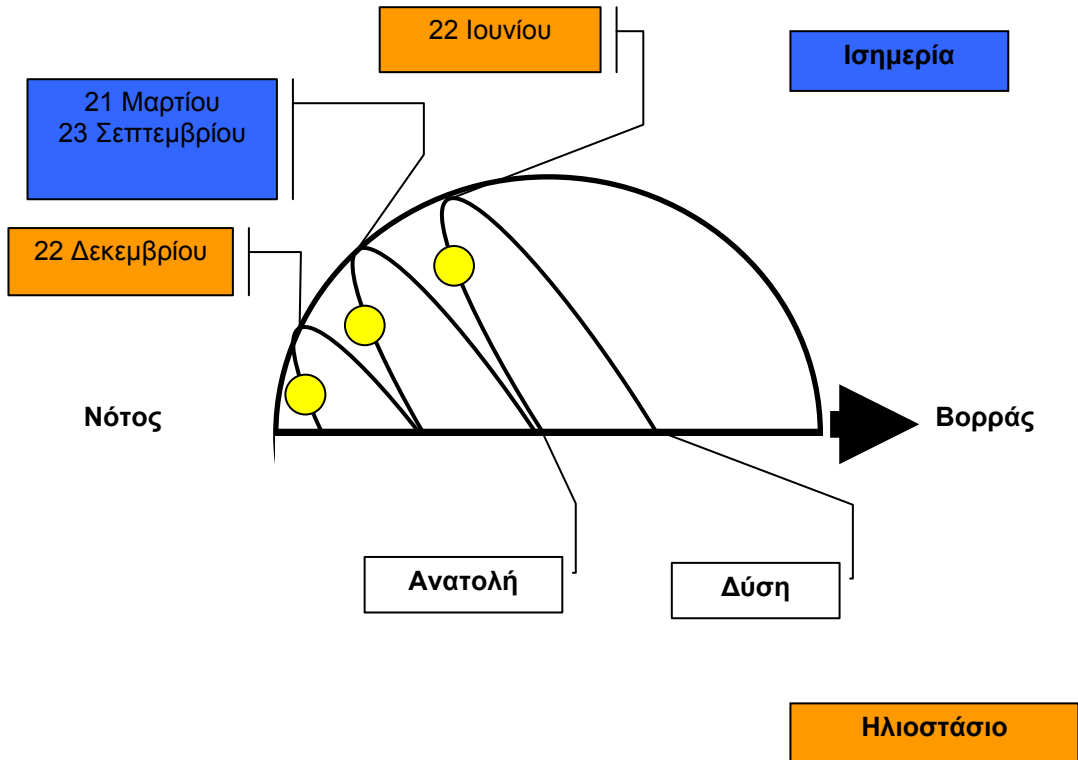


Εικόνα 5.5: Θέση Ήλιου-Γης, ημέρα-νύχτα.

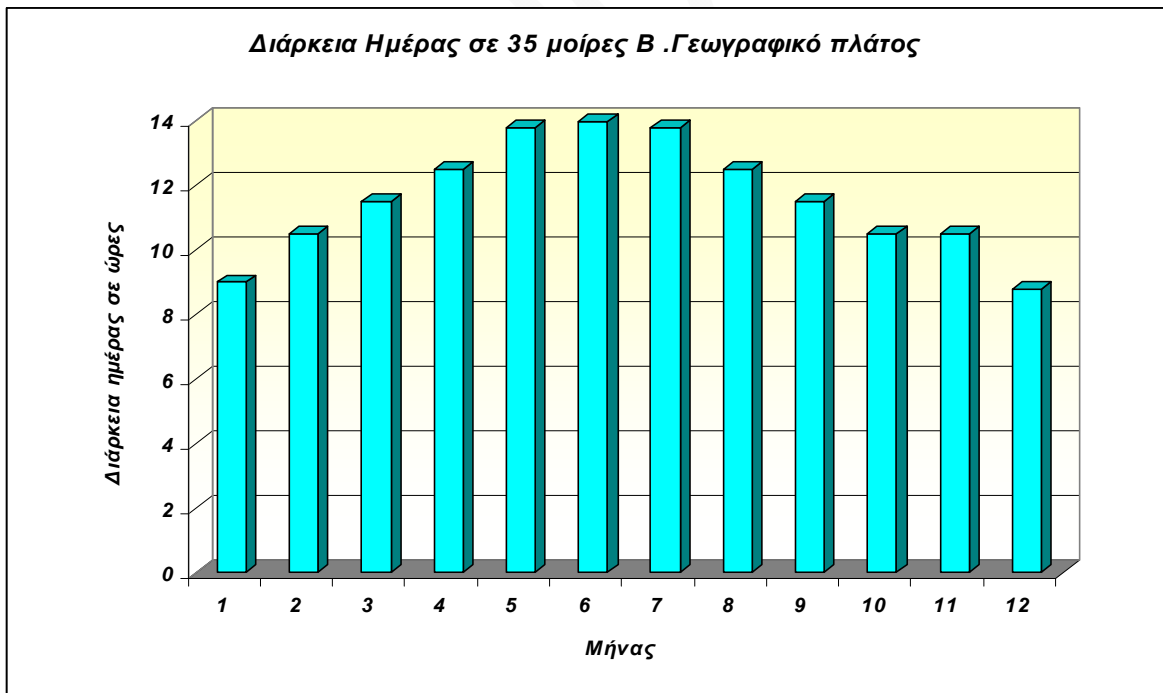
### 5.2.1 Ηλιακή ακτινοβολία.

Ο ήλιος κατά την ημερήσια κίνησή του ακολουθεί την διαδρομή από ανατολή προς δύση κινούμενος σε κυκλική τροχιά παράλληλη με τον ουράνιο ισημερινό. Κατά την διάρκεια του έτους αυτός ο κύκλος μεταβάλλει την γωνιακή του απόσταση από τον ουράνιο Ισημερινό, η ημερήσια κίνηση του ηλίου έχει επίδραση στην ακτινοβολία που συλλέγει μια επιφάνεια σε σχέση με την εκλογή της αζιμούθιας γωνίας.

Η ετήσια κίνηση του ηλίου έχει σημαντική επίδραση στην ακτινοβολία που συλλέγεται από μία επιφάνεια σε σχέση με την εκλογή της κλίσης της επιφάνειας



Εικόνα 5.6 Θέση του ήλιου στα ηλιοστάσια και την ισημερία.



Εικόνα 5.7: Η διάρκεια της ημέρας σε Βόρειο Γεωγραφικό πλάτος 35°

### 5.2.2 Απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από την ατμόσφαιρα.

Η παράλληλη δέσμη ακτίνων έντασης ( $W/m^2$ ) που περνά μέσα από αέρια μάζα χάνει σταδιακά την έντασή της λόγω αλληλεπίδρασης των φωτονίων με τα μόρια του αέρα, τα οποία απορροφώντας ενέργεια αυξάνουν την ενεργειακή τους

στάθμη. Αν  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, τότε η μέγιστη διάμετρος μορίων που αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία είναι 25λ.

Στην απλή περίπτωση είναι δυνατόν να γίνει δεκτό ότι η απορροφούμενη ενέργεια είναι ανάλογη της έντασης ακτινοβολίας και του μήκους της διαδρομής της ακτινοβολίας μέσα στην αέρια μάζα. Μπορεί έτσι να γραφεί ένα απλό ενεργειακό ισοζύγιο:

$$d\Phi = -\alpha \cdot \Phi(x) \cdot dx \quad (5.1)$$

Όπου

$\alpha$  η σταθερά απορρόφησης που χαρακτηρίζει το μέσο.

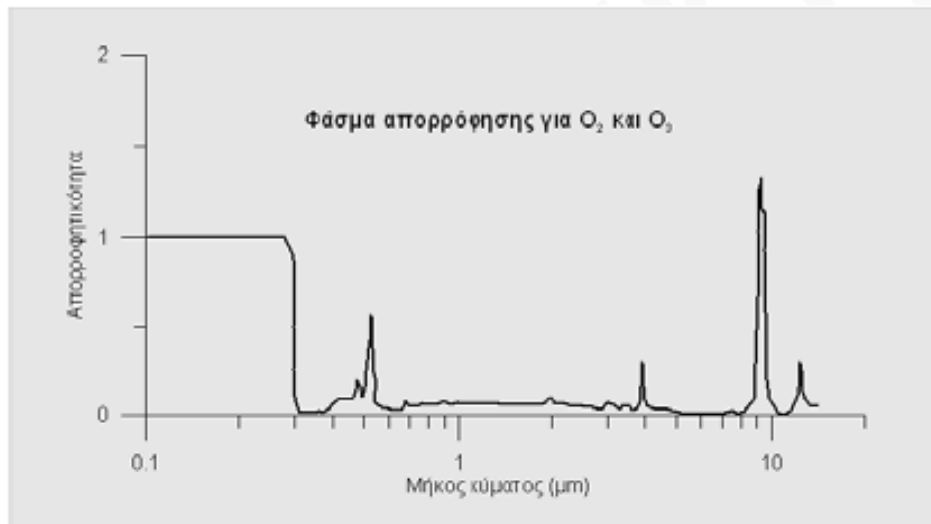
Η σταθερά απορρόφησης του μέσου εξαρτάται από το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και τη θερμοδυναμική κατάσταση του μέσου. Η εξίσωση 5.1 μετά την ολοκλήρωσή της δίνει:

$$\Phi(x) = \Phi(0) \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{Νόμος Beer}) \quad (5.2)$$

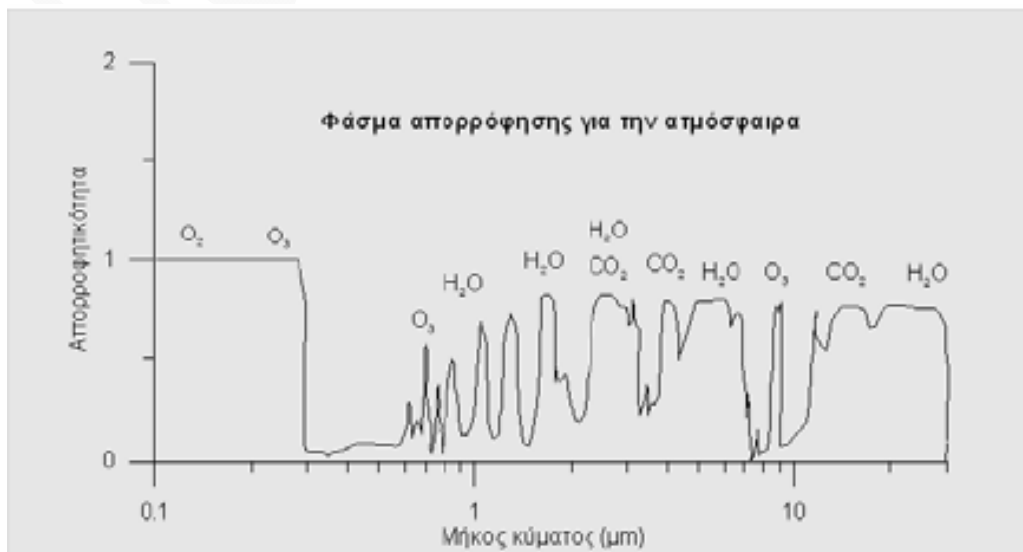
Όπου

$\Phi(0)$  η ένταση της ακτινοβολίας στη θέση  $x=0$  για το συγκεκριμένο μήκος κύματος  $\lambda$ .

$\alpha$  η σταθερά απορρόφησης.



Εικόνα 5.8: Φάσμα απορρόφησης για το οξυγόνο και το όζον.

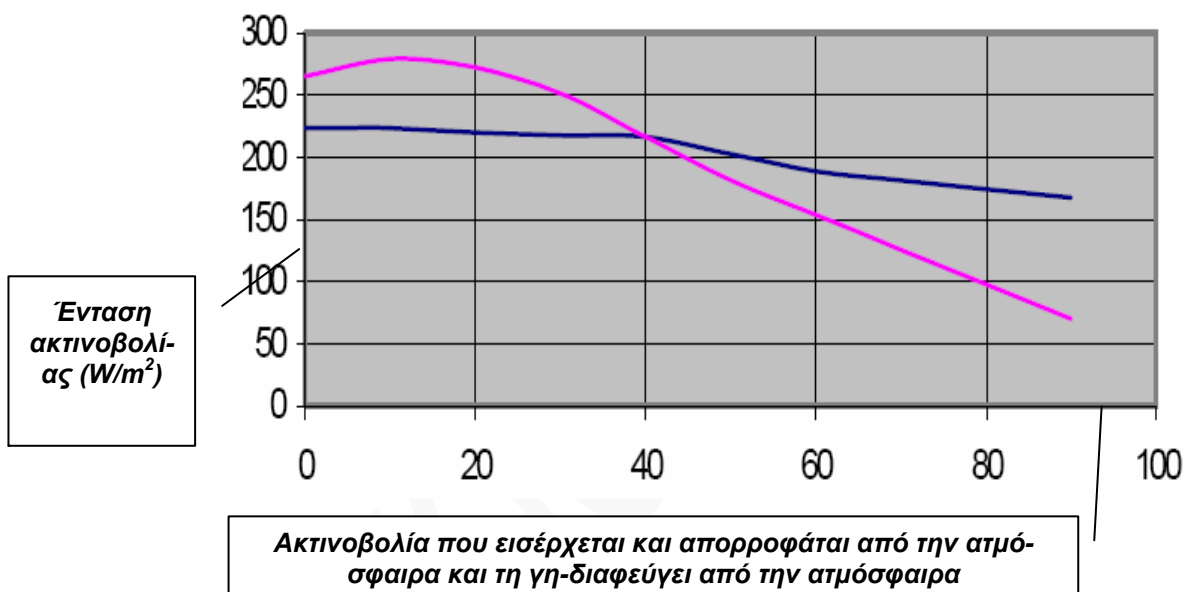


**Εικόνα 5.9:** Συντελεστής απορροφητικότητας διαφόρων αερίων της ατμόσφαιρας. (Aerolab.ntua.gr)

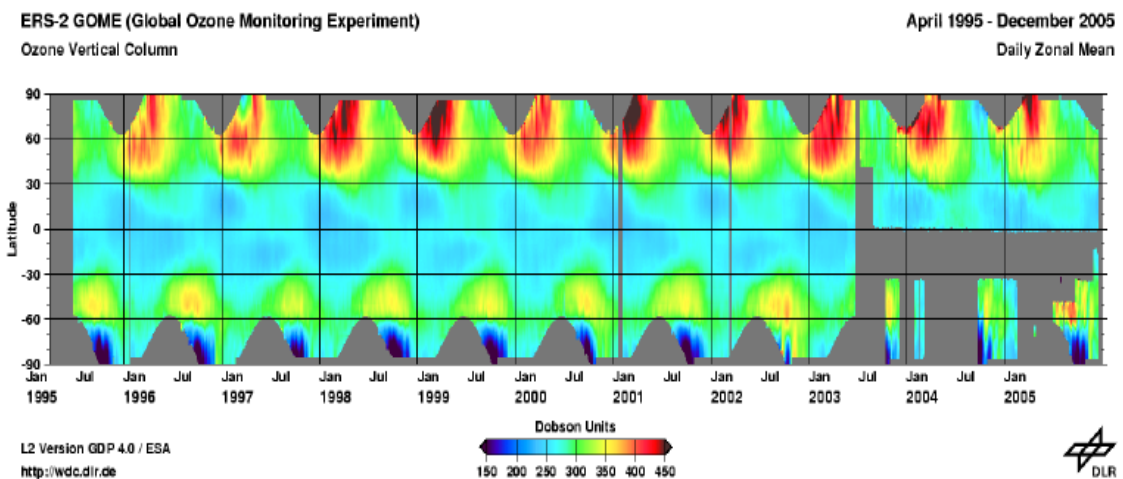
Από την εικόνα 5.8 διαπιστώνεται η σημαντική εκλεκτική απορροφητικότητα του οξυγόνου και του όζοντος στην υπεριώδη ακτινοβολία και η επίσης σημαντική απορροφητικότητα των υδρατμών και του διοξειδίου του άνθρακα στα μεγάλα μήκη κύματος (1-30μm). Για τα κατώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας όπου η παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μειώνει την ορατότητα λόγω κυρίως της σκέδασης, έχουν αναπτυχθεί διάφορες ημιεμπειρικές σχέσεις αλληλοσυσχέτισης της ορατότητας με τη συγκέντρωση των σωματιδίων.

Αν  $D_v$  είναι η μέγιστη απόσταση που κάποιο αντικείμενο γίνεται ορατό μέσα στην πόλη, τότε η συγκέντρωση σωματιδίων  $PM_{10}$  στην ατμόσφαιρα μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση 5.3

$$C(\mu g/m^3) = 1200 (\mu g/m^3/Kg) / D_v(Km) \tag{5.3}$$



**Εικόνα 5.10:** Ημερήσια επισημα ακτινοβολία σε διάφορα γεωγραφικά πλάτη. (Αεριοισα.πιαα.gr)



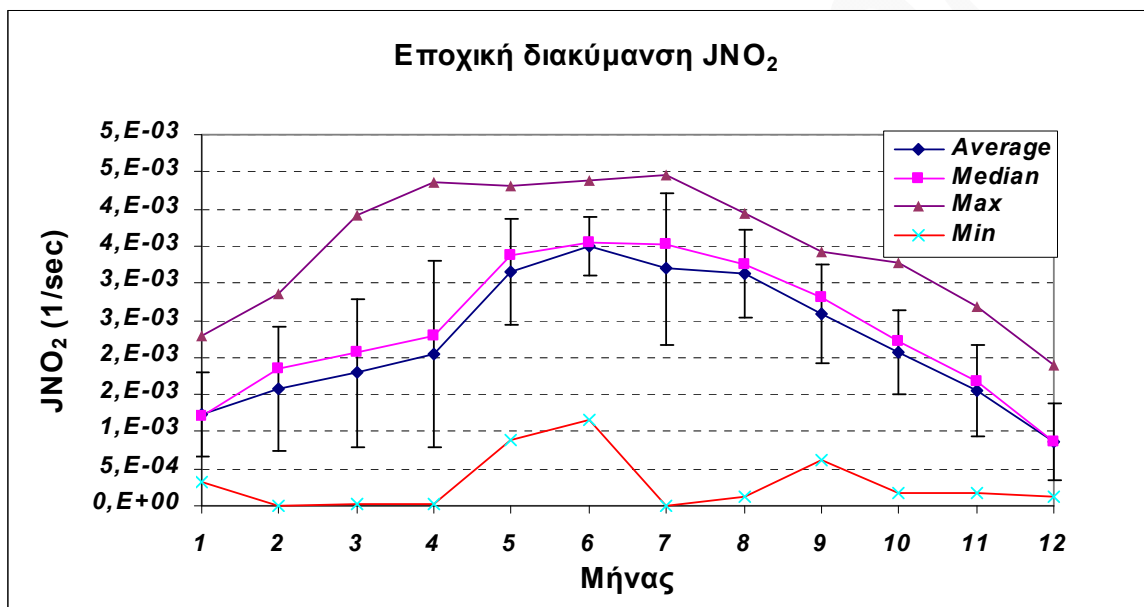
**Εικόνα 5.11** Μεταβολή της κολώνας του όζοντος συναρτήσει του γεωγραφικού πλάτους από το Γενάρη του 1995 ως το 2005 όπως αυτή παρατηρήθηκε με το δορυφορικό όργανο μετρήσεων GOME

### 5.3 Εποχική διακύμανση των ρυθμών φωτοδιάσπασης.

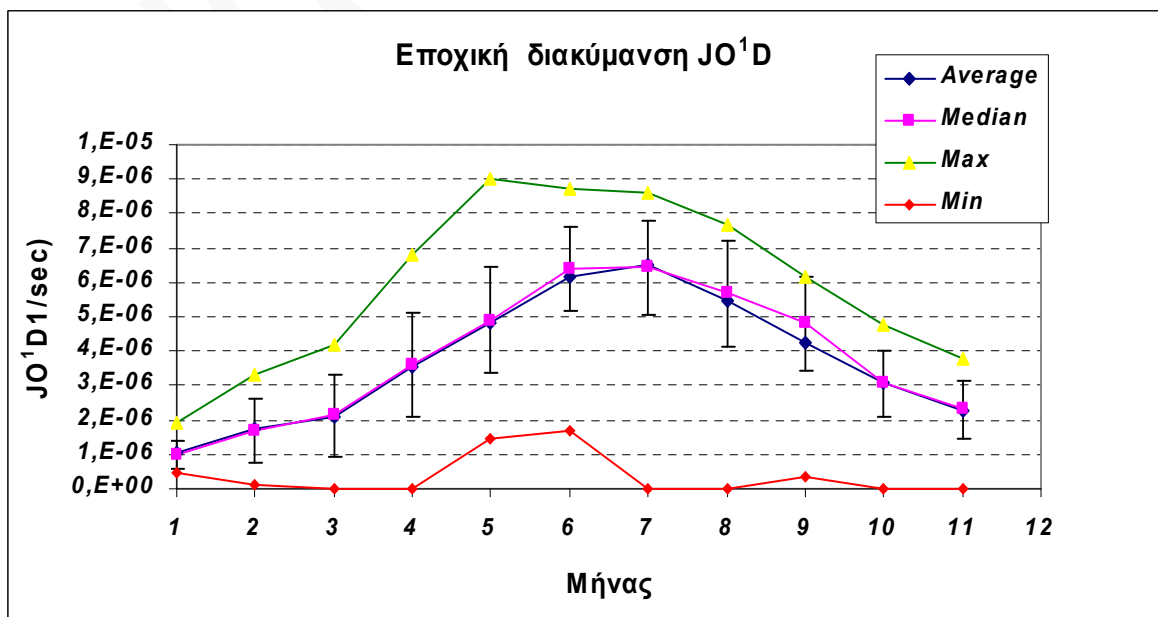
Οι ταχύτητες φωτοδιάσπασης που καταγράφηκαν ανά 5λεπτο στο σταθμό του Π.Κ (ΕΠΕΧΗΔΙ) την περίοδο 2001 – 2004 χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των μέσων ωριαίων τιμών. Οι μέσες ωριαίες τιμές αποτέλεσαν τη βάση της περαιτέρω ανάλυσης. (24h τιμές περιόδου 2001-2004).

Κατ' αρχή χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστούν οι μέσες 24ωρες τιμές της περιόδου 2001-2004 ανά μήνα. Η διακύμανση αυτών παρουσιάζεται στις εικόνες 5.12 και 5.13 μαζί με την τυπική απόκλιση, το γεωμετρικό μέσο όρο καθώς τις μέγιστες και ελάχιστες μηνιαίες τιμές.

Για τη χάραξη των καμπυλών που φαίνονται στις εικόνες 5.8 και 5.9 χρησιμοποιήθηκαν οι ωριαίες τιμές κάθε μήνα των 4 ετών (2001-2004), στη συνέχεια οι ωριαίες μετατράπηκαν σε ημερήσιες και στη συνέχεια βρέθηκε η μέση ημερήσια διακύμανση κάθε μήνα.



Εικόνα 5.12:: Μέσες 24ωρες τιμές διακύμανσης του  $JNO_2$  περιόδου 2001-2004

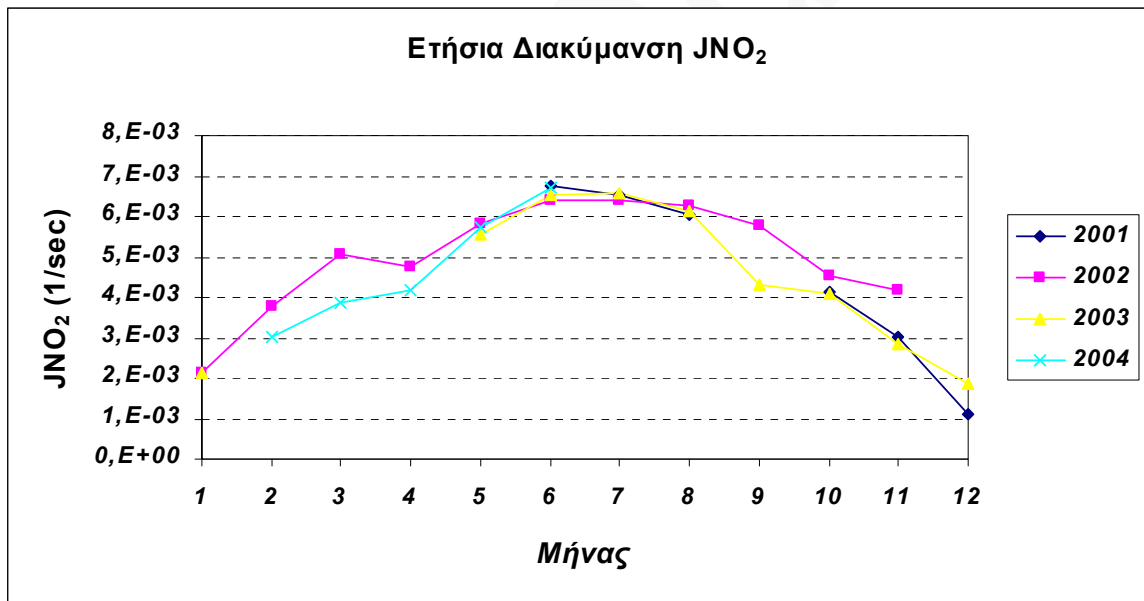


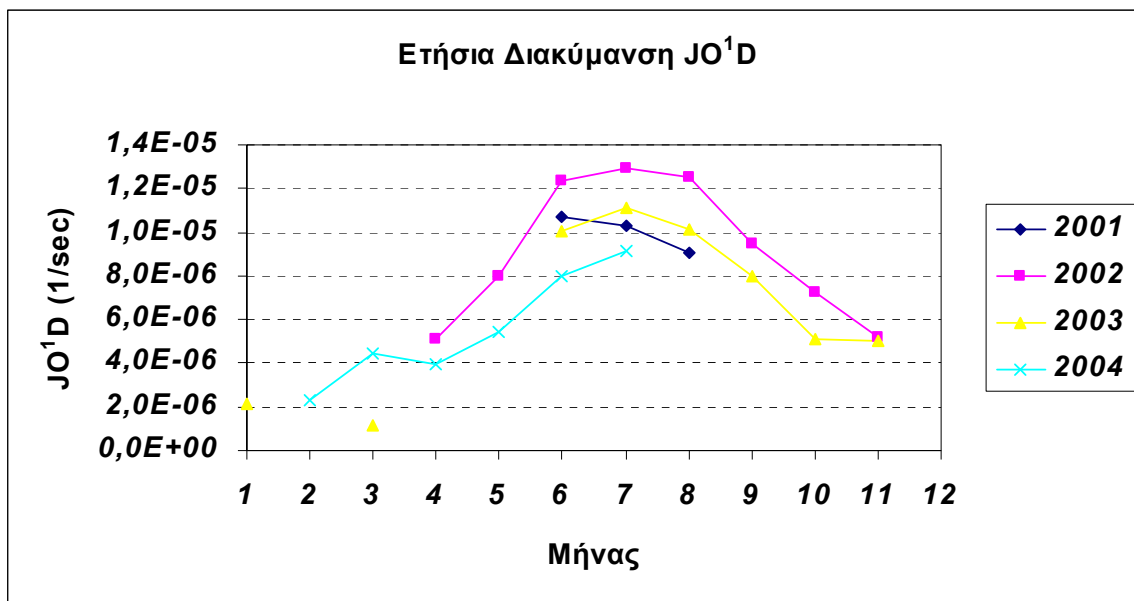
**Εικόνα 5.13:** Μέσες 24ωρες τιμές διακύμανσης του  $JO^1D$  περιόδου 2001-2004

Σύμφωνα με την εξίσωση  $J = \int \sigma(\lambda, T) F(\lambda, z) (\lambda, T) d\lambda$  ο ρυθμός φωτοδιάσπασης μιας χημικής ένωσης εξαρτάται από την ενεργό διατομή  $\{\sigma(\lambda, T)\}$ , την κβαντική απόδοση  $\{\Phi(\lambda, T)\}$ , την ακτινική ροή  $\{F(\lambda, z)\}$ . Όπως φαίνεται από τις εικόνες 5.12 και 5.13 η αύξηση των  $J$ 's ξεκινά την Άνοιξη λόγω αύξησης των ωρών ηλιοφάνειας, έντονης ακτινικής ροής, αύξησης της θερμοκρασίας, αύξησης της  $\Phi$  (εικόνα 4.12) και φτάνει σε μέγιστη τιμή το Καλοκαίρι.

Στην εικόνα 5.12 φαίνεται ότι από τον 4<sup>ο</sup> στον 5<sup>ο</sup> μήνα έχουμε απότομη αύξηση του ρυθμού φωτοδιάσπασης λόγω αυξημένης ροής ακτινοβολίας. Η διαφορά που παρατηρείται στην εικόνα 5.12 και στην εικόνα 5.13 για τους αντίστοιχους μήνες οφείλεται στα διαφορετικά μήκη κύματος που απορροφά το  $NO_2$  και το  $O_3$ , (αναφορά στην παράγραφο 5.4). Η Μείωση αρχίζει το Φθινόπωρο, λόγω μείωσης των ωρών ηλιοφάνειας, μείωσης της έντασης της ακτινικής ροής, μείωσης της θερμοκρασίας. Οι ρυθμοί φωτοδιάσπασης ελαχιστοποιούνται το χειμώνα.

Επίσης παρατηρούμε ότι το  $JNO_2$  παρουσιάζει περίπου 3,5 φορές μεγαλύτερες τιμές τους καλοκαιρινούς μήνες ενώ για το  $JO^1D$  ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος (περίπου 6). Η μεγαλύτερη εποχική διακύμανση εξηγείται με την εξάρτηση της κβαντικής απόδοσης από τη θερμοκρασία (βλέπε υποκεφάλαιο 4.6) η οποία προστίθεται στην εποχική διακύμανση που οφείλεται στη μεταβολή της ακτινικής ροής. Το  $JNO_2$  δεν παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

**Εικόνα 5.14:** Ετήσια διακύμανση του  $JNO_2$  περιόδου 2001-2004



Εικόνα 5.15:: Ετήσια διακύμανση του  $JO^1D$  περιόδου 2001-2004

Στις εικόνες 5.14 και 5.15 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες τιμές των  $JNO_2$  και  $JO^1D$  αντίστοιχα για κάθε μια από τις χρονιές που μελετήθηκαν.

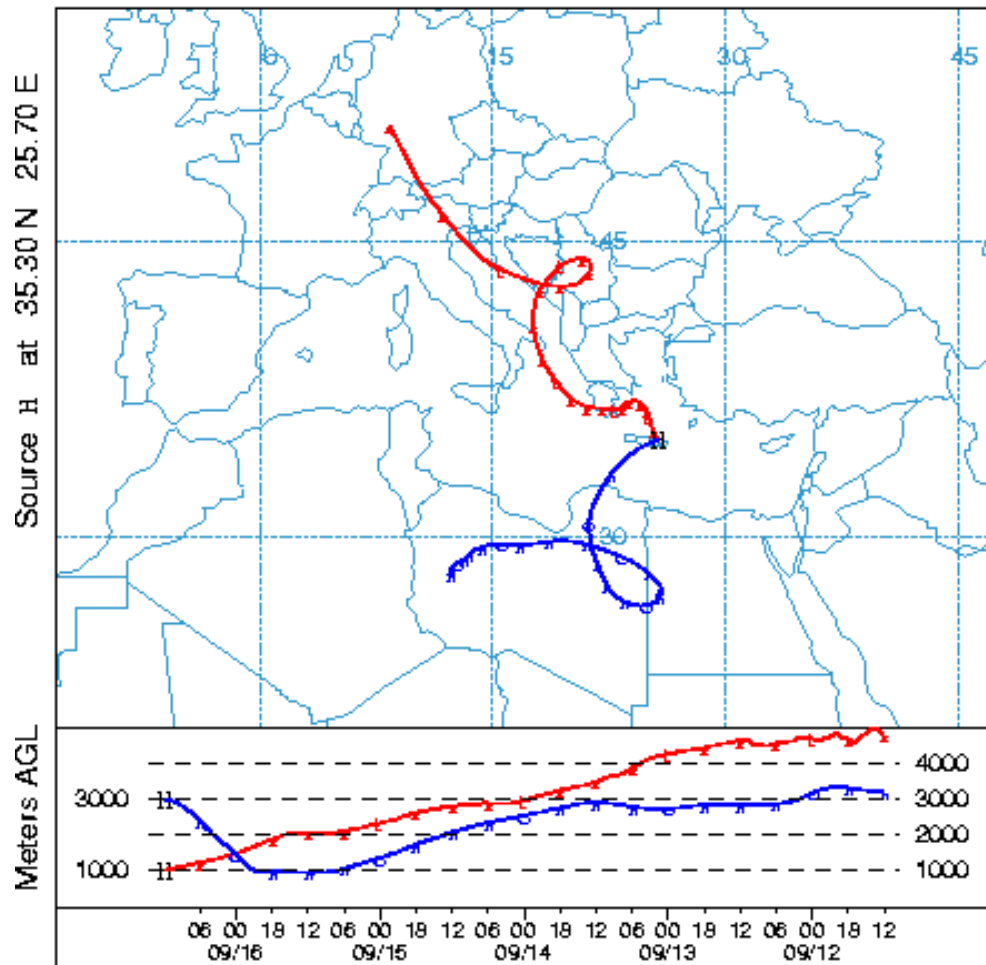
Για το  $JNO_2$  (εικόνα 5.14) παρατηρούμε διαφορές ως και 30% κατά τους ανοιξιάτικους και φθινοπωρινούς μήνες από τη μια χρονιά στην άλλη ενώ οι μέγιστες καλοκαιρινές τιμές εμφανίζονται αμετάβλητες.

Το  $JO^1D$  (εικόνα 5.15) παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις από τη μια χρονιά στην άλλη σημαντικότερες από αυτές του  $JNO_2$ .

Όπως φαίνεται από την εικόνα 5.3 το Σεπτέμβριο του 2003 είχαμε αυξημένα επεισόδια σκόνης σε σχέση με το Σεπτέμβριο του 2002. Τα αυξημένα επίπεδα σκόνης το 2003 σε σχέση με το 2002 οφείλονται στην έντονη επίδραση νοτίων ανέμων στη περιοχή κύρια μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας (3 χιλιόμετρα), όπως δείχνει η εικόνα 5.16 και 5.17.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το 2003 να έχουμε μείωση των ρυθμών φωτοδιάσπασης του  $NO_2$  (εικόνα 5.14) και του  $O_3$  (εικόνα 5.15) σχετικά με το 2002.

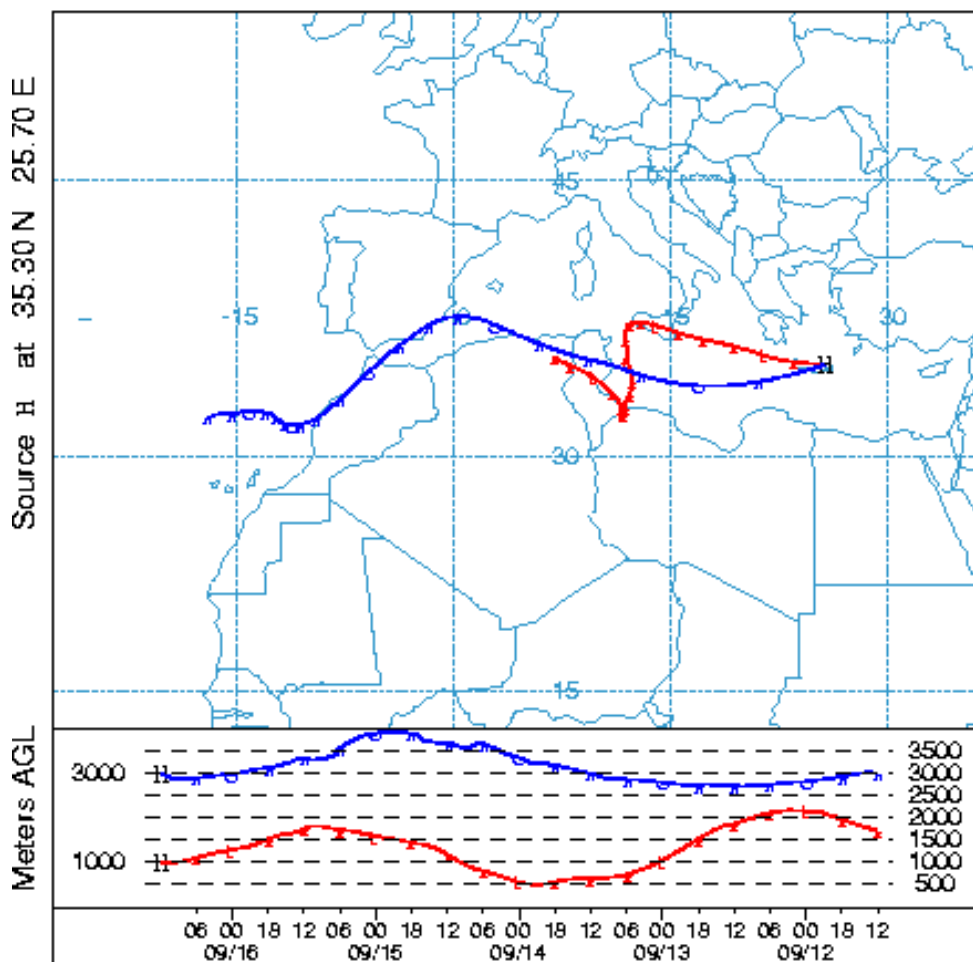
NATIONAL OCEANIC ATMOSPHERIC ADMINISTRATION  
Backward trajectories ending at 12 UTC 16 Sep 03  
FNL Meteorological Data



**Εικόνα 5.16:** 16 Σεπτέμβρη 2003 – Οι ρетроπορείες αερίων μαζών, που φτάνουν στο σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ στη Φινοκαλία Λασιθίου, δείχνουν έντονη επίδραση νοτίων ανέμων στη περιοχή κύρια μέσω της ελεύθερης τροπόσφαιρας (3 χιλιόμετρα).

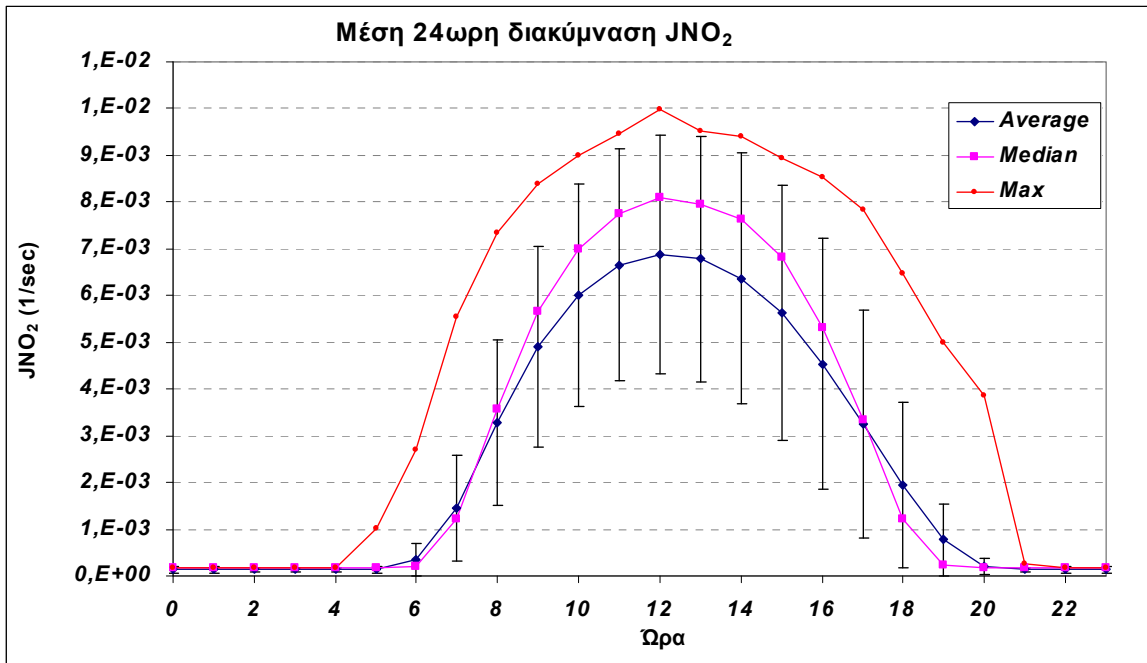


NATIONAL OCEANIC ATMOSPHERIC ADMINISTRATION  
Backward trajectories ending at 12 UTC 16 Sep 02  
FNL Meteorological Data

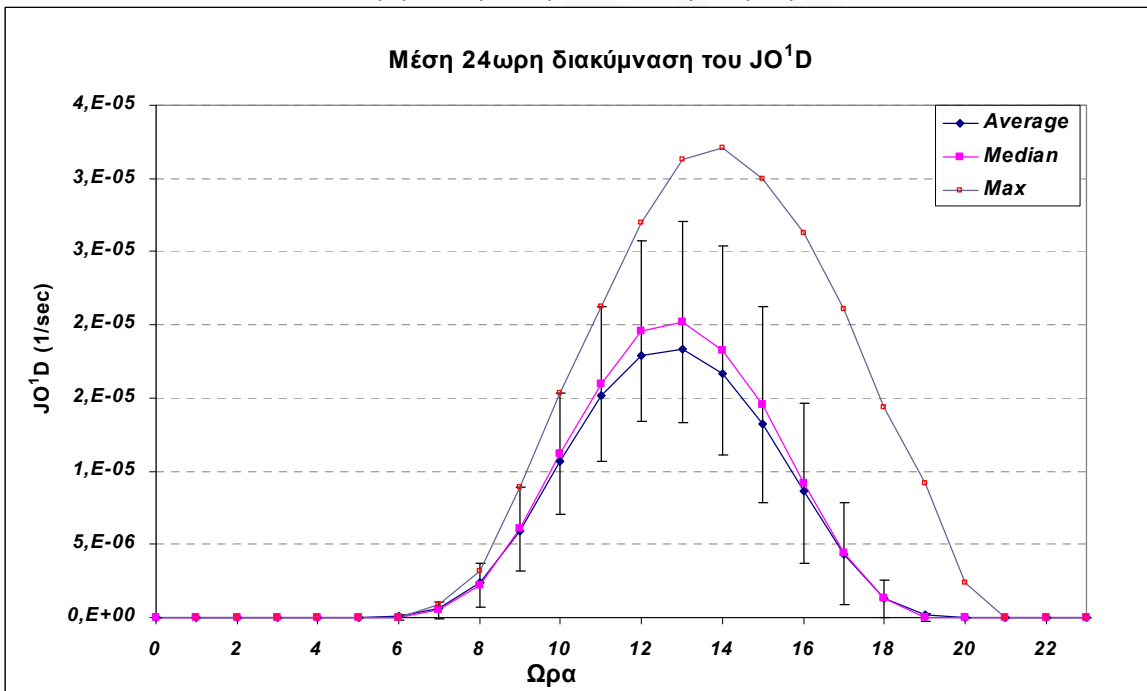


**Εικόνα 5.17:** 16 Σεπτέμβρη 2002 – Οι ρетроπορείες αερίων μαζών, που φτάνουν στο σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ στη Φινοκαλία Λασιθίου, δείχνουν επίδραση νοτίων ανέμων στη περιοχή σχεδόν σε όλη τη διάρκεια του μήνα αλλά μεγάλο μέρος της μεταφοράς αυτής λαμβάνει χώρα μέσα στο στρώμα ανάμιξης.

#### 5.4. Ημερήσια διακύμανση ρυθμών φωτοδιάσπασης



Εικόνα 5.18: 24ωρη διακύμανση του JNO<sub>2</sub> για τη περίοδο 2001-2004



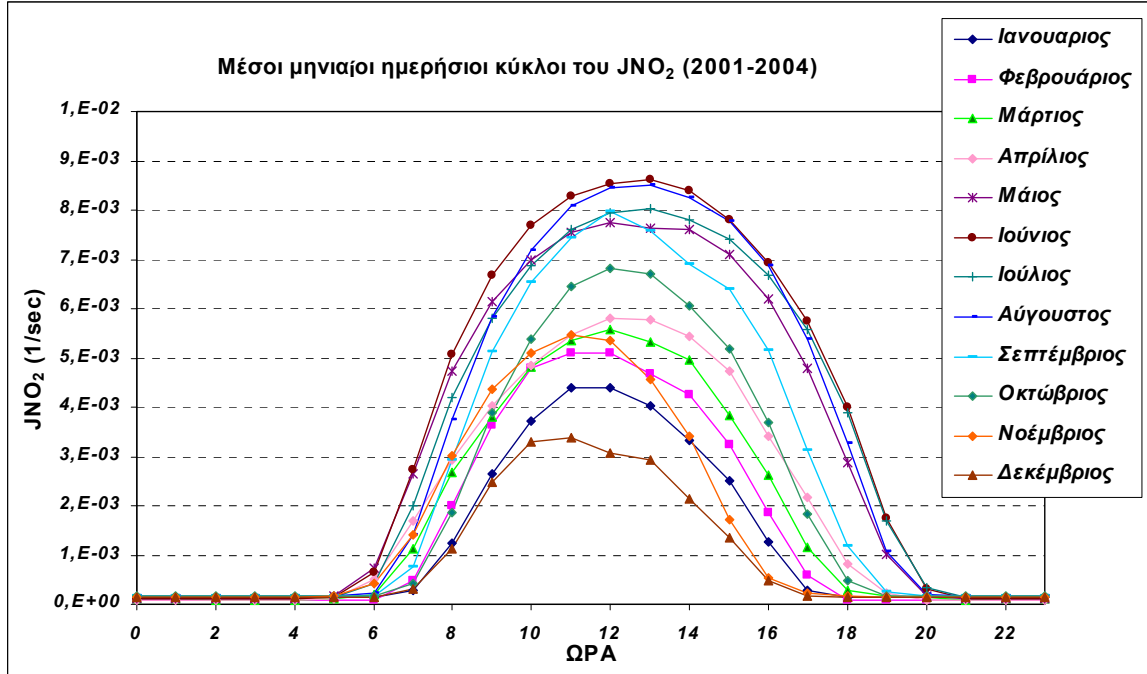
Εικόνα 5.19: 24ωρη διακύμανση JO<sub>1</sub>D περιόδου 2001-2004

Το NO<sub>2</sub> απορροφά σε ευρεία κλίμακα μηκών κύματος ( 320nm<λ<420nm) με μέγιστο από τα 420nm και πάνω (εικόνα 4.17), περιοχή στην οποία μεγαλύτερη ακτινική ροή φτάνει στην επιφάνεια της γης (εικόνα 4.15). Το O<sub>3</sub> απορροφά σε λ<320nm (μικρά μήκη κύματος).

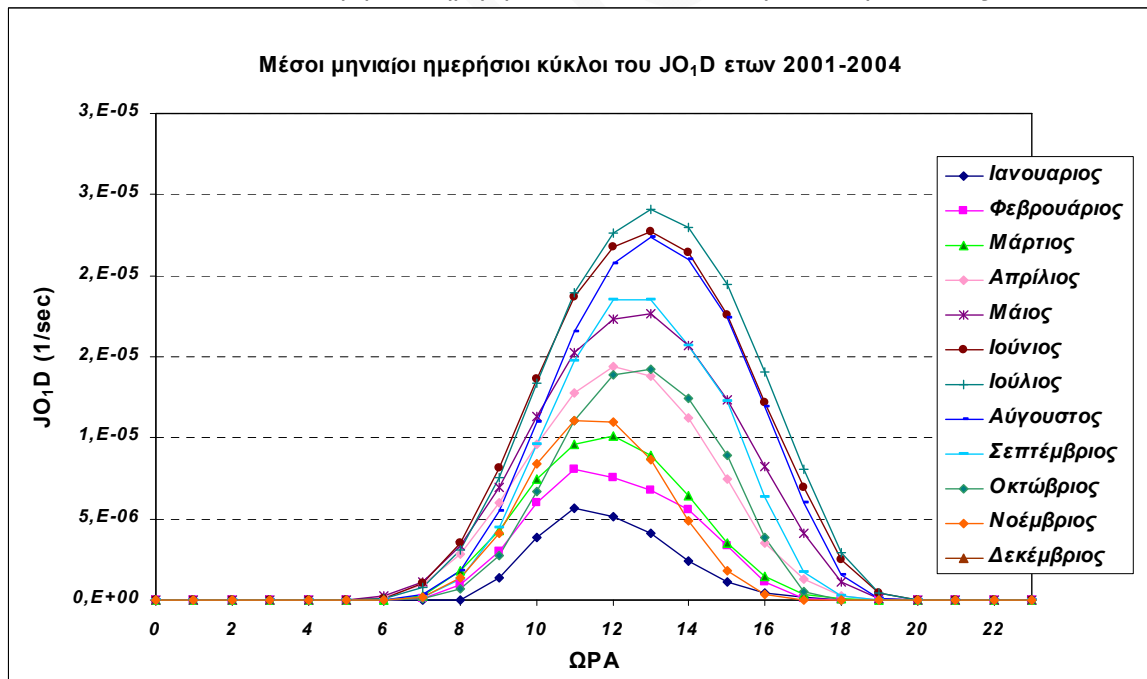
Λόγω της σκέδασης Rayleigh (εξασθένηση ακτινοβολίας~λ<sup>4</sup>) τα μήκη κύματος λ< 320nm υφίστανται μεγαλύτερη εξασθένηση από αυτά στα οποία απορροφά το NO<sub>2</sub>. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η φωτοδιάσπαση του O<sub>3</sub> να αρχίζει πιο αργά και να τελειώνει πιο νωρίς σε σχέση με τη φωτοδιάσπαση του NO<sub>2</sub>, που αρχίζει νωρίτερα και τελειώνει αργότερα κατά τη διάρκεια της ημέρας. Οπότε η κα-

μπύλη φωτοδιάσπασης του  $O_3$  (εικόνα 5.19) είναι οξύτερη απ' ό,τι η καμπύλη φωτοδιάσπασης του  $NO_2$  (εικόνα 5.18).

Από τις εικόνες 5.18, 5.19 φαίνεται ότι μηδενικές τιμές  $J$ 's έχουμε κατά τη διάρκεια της νύχτας ενώ μέγιστες το χρονικό διάστημα 12:00 -14:00 (μετεωρολογική ώρα) λόγω μέγιστης ηλιοφάνειας.



Εικόνα 5.20: Μέσοι μηνιαίοι ημερήσιοι κύκλοι του  $JNO_2$  για τα έτη 2001 έως 2004

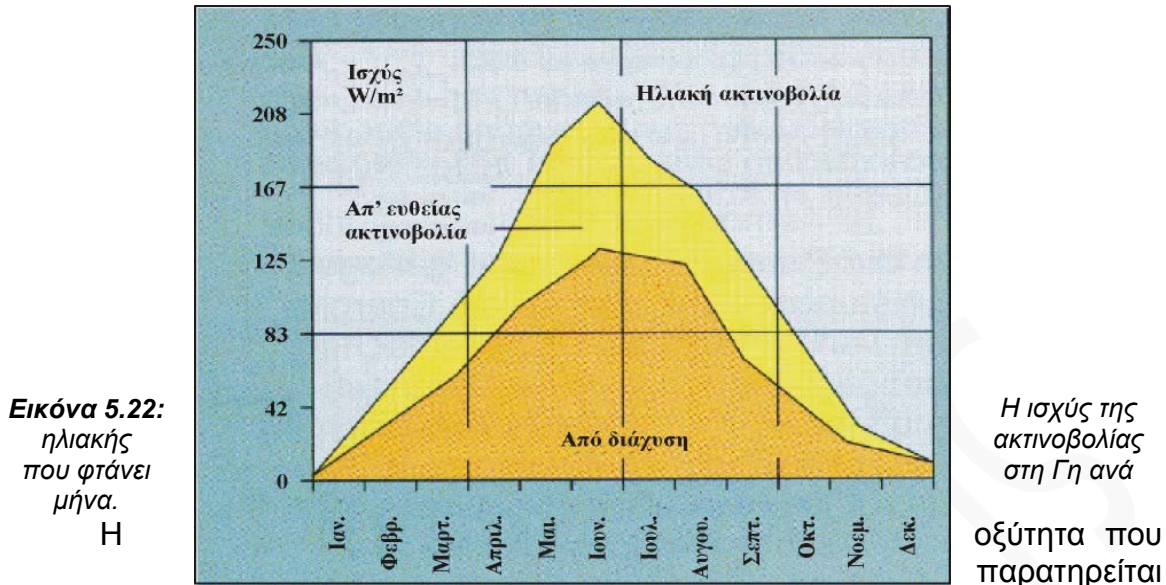


Εικόνα 5.21: Μέσοι μηνιαίοι ημερήσιοι κύκλοι του  $JO_1D$  για τα έτη 2001 έως 2004

Από τις εικόνες 5.20 και 5.21 φαίνεται ότι υπάρχουν διαφορετικά επίπεδα τιμών ανά μήνα αλλά και ότι το μέγιστο δεν παρατηρείται πάντα την ίδια ώρα.

Αυτό οφείλεται στη σχετική θέση της γης ως προς τον ήλιο, οπότε κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη είναι μεγαλύτε-

ρης έντασης από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.22.



στην καμπύλη της εικόνας 5.21 σε σχέση με την καμπύλη της εικόνας 5.20 ερμηνεύεται όπως ερμηνεύτηκε στο παρόν κεφάλαιο για τις καμπύλες των εικόνων 5.18, 5.19

### 5.5 Επίδραση αιωρούμενων σωματιδίων στα επίπεδα των ρυθμών φωτοδιάσπασης

Για να εντοπιστεί πιθανή επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην ακτινική ροή και ως εκ τούτου στους ρυθμούς φωτοδιάσπασης  $J_{NO_2}$ ,  $J_{O_1D}$ , επιλέξαμε για περαιτέρω μελέτη περιόδους κατά τις οποίες παρατηρήθηκαν σημαντικά επεισόδια σωματιδιακής ύλης στην ατμόσφαιρα είτε από ορυκτή σκόνη είτε από σωματίδια ρύπανσης.

Τέτοια επεισόδια με υψηλό AOT ανιχνεύτηκαν με τη μελέτη ρετροπορειών αερίων μαζών με το HYSPLIT4 ([www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html](http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html))

Για να ποσοτικοποιήσουμε την επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στις σταθερές φωτοδιάσπασης επεξεργαστήκαμε τις παρατηρήσεις ως ακολούθως:

Επιλέξαμε τις μέγιστες ωριαίες τιμές της περιόδου που παρατηρήθηκαν ανεξαρτήτως ημέρας, για ένα διάστημα 15 ημερών εκατέρωθεν της ημέρας της ημέρας που παρατηρήθηκε υψηλό AOT. Έτσι δημιουργήσαμε ένα ημερήσιο κύκλο για κάθε μια από τις σταθερές φωτοδιάσπασης, τέτοιο ώστε κάθε ώρα αντιστοιχεί στη μέγιστη παρατηρηθείσα τιμή αλλά όχι υποχρεωτικά την ίδια ημέρα.

Αυτό τον ημερήσιο κύκλο τον χρησιμοποιήσαμε ως κύκλο αναφοράς, θεωρώντας ότι οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε καθαρή ατμόσφαιρα, κατά την περίοδο μελέτης και υπολογίσαμε τη μέση τιμή ηλιοφάνειας ( $\bar{J}$  αναφοράς).

Στη συνέχεια υπολογίσαμε την απόκλιση του  $\bar{J}$  ηλιοφάνειας της υπό μελέτη μέρας από τη μέση τιμή ηλιοφάνειας  $\bar{J}$  αναφοράς με βάση τη σχέση:

$$\frac{\bar{J}_{\text{ηλιοφάνειας}} - \bar{J}_{\text{αναφοράς}}}{\bar{J}_{\text{αναφοράς}}} \quad (5.4)$$

Οι Fialho et al. (2005) αναφέρουν ότι η ορυκτή σκόνη από τη Σαχάρα παρουσιάζει συντελεστή απορρόφησης  $\sigma_{dust}(\lambda)$  που μεταβάλλεται με το μήκος κύματος σύμφωνα με τη σχέση 5.5

$$\sigma_{dust}(\lambda) = K_{dust} * \lambda^{-3} \quad (5.5)$$

Όσο το μήκος κύματος αυξάνει τόσο η απορρόφηση από τη σκόνη μειώνεται, επομένως αναμένεται ότι η σκόνη έχει μεγαλύτερη επίδραση στη σταθερά φωτοδιάσπασης που σχετίζεται με τα μικρότερα μήκη κύματος δηλαδή το  $JO^1D$ .

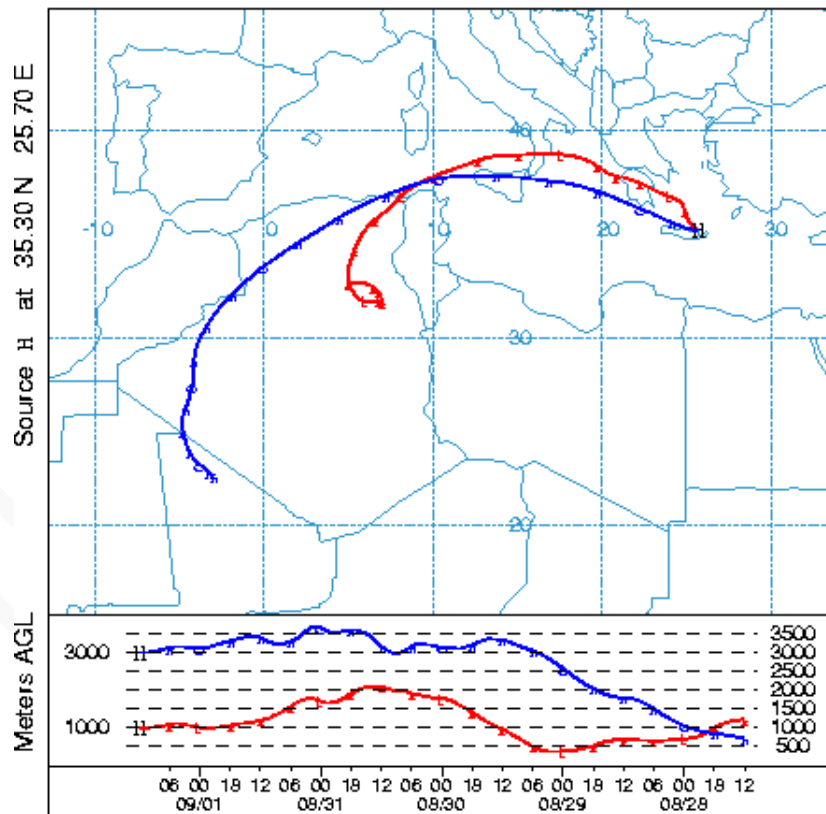
Έτσι εξηγείται η πιο σημαντική σχετική μεταβολή που παρατηρείται στο  $JO^1D$  απ' ότι στο  $JNO_2$ .

Στις εικόνες που ακολουθούν μελετώνται οι μεταβολές των σταθερών φωτοδιάσπασης σε συνάρτηση της ύπαρξης σωματιδίων που προέρχονται από ορυκτή σκόνη (Σαχάρα) και σωματιδίων που προέρχονται από ρύπανση.

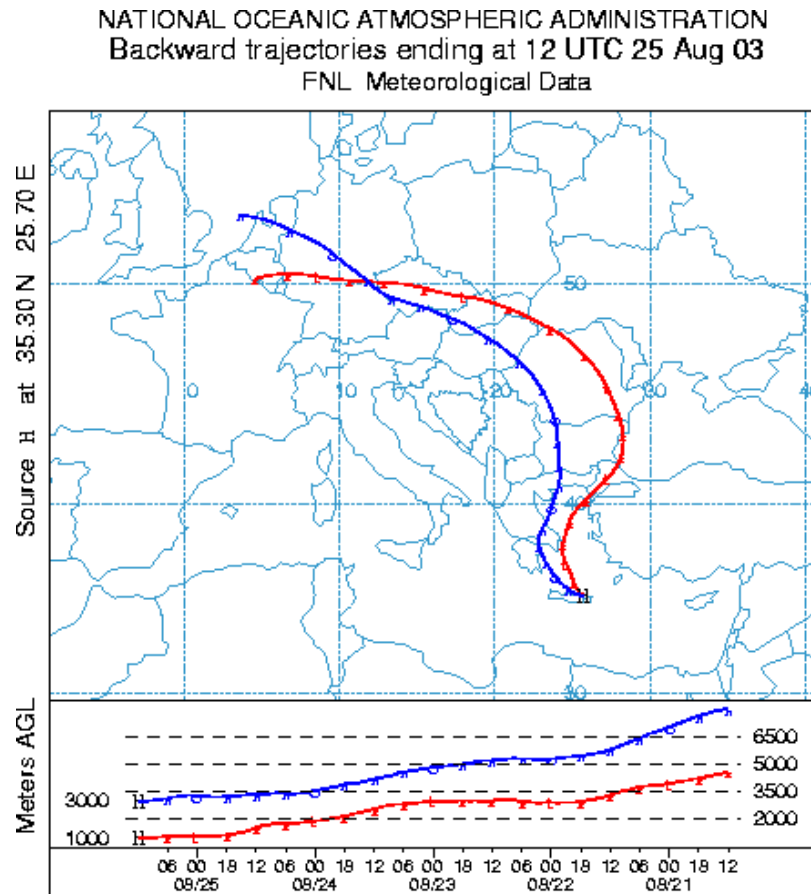
Τα αιωρούμενα σωματίδια ορυκτής σκόνης χαρακτηρίζονται από  $AOT > 0.2$  σε  $\lambda = 870nm$  και  $Angstrom < 0.5$  (μεγάλα σωματίδια).

Τα σωματίδια ρύπανσης χαρακτηρίζονται από  $AOT > 0.3$  σε  $\lambda = 500nm$  και  $Angstrom > 1.5$  (μικρά σωματίδια).

NATIONAL OCEANIC ATMOSPHERIC ADMINISTRATION  
Backward trajectories ending at 12 UTC 01 Sep 03  
FNL Meteorological Data



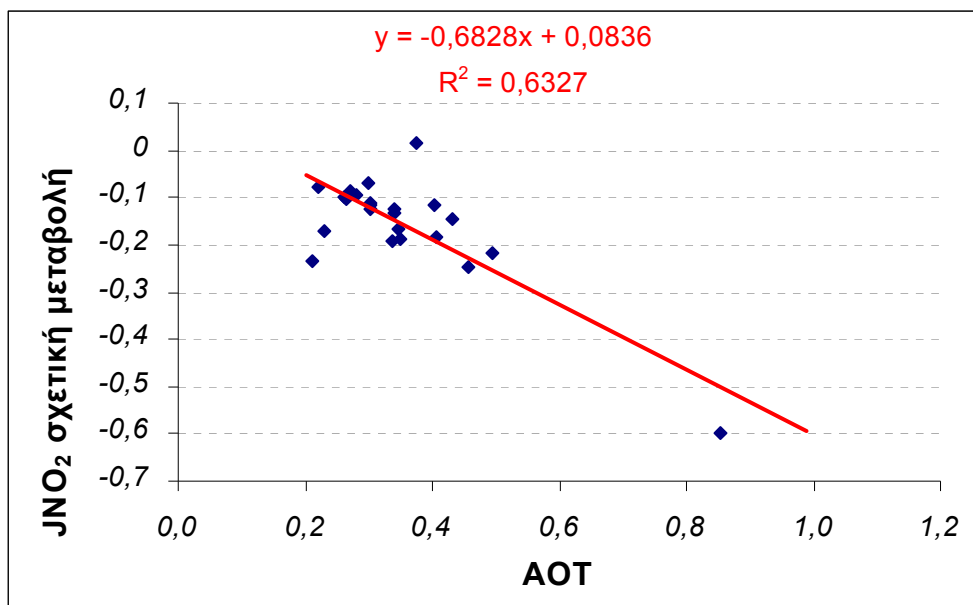
**Εικόνα 5.23:** Περιστατικό επεισοδίου ορυκτής σκόνης (Dust) από την Αφρική την 1 Σεπτεμβρίου 2003  
 $AOT_{870nm} = 0.34$      $angstrom(870-440) = 0.31$



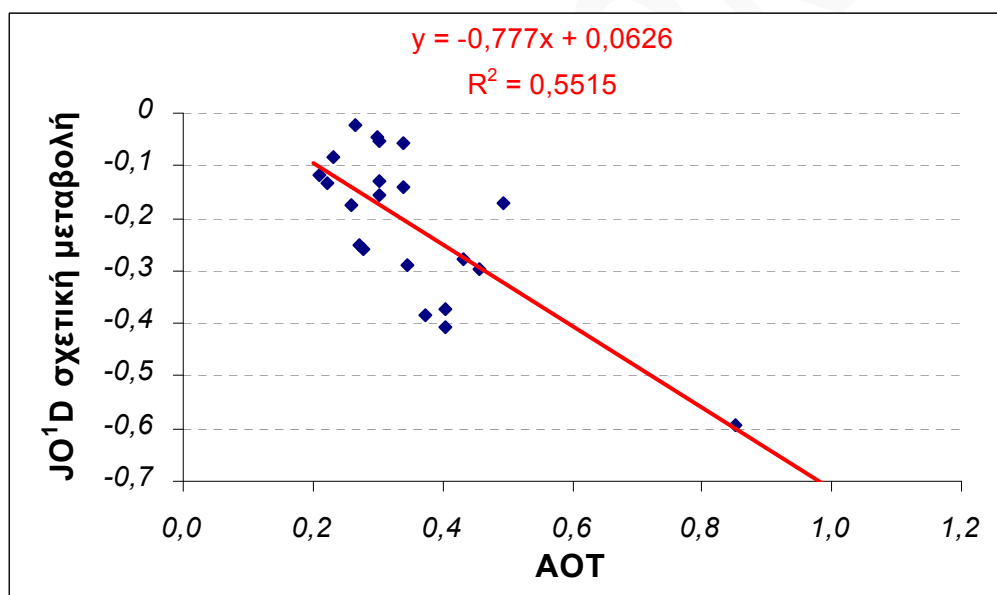
**Εικόνα 5.23:** Περιστατικό ρύπανσης (Pollution) από Βαλκάνια και Δυτική Ευρώπη την 25 Αυγούστου 2003  
 $AOT_{550nm} = 0.32$  ,  $angstrom = 2.04$

### 5.5.1 Επεισόδια ορυκτής σκόνης:

☞ Αδρά σωματίδια (Dust ή Sea salt) :  $\lambda = 870nm$   $AOT > 0.2$



Εικόνα 5.24: Σχετική μεταβολή του  $JNO_2$  συναρτήσει του οπτικού πάχους των σωματιδίων (Aerosol Optical Thickness - AOT,  $\lambda=870nm$  (clear sky-AERONET))



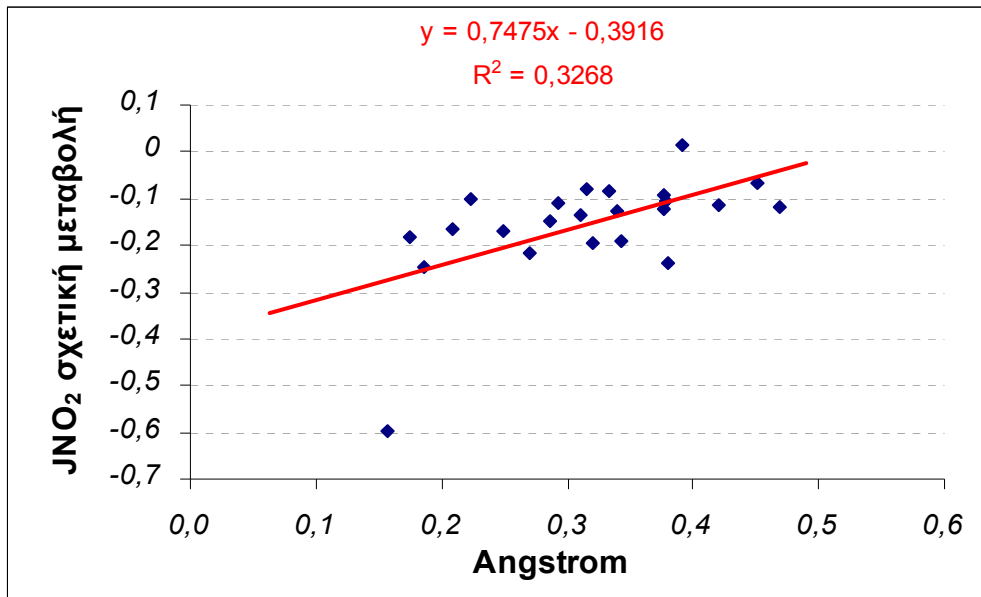
Εικόνα 5.25: Σχετική μεταβολή του  $JO^1D$  συναρτήσει του οπτικού πάχους των σωματιδίων (AOT,  $\lambda=870nm$  - clear sky-AERONET)

Με την αύξηση του AOT παρατηρούμε μείωση των  $J$ 's.

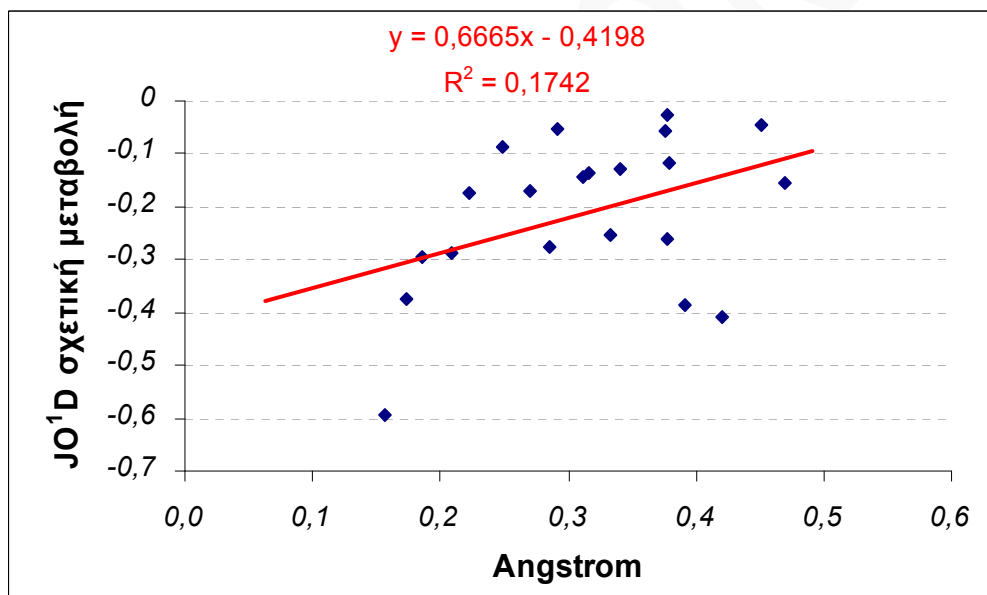
Οι περιπτώσεις όπου  $AOT > 0.2$  οφείλονται στη μεταφερόμενη ορυκτή σκόνη ή στη παρουσία αδρών (coarse) σωματιδίων. Παρουσία μεγάλου φορτίου σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μειώνει την ακτινική ροή άρα και τα  $J$ 's.

☞ **Αδρά σωματίδια (Dust ή Sea salt) :  $\lambda= 870nm$   $\alpha < 0.5$**





**Εικόνα 5.26:** Σχετική μεταβολή του  $JNO_2$  συναρτήσει του συντελεστή angstrom ( $\alpha < 0,5$   $\lambda=870nm$  - clear sky-AERONET)



**Εικόνα 5.27:** Σχετική μεταβολή του  $JO^1D$  συναρτήσει του συντελεστή angstrom ( $\alpha < 0,5$   $\lambda=870nm$  - clear sky-AERONET)

Από τις εικόνες 5.26, 5.27 παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται ο συντελεστής angstrom τόσο μειώνονται και τα J's.

Συσχετίζοντας τις εικόνες 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 επιβεβαιώνεται ότι η ύπαρξη αδρών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, η οποία εκφράζεται από τις υψηλές τιμές AOT και τις μειωμένες τιμές του «α» έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των J's.

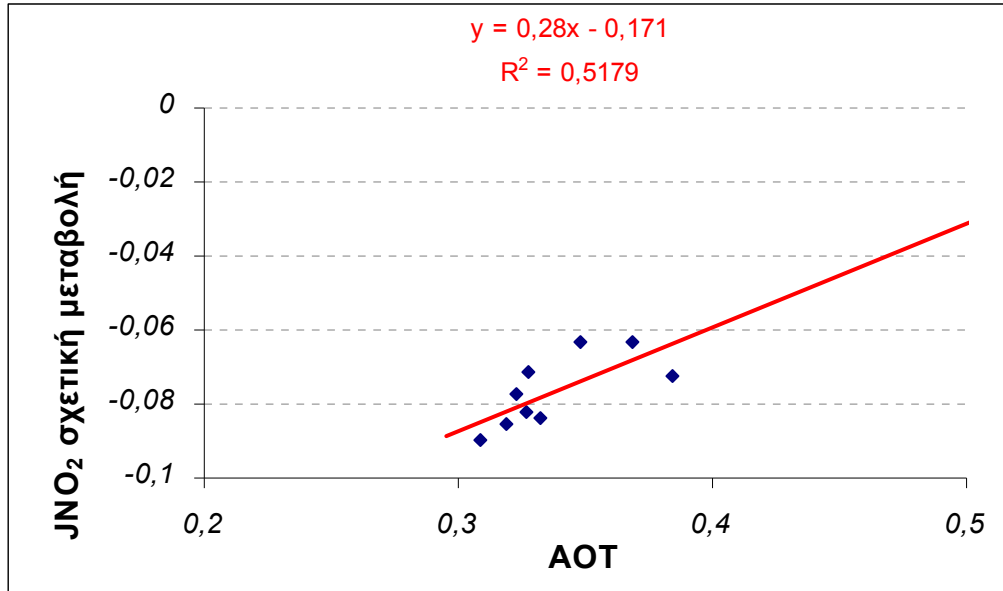
### 5.5.2 Περιπτώσεις ρύπανσης

Για να μελετήσουμε τις περιπτώσεις ρύπανσης και της επίδρασής τους στις σταθερές φωτοδιάσπασης ξεχωρίσαμε τις περιπτώσεις με οπτικό πάχος στα 500nm μεγαλύτερο του 0,3 και με συντελεστή Angstrom μεγαλύτερο του 1,5, χαρακτηριστικών ψιλών σωματιδίων ρύπανσης.

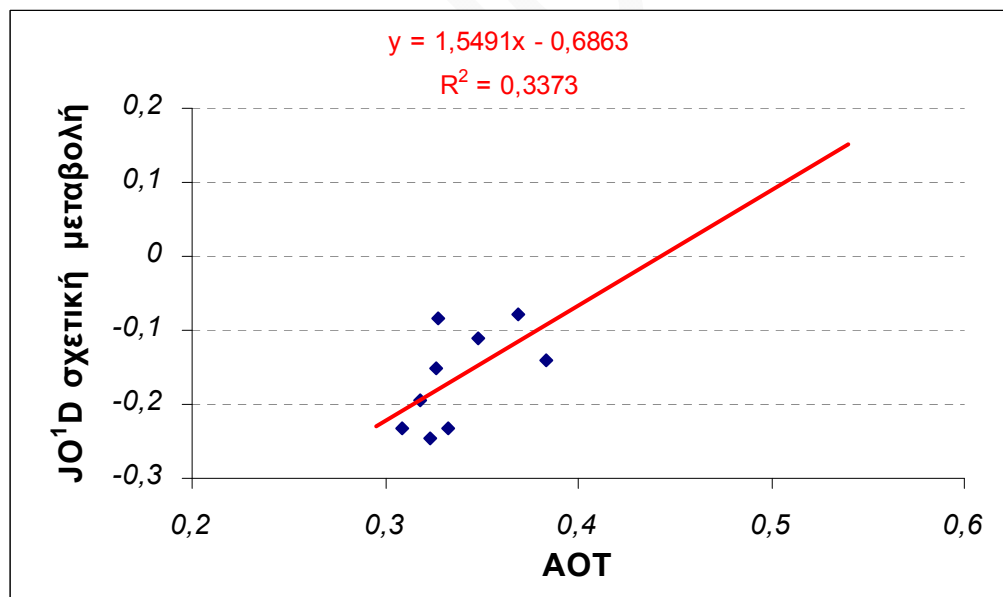


Η επεξεργασία των δεδομένων J's με τον τρόπο που αναφέρθηκε στην αρχή της παραγράφου 5.4 οδήγησε στα διαγράμματα που φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.

☞ **Ψιλά σωματίδια (Pollution):  $\lambda = 500\text{nm}$  AOT > 0.3**



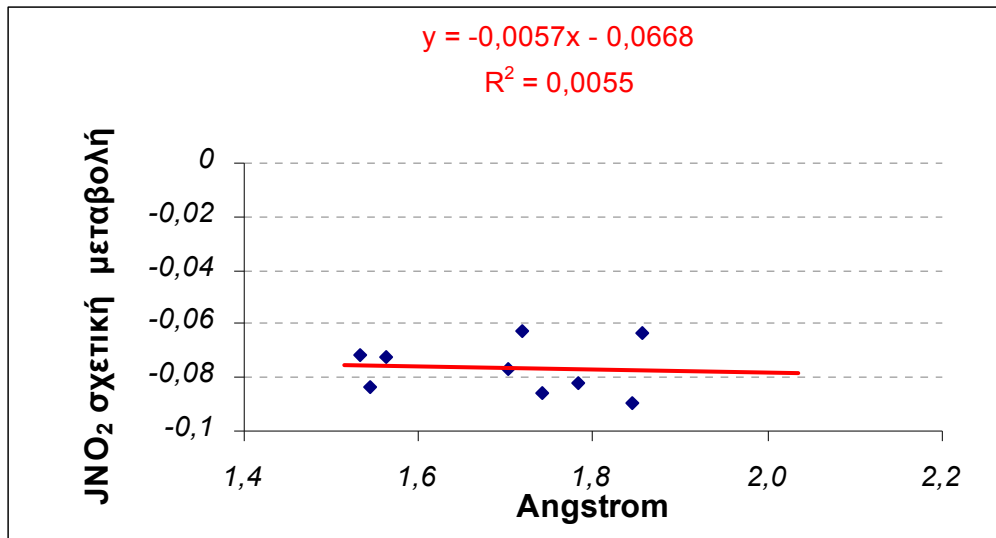
**Εικόνα 5.28:** Σχετική μεταβολή του  $JNO_2$  συναρτήσει του οπτικού πάχους. (AOT  $\lambda=500\text{nm}$  - clear sky-AERONET)



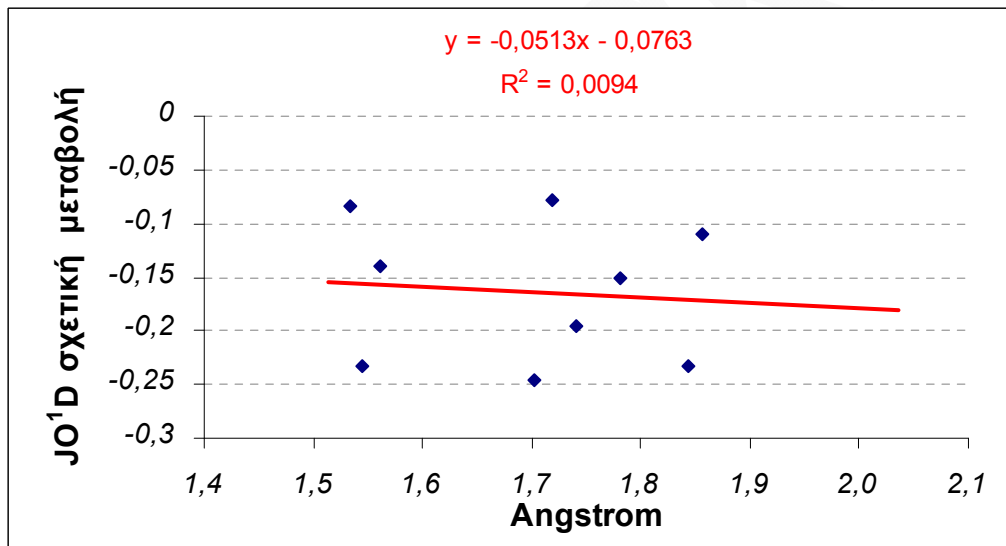
**Εικόνα 5.29:** Σχετική μεταβολή του  $JO^1D$  συναρτήσει του οπτικού πάχους. (AOT  $\lambda=500\text{nm}$  - clear sky-AERONET)

Από τις εικόνες 5.28 και 5.29 διαφαίνεται μικρή συσχέτιση μεταξύ της σχετικής μεταβολής των J's και του οπτικού πάχους. Αυξανόμενου του AOT μειώνεται η σχετική μεταβολή των J's πιθανόν γιατί η εξασθένηση της ακτινοβολίας λόγω απορρόφησης να αντισταθμίζεται από την πολλαπλή σκέδαση στα ψιλά σωματίδια της ρύπανσης.

☞ **Ψιλά σωματίδια (Pollution) :  $\lambda = 500\text{nm}$   $\alpha > 1,5$**



Εικόνα 5.30: Σχετική μεταβολή του  $JNO_2$  συναρτήσει της παραμέτρου Angstrom ( $a > 1,5$  fine particles - pollution)



Εικόνα 5.31: Σχετική μεταβολή του  $JO^1D$  συναρτήσει της παραμέτρου Angstrom ( $a > 1,5$  fine particles - pollution)

Η περαιτέρω μελέτη των δεδομένων με χρήση της παραμέτρου Angstrom (εικόνες 5.30, 5.31) δεν δείχνει καμία γραμμική συσχέτιση. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των σωματιδίων, στο διαφορετικό μέγεθος και στις διαφορετικές πηγές προέλευσής τους.

Κάτω από τέτοιες συνθήκες θα υπάρχει πέραν του ενός χαρακτηριστικό μήκος κύματος για την εξασθένηση της ακτινοβολίας.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Μελέτη σταθερών φωτοδιάσπασης  $JO^1D$ ,  $JNO^2$  στο σταθμό του ΕΠΕΧΗΔΙ στη Φινοκαλιά Λασιθίου από 2001 – 2004 έδειξε ότι:

- ❖ Υπάρχει σημαντική ημερήσια διακύμανση, οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν κοντά στο ηλιακό μέγιστο (μεσημέρι) όπως επίσης υπάρχει και σημαντική διακύμανση λόγω εποχής (άνοιξη, καλοκαίρι, φθινόπωρο, χειμώνας).
- ❖ Υπάρχει επηρεασμός από τα σύννεφα, παρουσία νεφών μειώνει την ταχύτητα φωτοδιάσπασης. Τα δεδομένα αυτά δεν αναλύθηκαν αλλά αναλύθηκαν δεδομένα απουσία νεφών. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα , οπτικού πάχους σωματιδίων (AOT) και παραμέτρου Angstrom ( $\alpha$ ) από το AERONET (σταθμός FORTH) στις Γούβες Ηρακλείου και αποδείχτηκε ότι οι σταθερές φωτοδιάσπασης μειώνονται σημαντικά (30% το  $JNO_2$  και 40% το  $JO^1D$ ) λόγω της σκόνης στην ατμόσφαιρα, σκόνη η οποία προέρχεται από τη Σαχάρα.
- ❖ Η επίδραση των μεταβολών των σταθερών φωτοδιάσπασης στο όζον της τροπόσφαιρας απαιτεί χρήση χημικών μοντέλων και είναι πέρα από το θέμα της παρούσας εργασίας.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

### Η ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΓΗΣ

#### Π1.1 Προέλευση και Σύνθεση

**Η** πρωταρχική ατμόσφαιρα της Γης πρέπει να πρωτοεμφανίστηκε, κατά πάσα πιθανότητα, λίγο αργότερα από τη δημιουργία της Γης, όταν άρχισε να δημιουργείται σαν λεπτή μορφή κρούστας ο στερεός φλοιός της, δηλαδή πριν από 4 έως 6 δισεκατομμύρια χρόνια, η δε σύσταση της ήταν πολύ διαφορετική από τη σημερινή.

Κατά την περίοδο αυτή άρχισαν να εκλύονται από το διάπυρο μίγμα, κύριο συστατικό της Γης, αέρια, όπως  $\text{CO}_2$  και  $\text{N}_2$ , και υδρατμοί που υπήρχαν διαλυμένοι σε αυτό (παρόμοια σύσταση έχουν σήμερα τα αέρια που προέρχονται από τις ηφαιστειακές εκρήξεις).

Στο αρχικό στάδιο της δημιουργίας της η Γη ήταν μια διάπυρη σφαιροειδής μάζα με επιφανειακή θερμοκρασία  $8000^\circ\text{C}$ , που περιβαλλόταν από μια πυκνή και θερμή μάζα αερίων. Τα αέρια αυτά ήταν το υδρογόνο, το ήλιο, όπως επίσης και ενώσεις του υδρογόνου, όπως το μεθάνιο και η αμμωνία. Λόγω της μεγάλης τους θερμοκρασίας και της μικρής μοριακής τους μάζας, τα αέρια αυτά διέφυγαν, σε μεγάλο ποσοστό, στο Διάστημα.

Καθώς η Γη ψυχόταν, σχηματίστηκε ένας στερεός φλοιός και τα αέρια που ήταν διαλυμένα στην πυρακτωμένη μάζα άρχισαν να εκλύονται από την επιφάνεια της. Έτσι σχηματίστηκε μια δεύτερη ατμόσφαιρα από αέρια που και σήμερα εκλύονται από τα ηφαιστεια, κυρίως υδρατμούς (περίπου 85%), διοξείδιο του άνθρακα (περίπου 10%) και άζωτο. Καθώς η Γη συνέχιζε να ψύχεται, σχηματίστηκαν σύννεφα και υπήρξαν ραγδαίες βροχοπτώσεις για χιλιάδες χρόνια, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ποταμών, λιμνών και θαλασσών. Το γεγονός αυτό ελάττωσε τη συγκέντρωση των υδρατμών στην ατμόσφαιρα, ενώ μεγάλο ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα μεταφέρθηκε στην επιφάνεια της Γης, παραμένοντας σε διάλυση στις υδάτινες μάζες, απ' όπου σε μεγάλο ποσοστό δεσμεύθηκε σε ανθρακικά ιζήματα. Έτσι, το χημικά αδρανές άζωτο έγινε το κυρίαρχο αέριο στην ατμόσφαιρα.

Όσον αφορά το οξυγόνο, αρχικά δημιουργήθηκε από τη φωτοδιάσπαση μορίων νερού από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία, η οποία στα αρχικά στάδια της δημιουργίας του ηλιακού συστήματος ήταν πολλές φορές μεγαλύτερη από τη σημερινή, ενώ το παραγόμενο υδρογόνο, λόγω του μικρού μοριακού του βάρους, ανήλθε στις ανώτερες περιοχές της ατμόσφαιρας και σε μεγάλο ποσοστό διέφυγε στο Διάστημα. Το οξυγόνο παρέμενε στην ατμόσφαιρα, αυξάνοντας συνεχώς τη συγκέντρωσή του, ώστε πριν από 2 έως 3 δισεκατομμύρια χρόνια αυτή να είναι επαρκής για την ανάπτυξη των πρώτων φυτικών μορφών οι οποίες, μέσω της φωτοσύνθεσης, αύξησαν τη συγκέντρωσή του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα σε επίπεδα ικανά να συντηρήσουν ανώτερες φυτικές μορφές, οι οποίες συνέτειναν στην περαιτέρω αύξηση του οξυγόνου.

Τα ευγενή αέρια που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα είναι προϊόντα ραδιενεργών διασπάσεων, ενώ τα υπόλοιπα αέρια προέρχονται από ηφαιστειακές εκκλύσεις, βιολογικές διεργασίες και φωτοχημικές αντιδράσεις.

Η ατμόσφαιρα απέκτησε τη σημερινή της χημική σύσταση πριν από δύο περίπου δισεκατομμύρια χρόνια. Κατά την τελευταία αυτή περίοδο η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας πρέπει να έχει παρουσιάσει ασήμαντες μόνο μεταβολές.

Η σημερινή ατμόσφαιρα πιστεύεται ότι είναι το αποτέλεσμα της έκλυσης αερίων από το εσωτερικό της γης μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Στα 100 μέρη μάζας, η σημερινή ατμόσφαιρα περιέχει περί τα 78 μέρη άζωτο και 21 μέρη οξυγόνο. Σε σύγκριση, τα αέρια που εκλύονται από ηφαίστεια είναι περί τα 85% υδρατμοί, 10% διοξείδιο του άνθρακα και το υπόλοιπο άζωτο και διάφορες ενώσεις του θείου. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ελεύθερο οξυγόνο δεν υπάρχει στα ηφαιστειογενή αέρια.

Για να καταλάβουμε πως η σημερινή ατμόσφαιρα έχει πιθανώς προέλθει από τα παραπάνω ηφαιστειογενή αέρια είναι αναγκαίο να δούμε την ατμόσφαιρα όχι μεμονωμένα, αλλά σαν μέρος ενός συστήματος που περιλαμβάνει την υδρόσφαιρα (τη συνολική ποσότητα νερού πάνω στη γη), τη βιόσφαιρα (όλα τα φυτά και τα ζώα) και τη λιθόσφαιρα (το στερεό φλοιό της γης).

Η συνολική μάζα του αεριώδους υλικού που περιέχεται στο παραπάνω σύστημα είναι της τάξεως 0.025% της μάζας της γης.

Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η μάζα της ατμόσφαιρας είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη μάζα των άλλων “σφαιρών” του συστήματος (π.χ. είναι περίπου το 1/300 της μάζας της υδρόσφαιρας). (Παράρτημα 1: Κατανομή ατμοσφαιρικής μάζας)

## **Π1.2 Η σύσταση της Ατμόσφαιρας ως συνάρτηση του ύψους**

Η αναλογία των διαφόρων αερίων συστατικών της ατμόσφαιρας στα διάφορα ύψη καθορίζεται από δύο ανταγωνιστικές φυσικές διεργασίες:

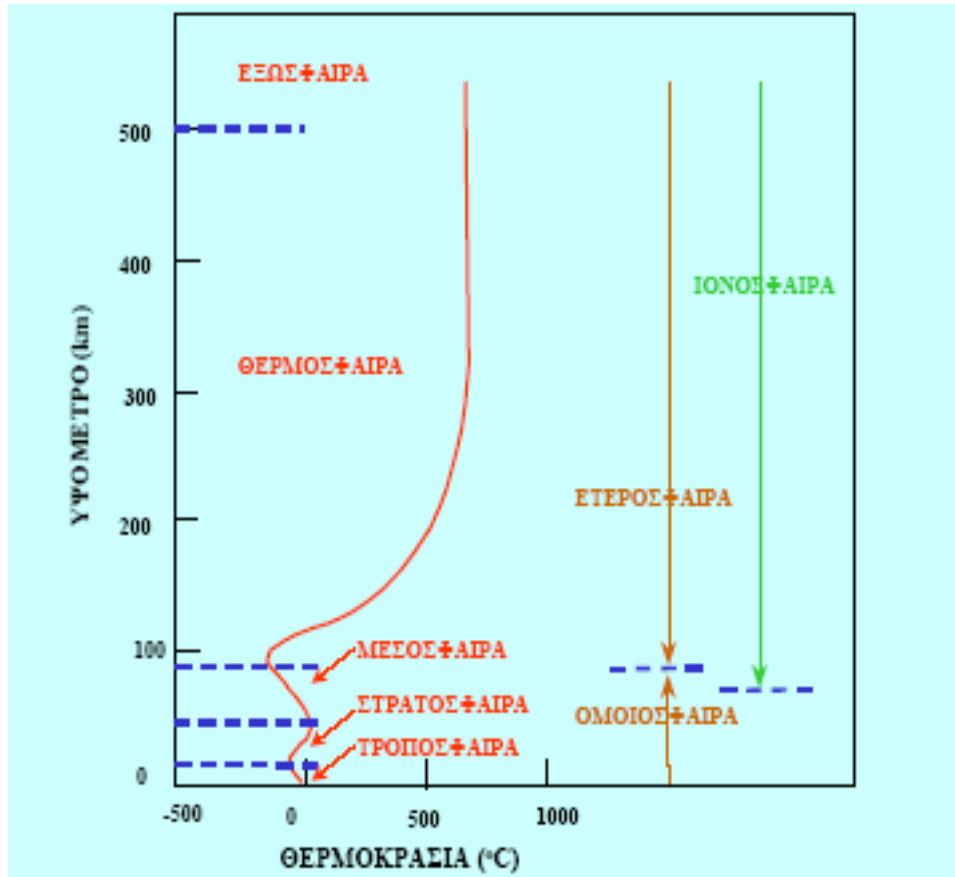
- Τη μοριακή διάχυση
- Τη μίξη αερίων μαζών.

Η μοριακή διάχυση τείνει να δημιουργήσει ένα μίγμα αέρα, το μέσο μοριακό βάρος του οποίου να ελαττώνεται με το ύψος. Η πυκνότητα κάθε αερίου συστατικού μειώνεται εκθετικά ενώ η κλίμακα ύψους  $H$  είναι διαφορετική για κάθε αέριο. (εξίσωση 1.3 παραρτήματος 1)

Η πυκνότητα των ελαφρότερων αερίων μειώνεται, για το ίδιο ύψος, πιο αργά απ' ότι για τα βαρύτερα συστατικά της ατμόσφαιρας, η κλίμακα ύψους είναι αντιστρόφως ανάλογη του μοριακού βάρους.

Αντίθετα με τη μοριακή διάχυση, η μίξη λόγω μακροσκοπικών κινήσεων αερίων μαζών δεν κάνει διάκριση στο μοριακό βάρος των αερίων. Γι' αυτό, στο χώρο όπου η μίξη επικρατεί, η σύσταση της ατμόσφαιρας παραμένει ανεξάρτητη του ύψους.

Η αποτελεσματικότητα της διάχυσης εξαρτάται από την μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων. Η μεταβολή της μέσης ελεύθερης διαδρομής με το ύψος, παίζει σημαντικό ρόλο στην κατακόρυφη κατανομή των συστατικών της ατμόσφαιρας. Στην κατώτερη ατμόσφαιρα, η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι τόσο μικρή, ώστε ο χρόνος που χρειάζεται για τον κατακόρυφο διαχωρισμό των βαρειών από τα ελαφρά συστατικά, μέσω μοριακής διάχυσης, είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος, του χρόνου που χρειάζεται για την ομογενοποίηση των αερίων μέσω μίξης. Γύρω στα 100 km, οι δύο ανταγωνιστικές διεργασίες είναι συγκρίσιμες σε αποτελεσματικότητα. Πάνω από τα 100 km η κατακόρυφη κατανομή των συστατικών καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τη μοριακή διάχυση.



Εικόνα 1.1: Στρώματα της ατμόσφαιρας (N. Μαμάσης et.al Ε.Μ.Π-2002)

Η περιοχή κάτω των 100 km, όπου επικρατεί μίξη μέσω τυρβωδών κινήσεων και δημιουργείται ένα ομογενές σε σύσταση μίγμα αερίων, ονομάζεται **ομοιόσφαιρα**.

Η περιοχή πάνω από τα 100 km, ονομάζεται **ετερόσφαιρα**.

Η επιφάνεια διαχωρισμού ονομάζεται **τυρβόπαυση**.

Η σύσταση της κατώτερης ετερόσφαιρας επηρεάζεται κατά πολύ από την φωτοδιάσπαση του μοριακού οξυγόνου σε ατομικό. Πάνω από τα 120 km το περισσότερο από το οξυγόνο είναι σε ατομική μορφή. Σε ακόμη ψηλότερα επίπεδα, η επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε ελαφρά στοιχεία αυξάνει σε βάρος των βαρύτερων στοιχείων. Γύρω στα 500 km η ατμόσφαιρα περιέχει κυρίως ατομικό οξυγόνο με λίγα ίχνη αζώτου. Πάνω από 1000 km, τα συστατικά που επικρατούν είναι ήλιο και υδρογόνο.

Η δομή της ετερόσφαιρας εξαρτάται κατά πολύ από τη θερμοκρασία η οποία μεταβάλλεται ανάλογα με την δραστηριότητα του ήλιου.

Πάνω από τα 300 km η πίεση και η πυκνότητα, σε κάποιο ύψος, μπορεί να μεταβληθούν ακόμα και κατά μία τάξη μεγέθους, λόγω μεταβολών της ηλιακής δραστηριότητας.

Πίνακας Π1.1: Σύσταση της γήινης ατμόσφαιρας κάτω των 100 km

Στοιχεία			Ενώσεις		
Αέριο	Σύμβολο	Ποσοστό όγκου (%)	Αέριο	Σύμβολο	Ποσοστό όγκου (%)
Άζωτο	N <sub>2</sub>	78.08	Υδρατμοί	H <sub>2</sub> O	0-4

Οξυγόνο	O <sub>2</sub>	20.95	Διοξείδιο άνθρακα	CO <sub>2</sub>	35*10 <sup>-3</sup>
Όζον	O <sub>3</sub>	4*10 <sup>-6</sup>	Μεθάνιο	CH <sub>4</sub>	17*10 <sup>-5</sup>
Αργό	Ar	93*10 <sup>-2</sup>	Οξείδιο Αζώτου	N <sub>2</sub> O	3*10 <sup>-5</sup>
Νέο	Ne	18*10 <sup>-4</sup>	Ατμοσφαιρικά αιωρήματα		1*10 <sup>-6</sup>
Ήλιο	He	5*10 <sup>-4</sup>	Χλωροφθοράνθρακες	CFCs	1*10 <sup>-8</sup>
Υδρογόνο	H <sub>2</sub>	5*10 <sup>-5</sup>			
Ξένο	Xe	9*10 <sup>-6</sup>			
Κρυπτό	Kr	11*10 <sup>-4</sup>			

### Π1.3 Διαστρωματώσεις της ατμόσφαιρας με βάση την κατανομή της θερμοκρασίας με το ύψος.

Η κατακόρυφη μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος επιτρέπει τον διαχωρισμό της ατμόσφαιρας σε πέντε χαρακτηριστικά στρώματα:

i. **Η τροπόσφαιρα:** Είναι το χαμηλότερο ατμοσφαιρικό στρώμα που αρχίζει από την επιφάνεια της γης, η οποία ενεργεί σαν πηγή θερμότητας μέσω απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και εκπομπής ακτινοβολίας IR. Η θερμοκρασία ελαττώνεται όσο απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια της Γης μέχρι μια ζώνη που δεν είναι συνεχής και ονομάζεται *τροπόπαυση*. Το ύψος στο οποίο βρίσκεται η «ζώνη» μεταβάλλεται από 7 km, στους γεωγραφικούς πόλους, σε ≤16 km, στον ισημερινό.

Η μεσημβρινή κατανομή της θερμοκρασίας της τροπόπαυσης είναι τέτοια που η ελάχιστη θερμοκρασία είναι στον ισημερινό και η μέγιστη στις πολικές περιοχές.

Μεταβολές, ±5 km, στο ύψος της τροπόπαυσης οφείλονται σε μεταβολές στην τροπόσφαιρα λόγω χαμηλών και υψηλών συστημάτων πίεσης.

Η τροπόσφαιρα χαρακτηρίζεται από αρνητικές κλίσεις θερμοκρασίας με το ύψος (μεταξύ 6 και 10 km) που οδηγούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 190 K (στον ισημερινό) και 220 K (στους πόλους) στην τροπόπαυση.

❖ Βασικά χαρακτηριστικά της τροπόσφαιρας:

- ↖ Πτώση της θερμοκρασίας με το ύψος (6,5°C/Km)
- ↖ Κατακόρυφες κινήσεις του αέρα
- ↖ Σημαντική περιεκτικότητα σε υδρατμούς
- ↖ Έντονα μετεωρολογικά φαινόμενα (καταιγίδες, κυκλώνες,...)
- ↖ Παρουσία νεφών
- ↖ Αύξηση της ταχύτητας του ανέμου με το ύψος λόγω της σταδιακά μειούμενης επίδρασης της τριβής της επιφάνειας.
- ↖ Υψηλή περιεκτικότητα σε χημικές ενώσεις που είναι είτε φυσικά συστατικά της ατμόσφαιρας είτε προϊόντα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

ii. **Η στρατόσφαιρα:** Βρίσκεται πάνω από την τροπόπαυση, είναι ένα ατμοσφαιρικό στρώμα αυξανόμενης θερμοκρασίας μέχρι ένα μέγιστο, περί τους 270 K, γύρω στα 50 km όπου βρίσκεται η ζώνη της *στρατόπαυσης*.

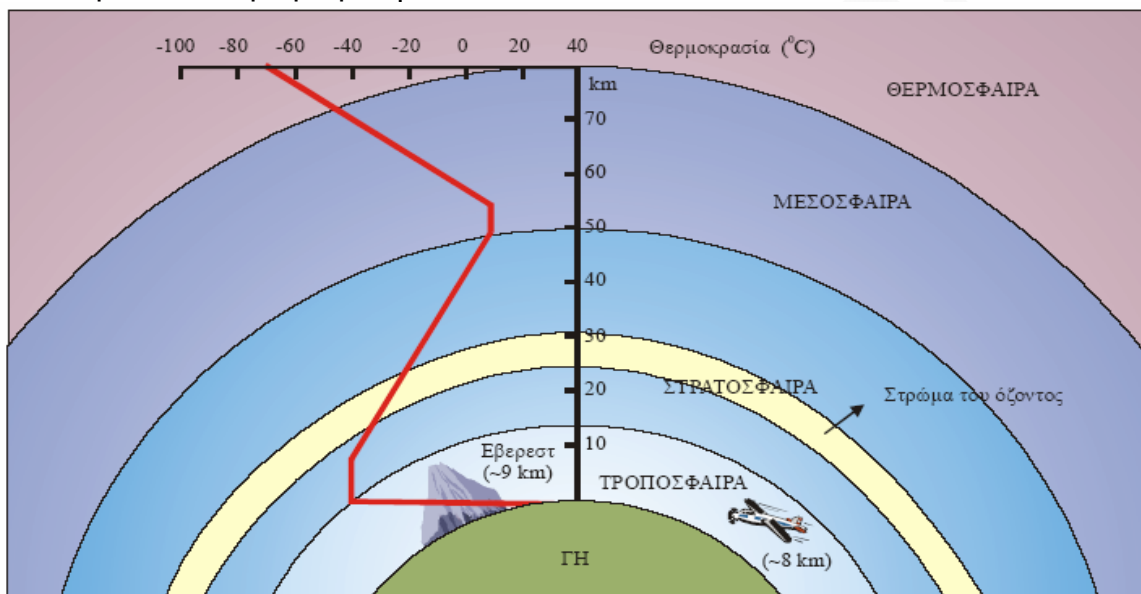
Μέχρι το 1900, όταν παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας με το ύψος κύρια λόγω δέσμησης της ηλιακής ακτινοβολίας από το O<sub>3</sub>, πίστευαν ότι η στρατόσφαιρα ήταν μια "ήσυχη" διαστρωματωμένη ατμοσφαιρική περιοχή της οποίας η σχετική σύσταση καθοριζόταν από τη μοριακή διάχυση. Σήμερα ξέρουμε ότι η

περιοχή αυτή παρουσιάζει έντονη τυρβώδη (turbulent) μίξη ώστε τα κύρια συστατικά να βρίσκονται στην ίδια αναλογία όπως και στην τροπόσφαιρα.

Η γενική κυκλοφορία στην στρατόσφαιρα δεν είναι ακόμη πλήρως γνωστή. Το ύψος της στρατόπαυσης ( $50 \pm 5 \text{ km}$ ) και η αντίστοιχη θερμοκρασία ( $270 \pm 20 \text{ K}$ ) μεταβάλλονται εποχικά λόγω εποχικών μεταβολών στην ανώτερη ατμόσφαιρα.

Η μετάβαση από την τροπόπαυση στην στρατόσφαιρα χαρακτηρίζεται από απότομες μεταβολές στις συγκεντρώσεις δευτερευόντων συστατικών, όπως των υδρατμών, που ελαττώνονται απότομα, ενώ, αντίθετα, η συγκέντρωση του όζοντος αυξάνει κατά μία τάξη μεγέθους μέσα στα πρώτα λίγα χιλιόμετρα πάνω απ' την τροπόπαυση.

Αυτές οι σχετικά απότομες μεταβολές της συγκέντρωσης πάνω από την τροπόπαυση δείχνουν ότι η κατακόρυφη μίξη μεταξύ του ξηρού, πλούσιου σε όζον, στρατοσφαιρικού αέρα και του σχετικά υγρού φτωχού σε όζον, τροποσφαιρικού αέρα είναι περιορισμένη.



**Εικόνα Π1.2:** Στρώματα της ατμόσφαιρας όπως προκύπτουν από την κατακόρυφη μεταβολή της θερμοκρασίας με το ύψος.

Οι «στάχτες» από πυρηνικές εκρήξεις και ηφαιστειογενείς «σκόνες» βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία στη στρατόσφαιρα παρά στην τροπόσφαιρα. Σε αντίθεση με την τροπόσφαιρα, μεγάλοι αριθμοί τέτοιων σωματιδίων παραμένουν στην στρατόσφαιρα για σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα (ίσως περισσότερο και από ένα χρόνο), μετά το συμβάν που τα δημιούργησε. Λόγω αυτών των εξαιρετικά μακρών χρόνων παραμονής, η στρατόσφαιρα συμπεριφέρεται σαν "πηγή" ορισμένων τύπων ατμοσφαιρικής μόλυνσης.

Βασικά χαρακτηριστικά της στρατόσφαιρας:

- ↗ Αύξηση της θερμοκρασίας με το ύψος
- ↗ Απουσία νεφών
- ↗ Χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρατμούς, αραιότερη ατμόσφαιρα μικρή αντίσταση αέρα.
- ↗ Υψηλή συγκέντρωση όζοντος
- ↗ Απουσία έντονων μετεωρολογικών φαινομένων. Αυτός είναι ένας λόγος που τα αεροπλάνα είναι προτιμότερο να πετούν στη στρατόσφαιρα (πάνω από σύννεφα και καταιγίδες).



- ii. **Η μεσόσφαιρα:** Είναι μια περιοχή μεταξύ της στρατόσφαιρας και της μεσόσφαιρας στην οποία η θερμοκρασία ελαττώνεται συνεχώς με το ύψος εμφανίζοντας ελάχιστο στο ύψος  $85 \pm 5 \text{ km}$ .

Λόγω των διεργασιών οξειδωσης και της απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) που οδηγεί στη διάσπαση πολυατομικών μορίων, η μεσόσφαιρα είναι φωτοχημικά πολύ πιο σύνθετη, σε σχέση με τις δύο άλλες κατώτερες περιοχές. Οι χημικές αντιδράσεις που λαβαίνουν χώρα στη μεσόσφαιρα έχουν σαν συνέπεια το σχηματισμό και τη συγκέντρωση δευτερευόντων αερίων, που παίζουν σημαντικό ρόλο στη θερμική ισορροπία και κατάσταση ιονισμού της περιοχής αυτής.

Σήμερα θεωρούμε ότι στις τρεις κατώτερες περιοχές της γήινης ατμόσφαιρας (τροπόσφαιρα, στρατόσφαιρα, μεσόσφαιρα), οι οποίες συνιστούν την **ομόσφαιρα**, το μέσο μοριακό βάρος της ατμόσφαιρας δεν διαφέρει σημαντικά. Διαφορές υπάρχουν στις πηγές και στους μηχανισμούς απωλειών ενεργείας στις τρεις αυτές περιοχές. Στην τροπόσφαιρα και στρατόσφαιρα περιλαμβάνονται τα 99.9% της ατμοσφαιρικής μάζας. Από το υπόλοιπο 0.1%, τα 99% περιέχονται στη **μεσόσφαιρα** και το υπόλοιπο στην **θερμόσφαιρα**.

- iii. **Η Θερμόσφαιρα:** Είναι η περιοχή πάνω από τη μεσόσφαιρα. Η συμπεριφορά της ατμόσφαιρας αλλάζει κατά δραματικό τρόπο. Η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος σε επίπεδα μέχρι 500 km. Οι μέγιστες θερμοκρασίες κυμαίνονται μεταξύ 500K και 2000K, ανάλογα με τη δραστηριότητα στον ήλιο. Η **θερμόσφαιρα** ορίζεται ως η ζώνη πάνω από την οποία η θερμοκρασία παραμένει σχεδόν σταθερή με το ύψος. Η κατακόρυφη σύσταση της θερμόσφαιρας καθορίζεται αποκλειστικά από την μοριακή διάχυση. Ο ρόλος της μίξης, λόγω μετακίνησης αερίων μαζών, είναι σχεδόν αμελητέος. Αξίζει να αναφερθεί ότι η γη είναι η μόνη από τους εσωτερικούς πλανήτες, που έχει ένα ενδιάμεσο μέγιστο στη θερμοκρασία (στη στρατόσφαιρα). Αντίθετα ο Άρης και η Αφροδίτη έχουν τροπόσφαιρα και μεσόσφαιρα που διαχωρίζονται από ένα ισόθερμο ατμοσφαιρικό στρώμα.

Στη θερμόσφαιρα υπάρχει μεγάλη μεταβολή στη σύνθεση της ατμόσφαιρας, σε σύγκριση με τα κατώτερα στρώματα.

Η φωτόλυση και η έλλειψη διαδικασιών ανάμιξης οδηγούν στην επικράτηση των ελαφρότερων ατμοσφαιρικών συστατικών. Στα ύψη αυτά το χημικό στοιχείο που επικρατεί είναι το υδρογόνο.

- iv. **Η εξώσφαιρα:** Είναι το τμήμα εκείνο της ατμόσφαιρας που βρίσκεται πέρα από τη θερμόσφαιρα και καταλήγει στο μεσοδιάστημα. Στο στρώμα αυτό η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται με το ύψος. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες των ανώτερων ατμοσφαιρικών επιπέδων είναι ενδεικτικές της μέσης κινητικής ενέργειας των σωματιδίων από τα οποία αποτελούνται. Συνεπώς, οι θερμοκρασίες αυτές δεν μπορούν να μετρηθούν με τη χρήση οργάνων αλλά υπολογίζονται έμμεσα. Το τμήμα της ατμόσφαιρας σε ύψος 70 km έως 1000 km αποτελείται από μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων και ιόντων. Τα φορτισμένα σωματάρια στην ατμόσφαιρα αντιπροσωπεύουν ένα πολύ μικρό μέρος της μάζας της, όμως παίζουν σημαντικό ρόλο σε πολλά ενδιαφέροντα γεωφυσικά φαινόμενα, όπως, ατμοσφαιρικές ηλεκτρικές εκκενώσεις (κεραυνοί), πολικό σέλας, διάδοση ραδιοκυμάτων, διαταραχές του γεωμαγνητικού πεδίου κλπ. (Παράρτημα 2)

#### Π1.4 Κατανομή της Ατμοσφαιρικής Μάζας

Η ατμόσφαιρα έχει μάζα και φυσικά έλκεται από το πεδίο βαρύτητας της γης. Η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, λόγω του βάρους της ατμόσφαιρας, ορί-

ζεται σαν ατμοσφαιρική πίεση. Η μέση ατμοσφαιρική πίεση είναι κατά προσέγγιση ίση:

$$M_A g_0 / 4\pi R^2 \quad (1.1)$$

Όπου

$M_A$  η ολική μάζα της ατμόσφαιρας ( $M_A = 5.14 \times 10^{18} \text{ kg}$ )  
 $g_0$  η μέση επιτάχυνση της βαρύτητας ( $g_0 = 9.81 \text{ ms}^{-2}$ )  
 $R = 6.37 \times 10^6 \text{ m}$  η μέση ακτίνα της γης.

Αντικαθιστώντας αυτές τις τιμές βρίσκουμε ότι η μέση ατμοσφαιρική πίεση στην επιφάνεια της γης είναι περίπου ίση με  $10^5 \text{ Pa}$  (=1000mb). Κάτω από τα 120 km, ο λογάριθμος της πίεσης ελαττώνεται σχεδόν γραμμικά με το ύψος, πράγμα που σημαίνει ότι ισχύει η εξίσωση

$$\log P(z) = \log P_0 - Bz, \quad (1.2)$$

Όπου:

$P(z)$  η πίεση σε ένα ύψος  $z$  πάνω από το επίπεδο της θάλασσας  
 $P_0$  πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας  
 $B$  σταθερά που αντιπροσωπεύει τη μέση κλίση της καμπύλης πίεσης.  
 Χρησιμοποιώντας τη σχέση  $\ln x = 2.3 \log x$ , η εξίσωση (1.2) γράφεται

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right) \quad (1.3)$$

Όπου:

$$H = 1/(2.3 B)$$

Από την (1.3) συμπεραίνει κανείς ότι η πίεση σε ύψος  $z = H$  μειώνεται στο  $1/e$  της τιμής της στην επιφάνεια της θάλασσας. Γι' αυτό η σταθερά «H» ονομάζεται κλίμακα ύψους (scale height) της ατμόσφαιρας.

Η πυκνότητα  $\rho(z)$  στο ύψος  $z$  μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά από την εξίσωση

$$\rho(z) = \rho_0 \exp(-z / H), \quad (1.4)$$

Όπου:

$\rho_0$  η πυκνότητα στην επιφάνεια της θάλασσας.

Η μισή μάζα της ατμόσφαιρας βρίσκεται σε ένα στρώμα γύρω από τη γη πάχους 5.5km, ενώ τα 99% της συνολικής ατμοσφαιρικής μάζας περιορίζονται σε ύψη μικρότερα των 30km.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

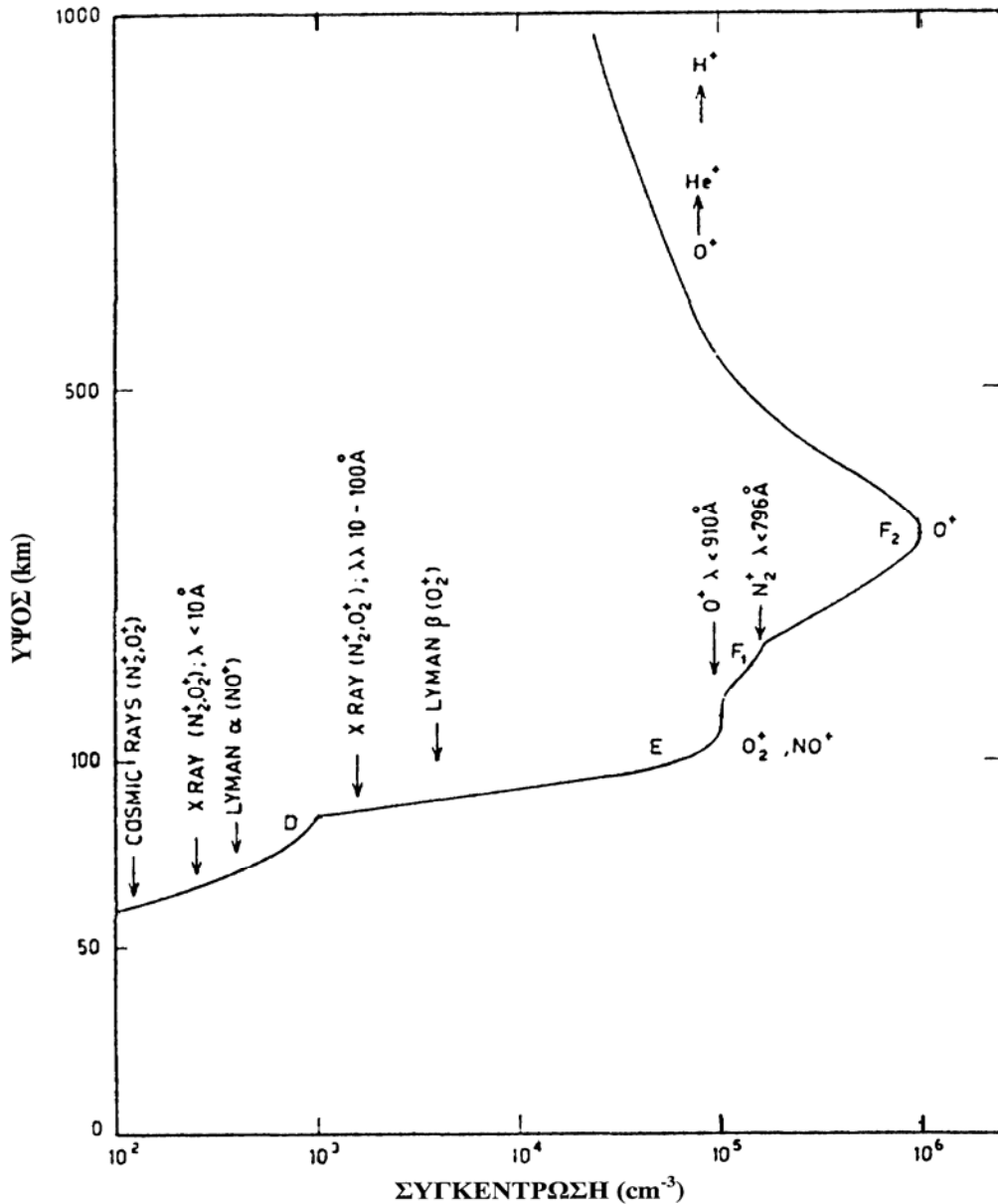
### ΙΟΝΤΑ

#### **Π2.1 Φορτισμένα Σωματίια στην Ατμόσφαιρα-Ιονόσφαιρα**

Η παραγωγή των φορτισμένων σωματίων οφείλεται σε διάφορες φυσικές διεργασίες. Οι ακτίνες Χ και η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι κύριες πηγές ιονισμού πάνω από τα 60 km. Άλλη πηγή ιονισμού είναι οι κοσμικές ακτίνες ηλιακής ή γαλαξιακής προέλευσης. Οι κοσμικές ακτίνες υψηλής ενέργειας είναι οι κυρίως υπεύθυνες για τον παρατηρούμενο ιονισμό στα κατώτερα ατμοσφαιρικά στρώματα.

Λόγω της γρήγορης αύξησης της μέσης ελεύθερης διαδρομής με το ύψος, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στην ανώτερη ατμόσφαιρα ζουν περισσότερο, επειδή οι κρούσεις με θετικά ιόντα είναι λιγότερο συχνές και η πιθανότητα επανασύνδεσης μικρότερη. Ως συνέπεια τούτου, τα περισσότερα από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της ατμόσφαιρας βρίσκονται σε ύψη πάνω από 60 km όπου υπάρχουν σε σημαντικούς αριθμούς ώστε να επηρεάζουν τη διάδοση ραδιοκυμάτων. Η περιοχή της ατμόσφαιρας ονομάζεται *ιονόσφαιρα* και αναφερόμαστε στο μέρος της ατμόσφαιρας μεταξύ 60 km και 400 km, που περιλαμβάνει τις περιοχές D, E, F<sub>1</sub> και F<sub>2</sub> όπως φαίνονται στην εικόνα 2.1. Πάνω από τα 400 km αναφερόμαστε στην ιονόσφαιρα κορυφής (topside).

Οι περιοχές, που φαίνονται στην εικόνα 2.1 αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων κατά την ημέρα, που αυξάνονται με το ύψος από  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  στην περιοχή D, σε  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ , στο μέγιστο της περιοχής E, και περί τα  $10^6 \text{ cm}^{-3}$ , στο μέγιστο της περιοχής F<sub>2</sub>. Πάνω από το μέγιστο F<sub>2</sub> η ανώτερη ιονόσφαιρα περιορίζεται από το διαπλανητικό μέσο.



**Εικόνα Π2.1:** Μέση πυκνότητα ηλεκτρονίων στην ατμόσφαιρα κατά την ημέρα και μέγιστο ηλιακής δραστηριότητας. Στο σχήμα σημειώνονται οι κύριες πηγές ιονισμού και τα κύρια ιόντα που προκύπτουν στα διάφορα στρώματα της ιονόσφαιρας. (D.Plummer, Montreal 2003)

Ο ιονισμός που προκαλείται από τις UV, τις ακτίνες X, και τις κοσμικές ακτίνες μεταβάλλεται με τον 11ετή κύκλο της ηλιακής ακτινοβολίας η συμπεριφορά του σχετίζεται στενά με τις μεταβολές του ηλιακού φάσματος. Ο ιονισμός της περιοχής D προκαλείται από την ισχυρότερης ενέργειας και κατά συνέπεια πιο διεισδυτική, ηλιακή ακτινοβολία και εξαρτάται πολύ από την ηλιακή δραστηριότητα. Η περιοχή E, μεταξύ 85 και 130 km, οφείλεται σε "μαλακές" ακτίνες X και υπεριώδη ακτινοβολία μακρού μήκους κύματος.

Το μέγιστο της περιοχής E παρατηρείται γύρω στα 100-110 km, όπου η συγκέντρωση ηλεκτρονίων φθάνει στα  $10^5 \text{ cm}^{-3}$ , ενώ πολυπληθέστερα ιόντα είναι το  $\text{NO}^+$  και  $\text{O}_2^+$ . Στις περιοχές D, E και F<sub>1</sub> η συγκέντρωση ηλεκτρονίων παίρνει μέγιστες τιμές το τοπικό μεσημέρι.

Τη νύχτα τα ηλεκτρόνια σχεδόν εκλείπουν από την περιοχή D ενώ στις πε-

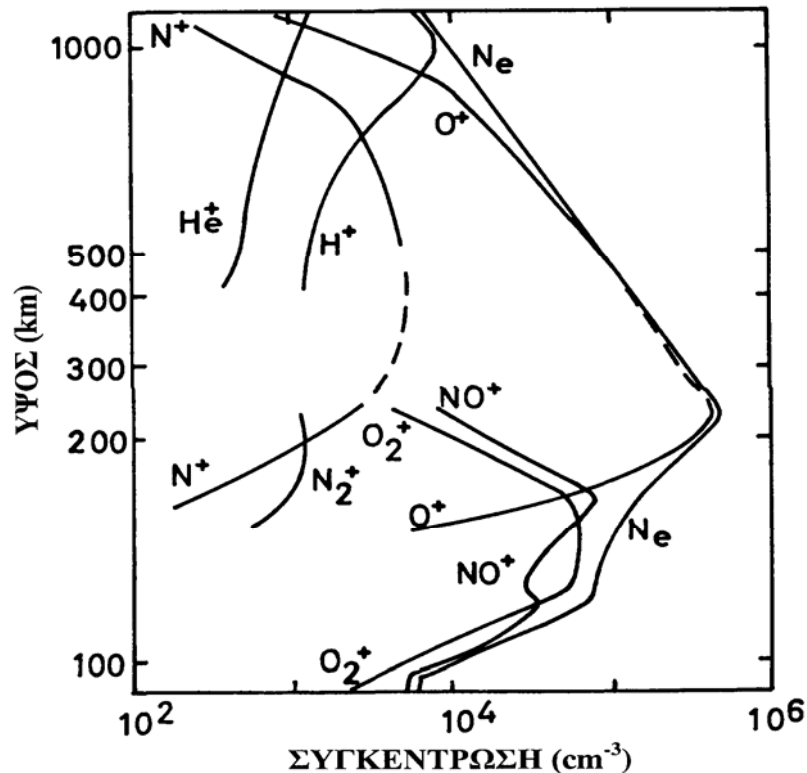
ριοχές E και F1 μειώνονται σημαντικά ( $\sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ). Η συμπεριφορά της περιοχής F<sub>2</sub> είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από το γεωμαγνητικό πλάτος. Η κατακόρυφη κατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονίων στην περιοχή και πάνω απ' αυτή δεν είναι αποτέλεσμα ισορροπίας μεταξύ ιονισμού και ανασύνδεσης αλλά κυρίως αποτέλεσμα της διάχυσης. Παρατηρήσεις από πυραύλους και δορυφόρους δείχνουν ότι το κυριότερο ιόν στην περιοχή F<sub>2</sub> είναι το O<sup>+</sup>. Στην ιονόσφαιρα κορυφής τα ιόντα που επικρατούν είναι He<sup>+</sup> και H<sup>+</sup>.

Στην εικόνα Π2.2 φαίνεται μια τυπική κατακόρυφη κατατομή της συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών ιόντων. Το είδος των ιόντων σχετίζεται άμεσα με το φωτοϊονισμό των κυρίων συστατικών N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και O της ατμόσφαιρας. Η τελική σύνθεση καθορίζεται από τους ρυθμούς παραγωγής φωτοϊόντων και από διάφορες φωτοχημικές αντιδράσεις μεταξύ των φωτοϊόντων και των ουδέτερων συστατικών της ατμόσφαιρας.

Στην ανώτερη ατμόσφαιρα άλλοι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παρατηρούμενη συγκέντρωση των ιόντων, είναι η διάχυση και η επίδραση του γεωμαγνητικού πεδίου.

Η θέση ενός φορτισμένου σωματίου στην ιονόσφαιρα εξαρτάται από τη δυναμική του ενέργεια, τη φυγόκεντρο δύναμη, την κινητική του ενέργεια, λόγω της θερμοκρασίας του, και από τις ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις που δρουν σ' αυτό. Το γεγονός ότι ο λόγος των φορτισμένων προς τα ουδέτερα σωματάρια αυξάνει με το ύψος, δείχνει τη σπουδαιότητα των ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων στην κατανομή των φορτισμένων σωματίων στην ανώτερη ιονόσφαιρα.

Οι κινήσεις των φορτισμένων σωματίων και η κατανομή του ιονισμού στην ιονόσφαιρα κορυφής καθορίζεται κυρίως από το γεωμαγνητικό πεδίο και τη δομή της μαγνητόσφαιρας.



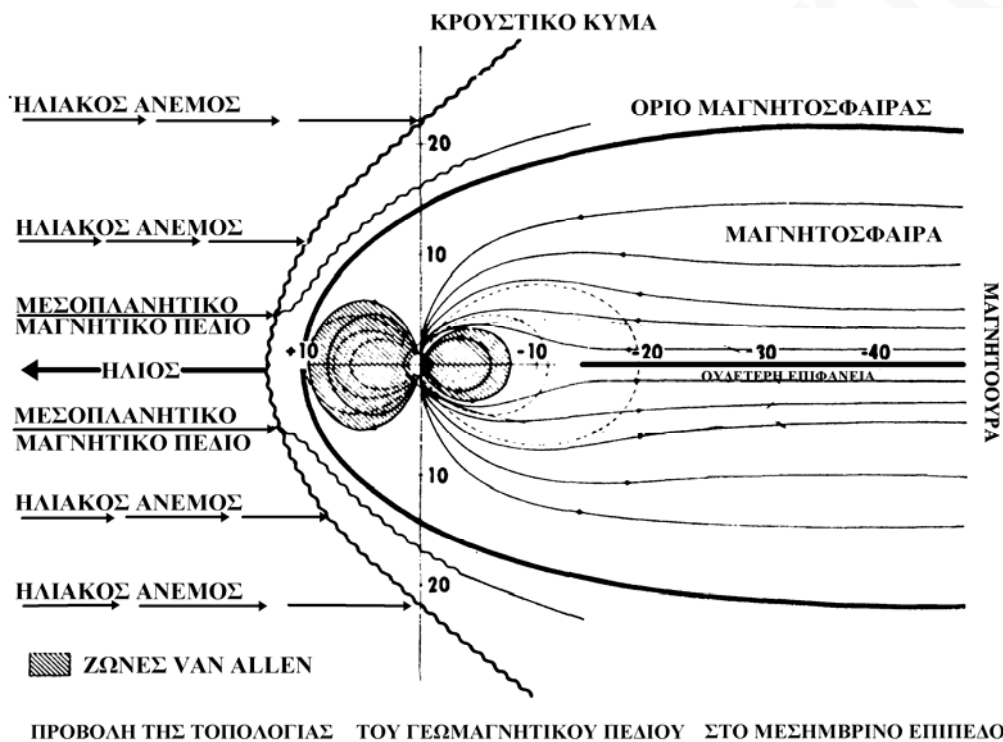
**Εικόνα Π2.2:** Κατακόρυφη κατατομή της συγκέντρωσης θετικών ιόντων στην ιονόσφαιρα κατά τη διάρκεια της ημέρας και μέγιστο ηλιακής δραστηριότητας. (D.Plummer, Montreal 2003)

Η εικόνα Π2.3 δείχνει σε σχηματική μορφή τη γήινη μαγνητόσφαιρα

Σε πρώτη προσέγγιση το μαγνητικό πεδίο της γης αντιστοιχεί στο πεδίο ενός μεγάλου μαγνητικού δίπολου (στην πραγματικότητα, η τοπολογία των γεωμαγνητικών γραμμών δεν έχει τη συμμετρία του πεδίου ενός δίπολου), που σχηματίζει γωνία  $11^\circ$  με το γεωγραφικό άξονα περιστροφής της γης.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.3 οι δυναμικές γραμμές του γεωμαγνητικού δίπολου παραμορφώνονται από την πίεση που ασκείται σ' αυτές από τον ηλιακό άνεμο. Ο ηλιακός άνεμος είναι η ροή πλάσματος που προέρχεται από τον ήλιο και ρέει με ταχύτητα της τάξης των  $500 \text{ km s}^{-1}$ . Στην ημερήσια πλευρά της γης οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου συμπιέζονται, από τον ηλιακό άνεμο, ενώ στη νυκτερινή πλευρά σύρονται προς τα πίσω και σχηματίζουν τη *μαγνητοουρά*.

Η μαγνητόσφαιρα της γης ενεργεί σαν εμπόδιο στον ηλιακό άνεμο και το όριό της, που ονομάζεται *μαγνητόπαυση*, διαχωρίζει τα σωματίια του ηλιακού ανέμου από τα φορτισμένα σωματίια της ανώτερης ιονόσφαιρας.



**Εικόνα Π2.3:** Απλοποιημένη, σχηματική κάθετη τομή της μαγνητόσφαιρας. Οι ενδεικνυόμενες αποστάσεις στους άξονες είναι σε γήινες ακτίνες. Οι διακεκομμένες καμπύλες αντιπροσωπεύουν δυναμικές γραμμές ενός αδιάταραχτου μαγνητικού δίπολου και δίδονται για σύγκριση μ' αυτές του πραγματικού γεωμαγνητικού πεδίου.

Η ακριβής μορφή της μαγνητόσφαιρας στο χώρο εξαρτάται από την ηλιακή δραστηριότητα. Κατά τη διάρκεια περιόδων έντονων ηλιακών διαταραχών, η πυκνότητα και η ταχύτητα των σωματίων του ηλιακού ανέμου, αυξάνει κατά δραματικό τρόπο. Όταν τα σωματίια αυτά φτάνουν στο γήινο περιβάλλον, προκαλούν τις λεγόμενες *γεωμαγνητικές καταιγίδες* που συνοδεύονται από μια ποικιλία γεωφυσικών φαινομένων, των οποίων η κατανόηση αποτελεί σήμερα το αντικείμενο ενεργού και πολυέξοδης έρευνας. Η συμπεριφορά του ιονισμού στην ιονόσφαιρα εξαρτάται από το γεωμαγνητικό πλάτος. Σε χαμηλά γεωμαγνητικά πλάτη έχουμε την *πλάσμοσφαιρα*, που αντιπροσωπεύει μια "ήσυχη" ιονοσφαιρική περιοχή, σχετικά υψηλής ιοντικής πυκνότητας ( $10^3$ - $10^4$  ιόντα/cm<sup>3</sup>), που περιέχεται μέσα στις

“κλειστές” γεωμαγνητικές γραμμές και συμπεριστρέφεται με τη γη. Η συμπεριφορά του πλάσματος στην περιοχή αυτή, είναι πολύ διαφορετική απ’ ότι στις περιοχές γύρω από τους πόλους, όπου βρίσκονται οι ανοιχτές μαγνητικές γραμμές.

Στις περιοχές των ανοιχτών μαγνητικών γραμμών τα ελαφρά ιόντα  $H^+$  και  $He^+$  επιταχύνονται, μέσω πολύπλοκων υδρομαγνητικών διεργασιών, κατά μήκος των γραμμών σε υπερηχητικές ταχύτητες ( $10 - 20 \text{ km s}^{-1}$ ), έτσι ώστε να έχουμε μια καθαρή απώλεια πλάσματος από τη γη.

Λόγω αυτής της ροής πλάσματος, που ονομάζεται *πολικός άνεμος*, οι συγκεντρώσεις των  $H^+$  και  $He^+$  στις πολικές περιοχές μειώνονται σημαντικά και το  $O^+$  (κύριο ιόν της περιοχής  $F_2$ ) παραμένει το κύριο συστατικό σε ύψη μέχρι 3000-5000 km. Αντίθετα στην πλάσμοσφαιρα τα ελαφρά ιόντα  $H^+$  και  $He^+$  είναι τα κύρια συστατικά της ιονόσφαιρας πάνω από τα 1000 km.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

### ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ - ΕΝΕΡΓΕΙΑ

#### Π3.1 Μέλαν σώμα

Είναι το υποθετικό σώμα το οποίο περιλαμβάνει ένα ικανό αριθμό μορίων που απορροφά και εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε όλα τα μέρη του φάσματος έτσι ώστε:

- ❖ Να απορροφάται το σύνολο της εισερχόμενης ακτινοβολίας
- ❖ Να εκπέμπεται η μέγιστη δυνατή ακτινοβολία σε όλα τα μήκη κύματος και σε όλες τις κατευθύνσεις.

Η ονομασία μέλαν σώμα, έχει δοθεί διότι στη συνηθισμένη θερμοκρασία τα σώματα αυτά είναι μαύρα (ή μελανά), επειδή ακριβώς απορροφούν όλα τα μήκη κύματος ακόμη και στην ορατή περιοχή. Η έννοια "μέλαν σώμα" διατυπώθηκε από τον Gustav Kirchhoff το 1896.

Αν η ακτινοβολία που εκπέμπει ή που απορροφά το σώμα είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος, έχουμε «γκρίζο σώμα»

Ένα μέλαν σώμα εκπέμπει ακτινοβολία, που είναι τόσο περισσότερη, 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.

#### Π3.1.2 Νόμοι μέλανος σώματος:

- **Νόμος Planck:** Η ένταση μονοχρωματικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μέλαν σώμα σε μήκος κύματος  $\lambda$  εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία του σώματος και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{b\lambda} = \frac{c_1}{[\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)]} \quad (3.1)$$

Όπου:

$$c_1 = 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2$$

$$c_2 = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ m K}$$

$\lambda$  μήκος κύματος σε m

$T$  η θερμοκρασία του σώματος σε K

Όταν ο Planck άρχισε να μελετάει το μέλαν σώμα, δέχθηκε ότι τα τοιχώματα του ήταν ηλεκτρομαγνητικοί (ερτζιανοί) ταλαντωτές και η ενέργεια του καθ' ενός μπορεί να πάρει τιμές μόνο ακέραια πολλαπλάσια της ποσότητας  $hf$ .

$$E = n \cdot h \cdot f \quad (3.2)$$

Όπου:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$f$  η συχνότητα του ταλαντωτή

$h$  σταθερά Planck ( $6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ ),

Με τον τρόπο αυτό η ενέργεια ενός ταλαντωτή είναι κβαντισμένη επειδή δεν μπορεί να πάρει συνεχείς τιμές. Ως συνέπεια αυτού, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία την οποία μπορεί να απορροφήσει ή να εκπέμπει ένα ταλαντευόμενο



άτομο ή μόριο, μπορεί να έχει μόνο διακριτές τιμές, τις οποίες ο Planck ονόμασε κβάντα (quantum = ποσότητα), τα οποία επικράτησε να ονομάζονται **φωτόνια**<sup>18</sup>.

Η σχέση στην οποία κατέληξε ο Planck (νόμος Planck ) είναι:

$$I(\lambda) = 2\pi hc^2 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1} \quad (3.3)$$

Όπου:

$k$  σταθερά Boltzmann ( $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  ή  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ )

$C$  η ταχύτητα του φωτός ( $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ )

Το ολοκλήρωμα της ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος υπολογίζεται

$$\text{ως} \quad A = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda \quad \mathbf{A = \sigma T^4} \quad (3.4)$$

Η ένταση της ακτινοβολίας έχει μονάδες ισχύος ανά επιφάνεια και υπολογίζεται σε  $\text{W m}^{-2}$ ,  $\text{J s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ,  $\text{cal min}^{-1} \text{ m}^{-2}$

Στην πράξη ο νόμος των Stefan - Boltzmann μας λέει ότι σε οποιαδήποτε θερμοκρασία  $T$  και αν βρίσκεται ένα σώμα θα εκπέμπει ακτινοβολία, ακόμα και σε  $T=273 \text{ K}$ .

➤ **Ο νόμος μετατόπισης του Wien:** Η μέγιστη ένταση ακτινοβολίας μελανού σώματος εκπέμπεται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο δίνεται από τη σχέση:

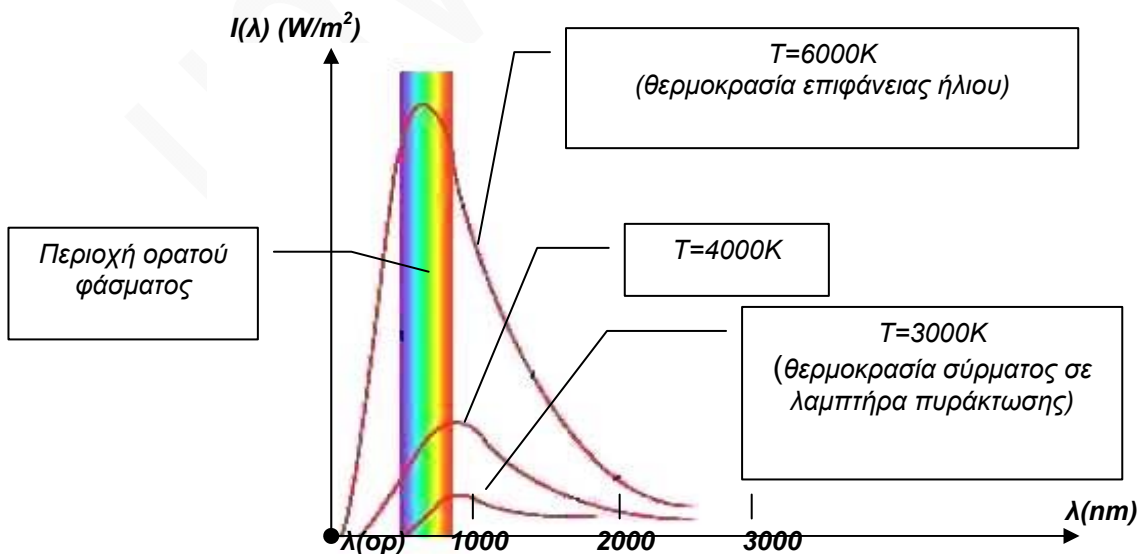
$$\lambda_{\max} = 2897/T \quad (3.5)$$

Όπου:

$\lambda_{\max}$  το μήκος κύματος σε  $\mu\text{m}$

$T$  η θερμοκρασία του σώματος σε  $K$

Με βάση το νόμο, όταν το μέλαν σώμα βρίσκεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, το  $\lambda_{\max}$  είναι μεγάλο άρα θα βρίσκεται στην υπέρυθη (μη ορατή) περιοχή του φάσματος. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί, το  $\lambda_{\max}$  θα μετατοπισθεί σε χαμηλότερες τιμές, ενώ αν η θερμοκρασία, αυξηθεί ακόμη περισσότερο, το  $\lambda_{\max}$  θα μετατοπισθεί στην περιοχή του ιώδους.



**Εικόνα Π3.1:** Η φασματική κατανομή της έντασης ακτινοβολίας για μέλαν σώμα σε διάφορες θερμοκρασίες. Η  $\lambda_{ορ}$  είναι η τιμή που μηδενίζεται η ένταση για κάποια θερμοκρασία.

<sup>18</sup> Την ονομασία αυτή την έδωσε ο Einstein από την ελληνική λέξη φως.

(Προσαρμογή, Physics 4u – Άρθρο, Απρίλης 2002)

Αν η θερμοκρασία του σώματος είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία του περιβάλλοντός του τότε το σώμα τελικώς εκπέμπει ακτινοβολία ενώ αν συμβαίνει το αντίθετο, απορροφά, και πάλι το πηλίκο της απορροφούμενης ακτινοβολίας προς το εμβαδόν της επιφάνειας είναι ανάλογο της τέταρτης δύναμης της θερμοκρασίας του σώματος σε Kelvin.

Αν η θερμοκρασία του σώματος είναι ίση με την θερμοκρασία του περιβάλλοντος τότε όση ακτινοβολία απορροφά το σώμα τόση και εκπέμπει, (το σώμα δεν μπορεί να ψυχθεί).

### Π3.2 Εκπομπή-Απορρόφηση ακτινοβολίας, χαρακτηριστικά.

Η ακτινοβολία στην ατμόσφαιρα εξασθενεί από:

- ⇒ Σκέδαση-Διάχυση: Η προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ένα σώμα κατευθύνεται προς όλες τις διευθύνσεις ομοιόμορφα ή ανομοιόμορφα. Η ακτινοβολία μετά τη σκέδαση ονομάζεται διάχυτη. Η σκέδαση στην ατμόσφαιρα μπορεί να πραγματοποιηθεί από μόρια ή μικρά σωματίδια, είναι επιλεκτική και εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.
- ⇒ Ανάκλαση: Μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας επιστρέφει πίσω στο διάστημα. Η ανάκλαση πραγματοποιείται από σωματίδια μεγαλύτερα από 0,7μm.
- ⇒ Απορρόφηση: Η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται σε θερμική ενέργεια από τα μόρια των ατμοσφαιρικών αερίων.

- ❖ Ικανότητα εκπομπής: Μέτρο του πόσο ισχυρά εκπέμπει ένα σώμα σε δεδομένο μήκος κύματος.

$$\epsilon_{\lambda} = E_{\lambda} / E_{b\lambda} \quad (3.6)$$

Όπου:

$E_{\lambda}$  η μονοχρωματική ακτινοβολία του σώματος

$E_{b\lambda}$  η μονοχρωματική ακτινοβολία μέλανος σώματος

- ❖ Ικανότητα εκπομπής γκριζου σώματος:

$$\epsilon = E / E_b \quad (3.7)$$

Όπου:

$E$  η ακτινοβολία του σώματος

$E_b$  η ακτινοβολία μέλανος σώματος

- ❖ Ικανότητα απορρόφησης: Μέτρο του πόσο απορροφά ένα σώμα σε δεδομένο μήκος κύματος.

$$\alpha_{\lambda} = A_{\lambda} / A_{b\lambda} \quad (3.8)$$

Όπου:

$A_{\lambda}$  η μονοχρωματική απορρόφηση του σώματος

$A_{b\lambda}$  η μονοχρωματική απορροφήση μέλανος σώματος

- ❖ Ικανότητα απορρόφησης γκριζου σώματος:

$$\alpha = A / A_b \quad (3.9)$$

Όπου:

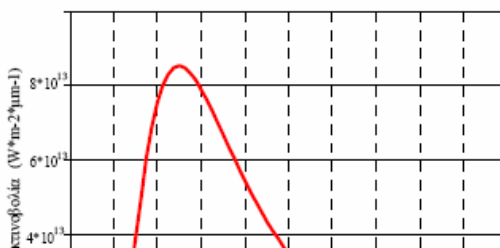
$A$  η απορρόφηση του σώματος

$A_b$  η απορρόφηση μέλανος σώματος

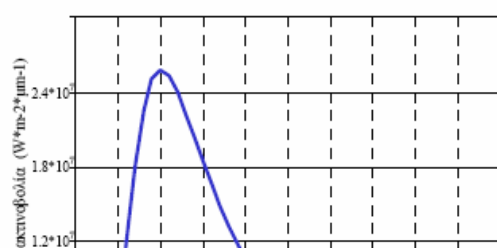
Υλικά που έχουν υψηλή ικανότητα απορρόφησης σε ένα μήκος κύματος έχουν και υψηλή ικανότητα εκπομπής στο μήκος κύματος αυτό (Νόμος Kirchhoff)

$$\epsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda} \quad (3.10)$$

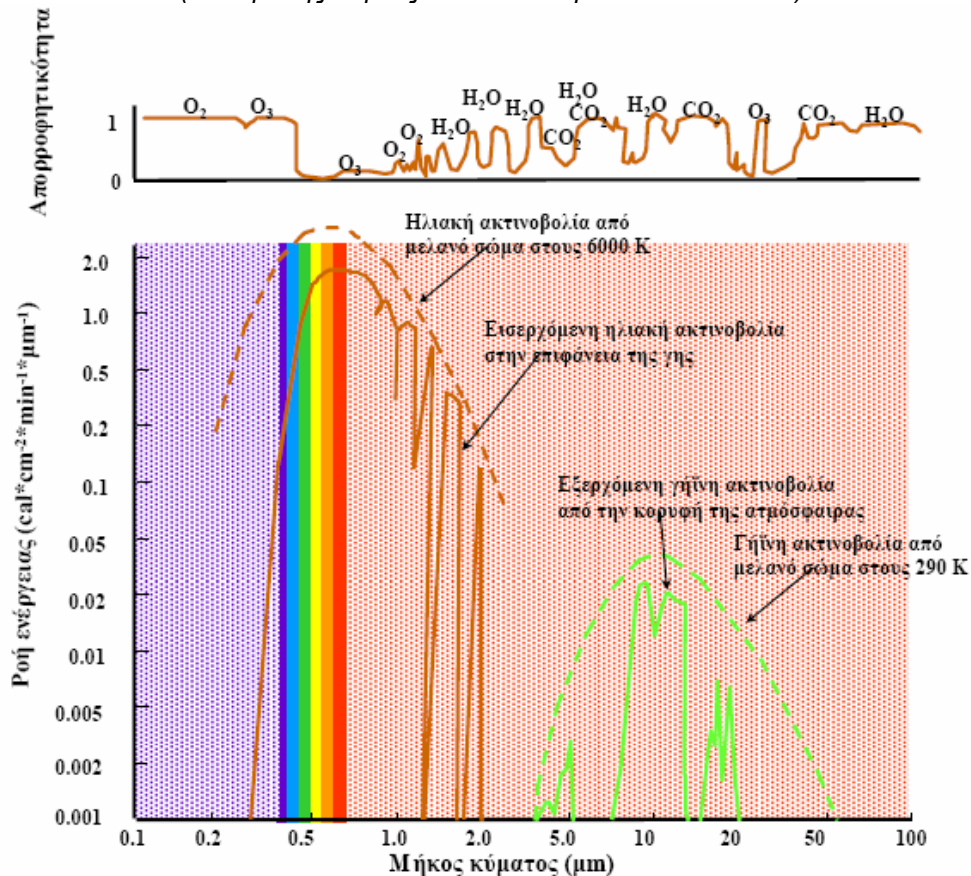
ΦΑΣΜΑ ΜΕΛΑΝΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ (5800 K)  
ΕΝΤΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ:  $6.3 \cdot 10^7 \text{ W m}^{-2}$



ΦΑΣΜΑ ΜΕΛΑΝΟΥ ΣΩΜΑΤΟΣ (288 K)  
ΕΝΤΑΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ:  $390 \text{ W m}^{-2}$



**Εικόνα Π3.2:** Θεωρητική ακτινοβολία ηλίου και γης..  
(Ν.Μαμάσης Τομέας υδάτινων πόρων – Ε.Μ.Π 2005)



**Εικόνα Π3.3:** Απορρόφηση ηλιακής-γήινης ακτινοβολίας.

### Π3.3 Υπεριώδης ακτινοβολία-UV

Το μεγαλύτερο ποσοστό της ηλιακής ενέργειας κατανέμεται στο υπέρυθρο και το ορατό, ενώ μόνο το 8,3% κατανέμεται στο υπεριώδες.

Η μελέτη της υπεριώδους ακτινοβολίας παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των άμεσων επιπτώσεών της στα έμβια όντα ξηράς και θάλασσας. Η υπεριώδης ακτινοβολία χωρίζεται σε:

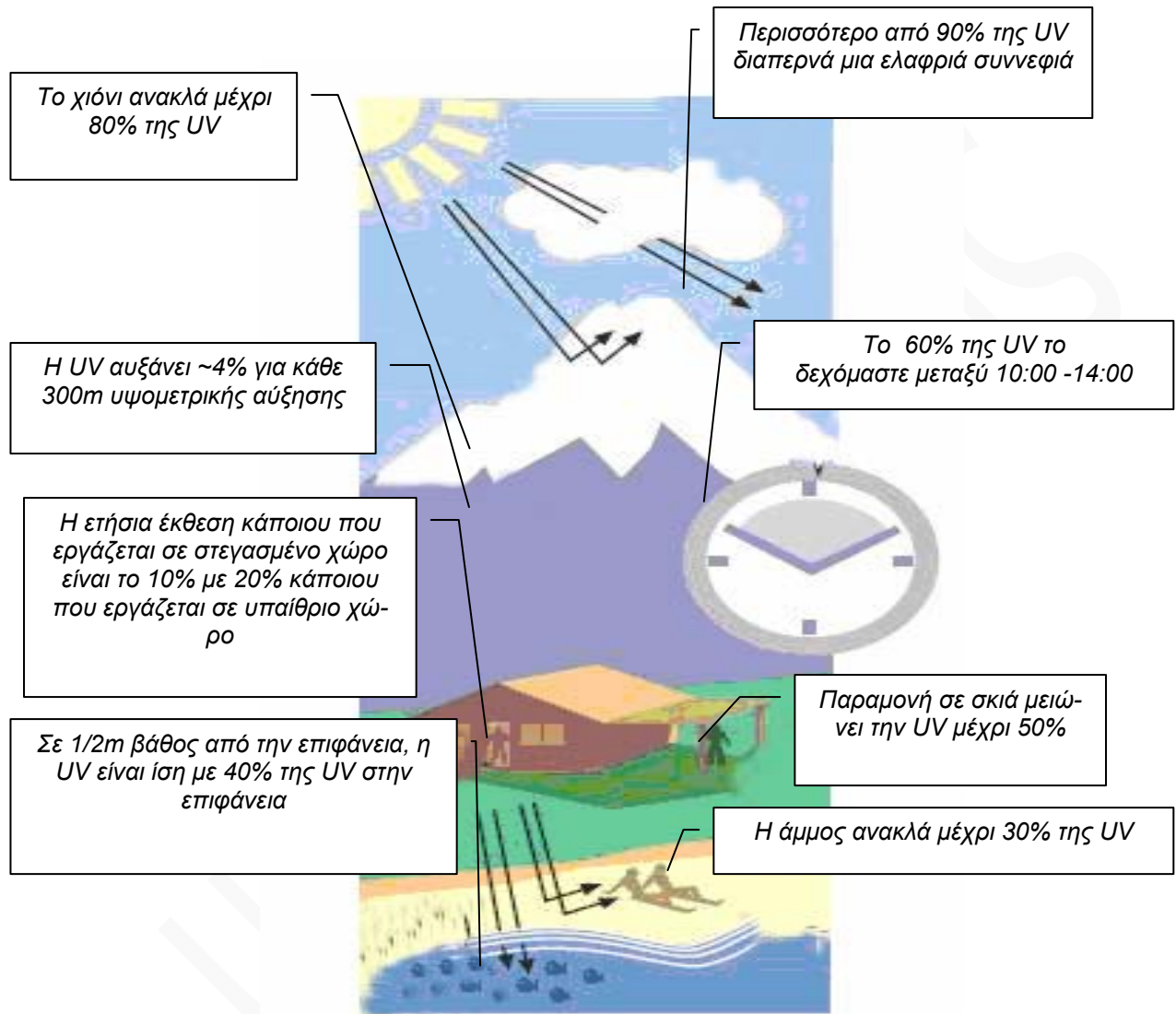
- UV-C: Εκτείνεται από 100–280 ή 290nm, είναι πολύ επικίνδυνη ως προς τις βιολογικές της επιπτώσεις. Απορροφάται εξ' ολοκλήρου από το όζον και το οξυγόνο της ανώτερης ατμόσφαιρας. Είναι σημαντική επειδή καθορίζει το ρυθμό θέρμανσης των ατμοσφαιρικών στρωμάτων στα οποία απορροφάται.
- UV-B: Εκτείνεται από 280-315nm. Εκτός από κάποιες θετικές επιδράσεις που έχει, όπως παραγωγή βιταμίνης D, προκαλεί σημαντικές βλάβες στα έμβια όντα (καρκίνο δέρματος, καταρράκτη στα μάτια,...). Προκαλεί μείωση

της φωτοσυνθετικής ικανότητας των φυτών καθώς επίσης και αλλοίωση των υποθαλάσσιων οργανικών συστημάτων.

- **UV-A:** Εκτείνεται από 315-400 nm. Εκτός από ένα μικρό ποσοστό της που απορροφάται από το όζον, απορροφάται ή σκεδάζεται από τα αιωρούμενα σωματίδια, το μεγαλύτερο μέρος της (~80%) φτάνει στη γη. Είναι λιγότερο επικίνδυνη από την UV-B και έχει σοβαρές επιπτώσεις σε έμβια όντα μόνο σε μεγάλες δόσεις. Η πιο σημαντική επίπτωση της είναι η φωτογήρανση του δέρματος.

### Π3.3.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την υπεριώδη ακτινοβολία – UV Index

- i. **Το όζον:** Η UV απορροφάται ισχυρά από το όζον που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (στρατόσφαιρα). Η ελάττωση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε όζον λόγω κατανάλωσής του από τα αλογόνα ανθρωπογενούς προέλευσης, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας στο έδαφος, και αντίστροφα.
- ii. **Τα σύννεφα:** Η UV είναι εντονότερη όταν δεν υπάρχουν σύννεφα. Τα σύννεφα γενικά εξασθενίζουν την ηλιακή ακτινοβολία, αλλά το πόσο αποτελεσματικά συμβαίνει αυτό εξαρτάται από το πάχος και τον τύπο των νεφών. Αραιά ή διασκορπισμένα σύννεφα έχουν πολύ μικρή επίπτωση (περίπου 10%), ενώ τα χαμηλά και μαύρα σύννεφα προκαλούν σημαντική εξασθένηση (μέχρι και 80%). Από στατιστικές μελέτες 3 ετών έχει βρεθεί ότι η εξασθένηση αυτή κυμαίνεται μεταξύ 65 και 75%, ανάλογα με τη ζενίθια γωνία του ήλιου. Υπό ορισμένες συνθήκες και για πολύ μικρές περιόδους μεμονωμένα και λαμπερά σύννεφα μπορούν να οδηγήσουν σε μικρή αύξηση της ακτινοβολίας. Όταν ο ηλιακός δίσκος είναι ορατός, τότε η εξασθένηση της υπεριώδους από τα σύννεφα είναι σχεδόν αμελητέα.
- iii. **Το υψόμετρο:** Η UV γίνεται ισχυρότερη όσο απομακρυνόμαστε κατακόρυφα από την επιφάνεια της θάλασσας, επειδή η ποσότητα των συστατικών της ατμόσφαιρας που την απορροφούν ελαττώνεται με το ύψος. Μετρήσεις έδειξαν ότι η υπεριώδης ακτινοβολία αυξάνεται κατά περίπου 10% κάθε 1000 μέτρα από το έδαφος.
- iv. **Ανακλάσεις:** Ένα αντικείμενο ή ένα άτομο δέχεται ακτινοβολία απευθείας από τον ήλιο και από τον ουρανό, αλλά και από ανακλάσεις στο έδαφος. Το ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από το είδος της επιφάνειας του εδάφους. Τα δένδρα, το γρασίδι, το χώμα και το νερό ανακλούν λιγότερο από το 10% της υπεριώδους ακτινοβολίας, σε αντίθεση με το φρέσκο χιόνι το οποίο ανακλά μέχρι και το 80%, η την στεγνή άμμο που ανακλά περίπου το 20% της ηλιακής ακτινοβολίας. Εξαιτίας των ανακλάσεων, άτομα που βρίσκονται σε χιονισμένες περιοχές, ή σε αμμώδεις παραλίες, δέχονται περισσότερη ηλιακή ακτινοβολία.
- v. **Το νερό:** Περίπου το 95% της UV διαπερνά το νερό (π.χ. στη θάλασσα) και το 50% διεισδύει σε βάθος περίπου 3 m. (Όταν κολυμπάμε το σώμα μας βρίσκεται μόλις λίγα εκατοστά κάτω από την επιφάνεια του νερού, και κατά συνέπεια δεν προστατεύεται από την υπεριώδη ακτινοβολία).
- vi. **Η κλίση των ηλιακών ακτίνων:** Σε μία ανέφελη ημέρα, η υπεριώδης ακτινοβολία είναι ισχυρότερη κατά τις μεσημεριανές από ότι 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).



Εικόνα Π3.4: Η UV στη γη.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

### Ο ΗΛΙΟΣ

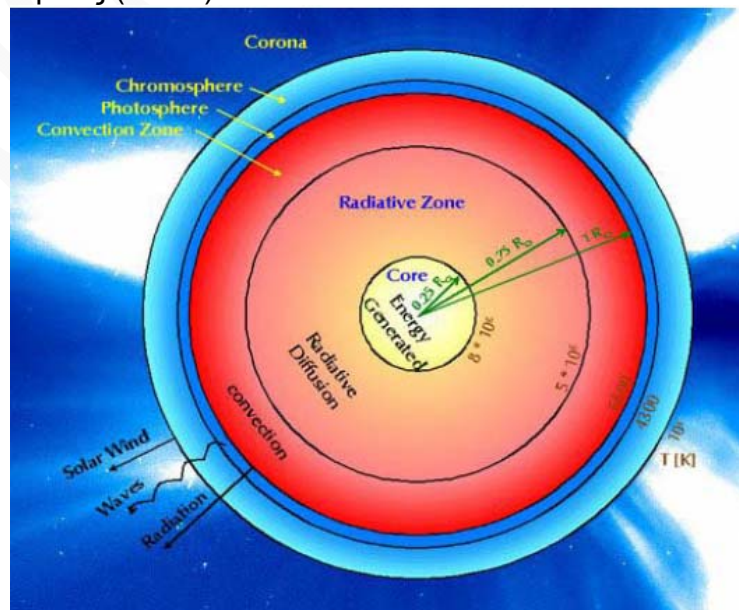
#### Π4.1 Στρώματα ήλιου

- Φωτόσφαιρα (Photosphere) είναι στρώμα σε ακτίνα  $7.10^5$  km, πάχους μερικών εκατοντάδων km θερμοκρασίας περίπου 6000K. Η φωτόσφαιρα εκπέμπει στην ορατή και υπέρυθρη περιοχή του φάσματος.
  - Ακτινοβολία φωτόσφαιρας:  $2,33 \cdot 10^{25}$  KJ/min ή  $3.9 \cdot 10^{26}$  Watt για  $T=5800$ K.
  - Ένταση ηλιακής ακτινοβολίας στη φωτόσφαιρα:  $63,3 \cdot 10^6$  Watt/m<sup>2</sup>
- Χρωμόσφαιρα (Chromosphere) είναι στρώμα πάχους 2500km πάνω από τη φωτόσφαιρα με θερμοκρασία που αυξάνει από 4300K στο κάτω όριο μέχρι  $10^5$  K στο εξωτερικό όριο. Τα αέρια στην εξωτερική χρωμόσφαιρα και στο ηλιακό στέμμα εκπέμπουν στην μακρά υπεριώδη περιοχή του φάσματος ( $<0,1\mu\text{m}$ ). Η ακτινοβολία αυτή εξαρτάται από την ηλιακή δραστηριότητα και αυξάνεται πολύ αν υπάρχουν αναλαμπές, αλλά πρακτικά είναι το  $1/10^5$  της συνολικής ακτινοβολίας.
- Ηλιακός άνεμος (Solar wind) ακανόνιστο ρεύμα από εξαιρετικά ζεστά ιονισμένα σωματίδια που προέρχονται από τη χρωμόσφαιρα. Αντιδρούν με το μαγνητικό πεδίο της γης και την ανώτερη ατμόσφαιρα. Στην τροχιά της γης οι ταχύτητες είναι της τάξης των 50m/sec και οι θερμοκρασίες  $10^5$  K.
- Ηλιακό στέμμα (Corona) το πυκνότερο εσωτερικό τμήμα του ηλιακού ανέμου στο οποίο διαχέεται φωτοσφαιρική ακτινοβολία και προκαλεί διάχυτο φως.

#### Π4.2 Φαινόμενα στην επιφάνεια του ήλιου

Κατακόρυφη μεταφορά θερμότητας από μεταγωγικές διεργασίες (convective granules)

- Ηλιακές κηλίδες (sunspots)
- Φωτεινές κηλίδες (faculae)
- Αναλαμπές (flares)



Εικόνα Π4.1: Σχηματική παράσταση στρωμάτων ήλιου και οι διεργασίες που επικρατούν.

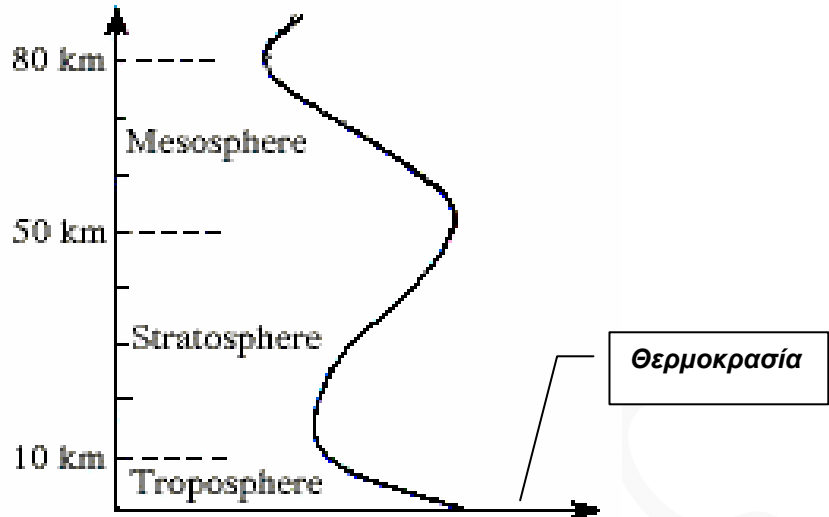
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5

### ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΟΖΟΝ

#### Π5.1 Το όζον στην στρατόσφαιρα

Η συγκέντρωση της κατακόρυφης κατανομής του όζοντος στην στρατόσφαιρα παρουσιάζει μέγιστη τιμή περίπου σε ύψος 20~26km ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και την εποχή του χρόνου. Σε μικρότερες συγκεντρώσεις, βρίσκεται στην περιοχή από 40~50km. Το πάχος του στρώματος είναι μεταβλητό και εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος, τις μετεωρολογικές συνθήκες και παρουσιάζει εποχική διακύμανση.





**Εικόνα Π5.1:** Κατανομή όζοντος στην ατμόσφαιρα σε συνάρτηση με το ύψος και τη θερμοκρασία

Αν με κάποιο τρόπο, συμπίεσουμε το όζον που βρίσκεται σε μια στήλη αέρα κάτω στο έδαφος σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, το πάχος του στρώματος θα ήταν 3-5mm. Με βάση αυτή την υπόθεση ορίζουμε τη μονάδα μέτρησης του ολικού όζοντος που είναι η μονάδα Dobson Unit (D.U). Πάχος ολικού όζοντος 5mm αντιστοιχεί σε 500DU. Τυπική τιμή είναι 260 DU πάνω απ' τις τροπικές περιοχές, αν και υπάρχει μεγάλη εποχική και υψομετρική διακύμανση.

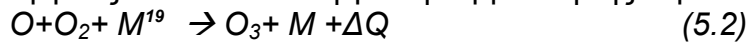
Το στρώμα του όζοντος δημιουργήθηκε πριν από 3 δισεκατομμύρια χρόνια μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης με βάση το οξυγόνο της ατμόσφαιρας.

Το οξυγόνο ( $O_2$ ) φωτοδιασπάται (φωτολύεται) από την UV με μήκος κύματος  $\lambda < 240\text{nm}$ , και αυτό οδηγεί στη δημιουργία ατομικού οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση

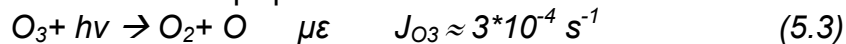


Η διαδικασία αυτή θα κατάστρεφε μακροχρόνια το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, όμως το ισοζύγιο του οξυγόνου διατηρείται επειδή αυτό παραγόμενο στην επιφάνεια της γης από την χλωρίδα και την πανίδα διαχέεται κατακόρυφα προς τα πάνω.

Ακολουθώντας τα άτομα του οξυγόνου επανασυνδέονται με μόρια οξυγόνου και παράγονται μόρια όζοντος μέσω τη εξώθερμης αντίδρασης. Η εκπομπή ποσοτήτων θερμικής ενέργειας είναι υπεύθυνη για τη θέρμανση της στρατόσφαιρας.



Στη συνέχεια τα μόρια του όζοντος απορροφούν την UV με  $240\text{nm} < \lambda < 320\text{nm}$  και καταστρέφονται



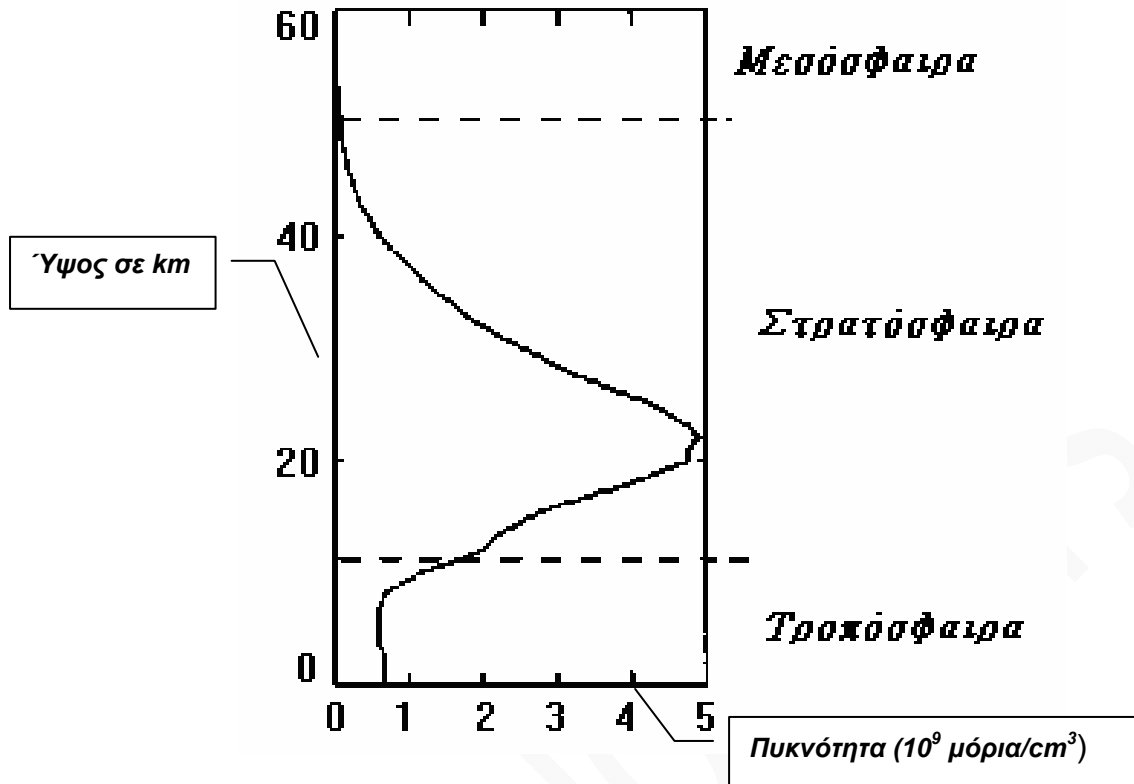
Όπου:

$J_{O_3}$  είναι ο αριθμός των μορίων του  $O_3$  που διασπώνται ανά δευτερόλεπτο από φωτόνια που βρίσκονται στην περιοχή 0,2-0,3μm

Επομένως έχουμε ισοζύγιο στην παρουσία ατομικού οξυγόνου και όζοντος σε περιοχή 20-80km ύψος. Το ατομικό οξυγόνο που παράγεται από την αντίδραση (3.3) αντιδρά ξανά με το όζον (καταστροφική).

<sup>19</sup>  $M = N_2$  ή  $O_2$





**Εικόνα Π5.2:** Κατανομή όζοντος στην ατμόσφαιρα σε συνάρτηση με το ύψος και τη πυκνότητα

Η ολική καταστροφή του  $\text{O}_3$  δίνεται από  $n_{\text{O}_3}J_{\text{O}_3}$  μόρια  $\text{O}_3/\text{cm}^3\text{s}$  και η ολική καταστροφή του  $\text{O}_2$  δίνεται από  $n_{\text{O}_2}J_{\text{O}_2}$  μόρια  $\text{O}_2/\text{cm}^3\text{s}$ <sup>20</sup>

Η παραγωγή του όζοντος γίνεται κυρίως από κρούσεις μεταξύ  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  και αέρα ( $M$ )



Με ρυθμό παραγωγής:

$$P_{\text{O}_3}(T) = n_{\text{O}}n_{\text{O}_2}n_M R_{\text{O}_3}(T) \quad \text{μόρια } \text{O}_3/\text{cm}^3\text{s} \quad (5.6)$$

Όπου

$$R_{\text{O}_3}(T) = 10^{-34} \exp(510/T).$$

Η παραγωγή του οξυγόνου είναι από κρούσεις:



Με ρυθμό παραγωγής:

$$P_{\text{O}_2}(T) = n_{\text{O}}n_{\text{O}}n_M R_{\text{O}_2}(T) \quad \text{μόρια } \text{O}_2/\text{cm}^3\text{s} \quad (5.8)$$

Όπου

$$R_{\text{O}_2}(T) = 3,6 \cdot 10^{-31} \exp(-170/T)/T$$

Η σχέση που δίνει τον πληθυσμό ενός μορίου είναι:

$$\frac{dn}{dt} = \text{παραγωγή} - \text{καταστροφή} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{παρ}} - \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{κατ}} \quad (5.9)$$

Για το όζον με βάση τη σχέση 3.9 έχουμε:

<sup>20</sup>  $n_{\text{O}_2} = \text{μόρια } \text{O}_2/\text{cm}^3$

$$\frac{dn_{O_3}}{dt} = P_{O_3}(T) - n_{O_3}J_{O_3} \quad (5.10)$$

Για το οξυγόνο Με βάση τη σχέση 3.9 έχουμε

$$\begin{aligned} \frac{dn_{O_2}}{dt} &= P_{O_2}(T) - n_{O_2}J_{O_2} + n_{O_3}J_{O_3} - P_{O_3}(T) \\ \frac{dn_O}{dt} &= 2n_{O_2}J_{O_2} - 2P_{O_2}(T) + n_{O_3}J_{O_3} - P_{O_3}(T) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Από τις εξισώσεις 3.10 και 3.11 μπορούμε να υπολογίσουμε τις 3 ποσότητες  $n_{O_3}$ ,  $n_{O_2}$ ,  $n_O$ . Οι εξισώσεις αυτές ονομάζονται *Stiff equations* γιατί ο ρυθμός παραγωγής και καταστροφής αλλάζει απότομα και χρειάζεται προσοχή στη μέθοδο επίλυσης.

Είδαμε ότι ο συντελεστής  $R(T)$  για αντιδράσεις από κρούσεις είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ ο συντελεστής φωτοδιάσπασης  $J$  δίνεται από:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma_i(\lambda)\Phi(\lambda)_\lambda \lambda \quad (5.12)$$

Όπου

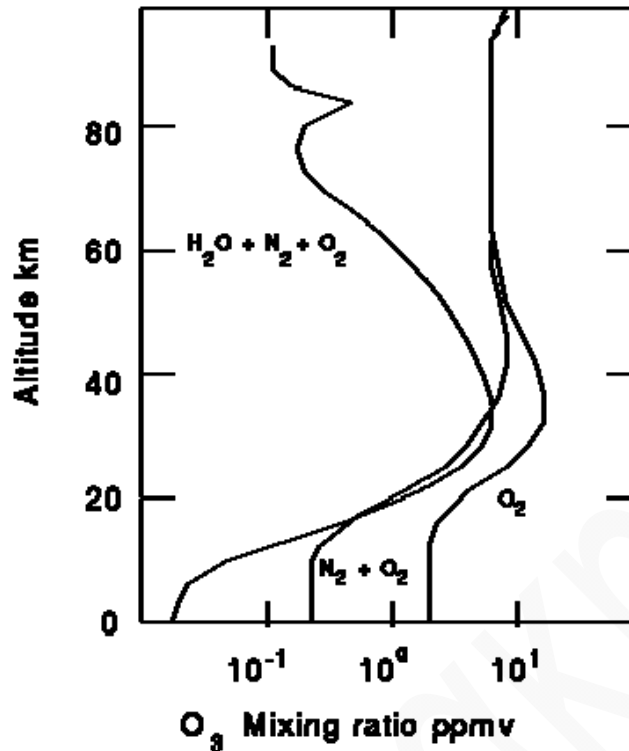
$F(\lambda)$ : ακτινική ροή (πρωτόνια  $cm^{-2} min^{-1} nm^{-1}$ )

$\lambda$  μήκος κύματος (nm)

$\sigma(\lambda)$  απορρόφηση ( $cm^2$  πρωτόνια $^{-1}$ )

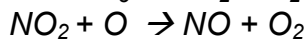
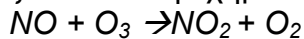
$\Phi(\lambda)$  η πιθανότητα να απορροφηθεί ένα φωτόνιο με μήκος κύματος  $\lambda$  από ένα μόριο και να οδηγήσει σε φωτοδιάσπαση του μορίου, και λέγεται *Quantum Yield* (κβαντική απόδοση), (μόρια πρωτόνια $^{-1}$ )

Ο κύκλος των αντιδράσεων με χημεία μόνο του οξυγόνου (εικόνα 5.3 καμπύλη  $O_2$ ) όπου μόνο τα μόρια  $O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  συμμετέχουν, ονομάζεται *Charman Cycle*.



Εικόνα Π5.3. Profile όζοντος για διάφορα χημικά μοντέλα.

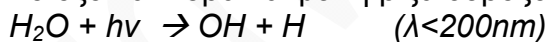
Το όζον καταστρέφεται και από το μονοξειδίο του αζώτου NO, το οποίο καθορίζεται από την χημεία του αζώτου (καταλυτικός κύκλος):



(5.13)

Όταν αυτός ο κύκλος συμπεριληφθεί στη σειρά των αντιδράσεων τότε το προφίλ του όζοντος (εικόνα 3.3 καμπύλη με  $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ) που δίνει το μοντέλο καλύτερεύει. Οι αντιδράσεις με το NO είναι σημαντικές και καθορίζουν το  $\text{O}_3$  στη μέση στρατόσφαιρα.

Το όζον αντιδρά και με τη ρίζα υδροξυλίου



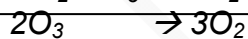
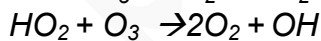
(5.14)

Επίσης διασπάται και από κρούσεις με το O



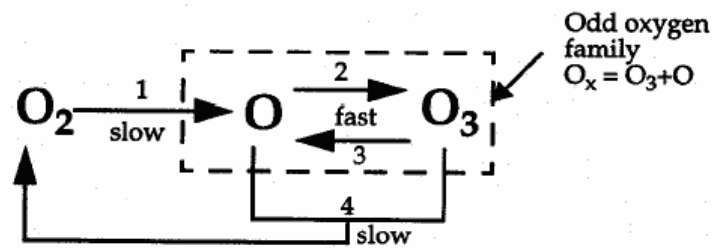
(5.15)

Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά σε καταλυτικό κύκλο και καταστρέφει το όζον:



(5.16)

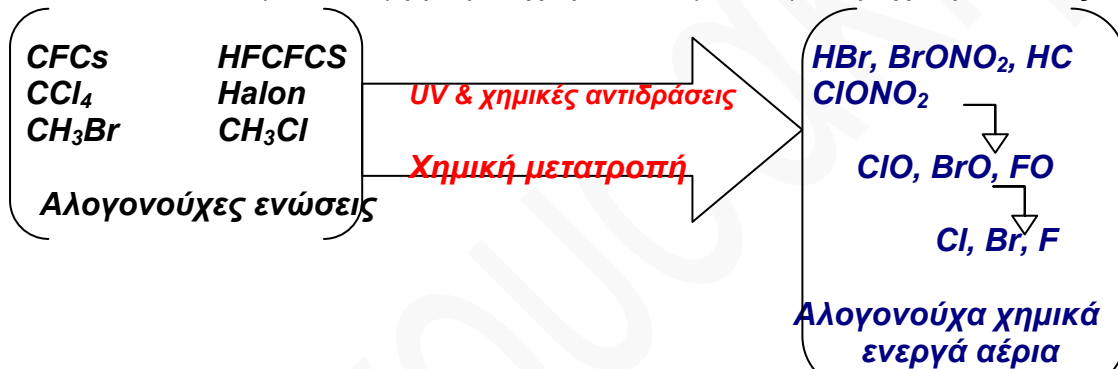
Συμπεριλαμβάνοντας και τον τελευταίο κύκλο το προφίλ καλύτερεύει ακόμα (εικόνα 5.3 καμπύλη με  $\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2$ ).



Εικόνα Π5.4: Παραστατική απεικόνιση του μηχανισμού Chapman.

## Π5.2 Καταλυτική καταστροφή στρατοσφαιρικού όζοντος

Τα αέρια που παίζουν ρόλο καταλύτη (καταλυτική καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος) είναι Br, Cl, F, I (σε ατομική μορφή), που προέρχονται από τη φωτοδιάσπαση των BrO, ClO, FO, IO τα οποία με τη σειρά τους προέρχονται από τη φωτοδιάσπαση των αερίων CFC-11 ( $CCl_3F$ ), CFC-12 ( $CCl_2F_2$ ), HCl, ClONO<sub>2</sub> Halons ( $CBrClF_2$ ) βρωμιούχο μεθύλιο ( $CH_3Br$ ), τετραχλωράνθρακας  $CCl_4$ .



Εικόνα 5.5: Παραστατική απεικόνιση μετατροπής αλογονούχων ενώσεων της στρατόσφαιρας σε αλογονούχα χημικά αέρια.

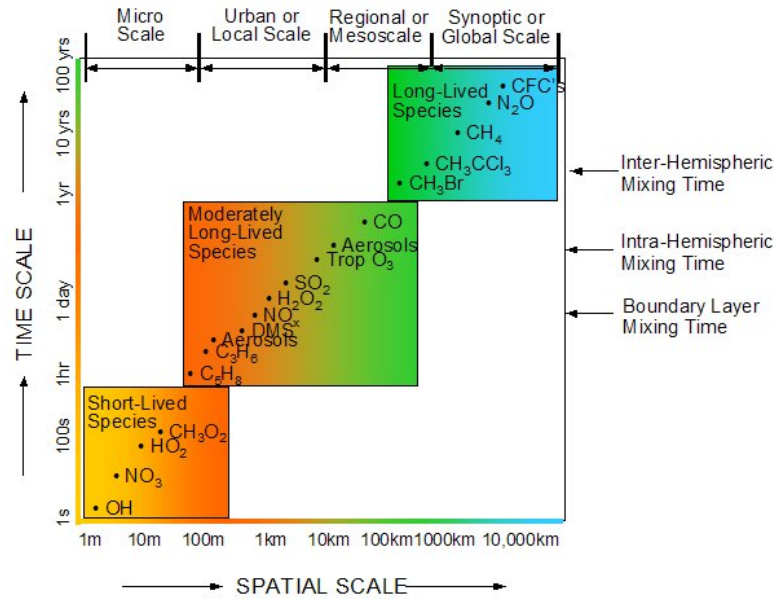
Αν παραστήσουμε με X τα αλογόνα (Cl, Br, F, I) ή το O, H, HO<sub>x</sub>, NO, έχουμε τις αντιδράσεις:



Η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος (γνωστή ως τρύπα του όζοντος) οφείλεται στις καταλυτικές αντιδράσεις κατά τις οποίες φωτοδιασπώνται χλωριούχες, βρωμιούχες, φθοριούχες ενώσεις (οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ως διαλύτες και ως ψυκτικά υλικά), σε συνθήκες πολύ χαμηλών θερμοκρασιών ( $-80^\circ \sim -90^\circ C$ ) με την παρουσία πολικών στρατοσφαιρικών νεφών (Polar Stratospheric Clouds-PSCs), οδηγούν στην απελευθέρωση μοριακού αλογόνου που μέσω φωτοδιάσπασης στην αρχή της άνοιξης προκαλούν απότομη καταλυτική καταστροφή του όζοντος. Τα PSCs δημιουργούνται όταν η θερμοκρασία του αέρα στους πόλους πέσει κάτω από  $-78^\circ C$  και είναι αυτά που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των αερίων που περιέχουν χλωριούχες και βρωμιούχες ενώσεις. Για παράδειγμα η μετατροπή των ClONO<sub>2</sub>, HCl σε ClO γίνεται πάνω στην επιφάνεια των PSCs τα οποία εγκλωβίζουν υδρατμούς και ενώσεις του αζώτου (HNO<sub>3</sub>).

Όταν οι παγοκρύσταλλοι των PSCs αυξάνουν σε βάρος, καταπίπτουν αφήνοντας έτσι ελεύθερο πεδίο στις δραστικές ενώσεις του χλωρίου (ClO) οι ο-

ποίες διαφορετικά θα ήταν ακίνδυνες για το όζον (θα σχημάτιζαν σταθερό μόριο ClONO<sub>2</sub>).



**Εικόνα Π5.6** Χωρική και Χρονική κατανομή των χημικών ενώσεων (εκπομπών) στην ατμόσφαιρα. (Courtesy of National Academy of Sciences and J. P. Burrows).

### Π5.3 Δείκτης ικανότητας παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warning Potential)

Είναι το μέτρο της δυνατότητας που έχει 1Kg από μια ένωση A να συμμετέχει στη διατάραξη του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας σχετικά με αυτή 1Kg της ένωσης αναφοράς R.

$$GWP_A(t') = \frac{\int_0^{t'} F_A \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) dt}{\int_0^{t'} F_{CO_2} R(t) dt} \quad (5.18)$$

Όπου:

$t'$ : Ο χρόνος μέσα στον οποίο συμβαίνει η διαταραχή

$F$ : Η ενεργειακή διατάραξη που προέρχεται από 1Kg αύξηση της ένωσης A

$A(t) = \exp(-t/\tau_A)$ : Η μείωση της ένωσης A με την πάροδο του χρόνου t

$R(t)$ : Η μείωση της ένωσης αναφοράς R (συνήθως CO<sub>2</sub>) με το χρόνο.

Εξαρτάται:

- ❖ Από την ένταση απορρόφησης-ενεργός διατομή
- ❖ Από τα μήκη κύματος στα οποία απορροφά
- ❖ Από το χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα.

#### Π5.4 Δείκτης ικανότητας μείωσης όζοντος (Ozone depletion potential-ODP)

Ορίζεται σχετικά με τη μείωση όζοντος από CFC13 με βάση Kg-ένωσης /Kg-CFC13

$$ODP_x = \left[ \frac{n_x}{3} \frac{MW_{CFC-11} \tau_x}{MW_x \tau_{CFC-11}} \beta \right] \left[ \frac{F_x(z)}{F_{CFC-11}(z)} a \right] \quad (5.19)$$

Όπου:

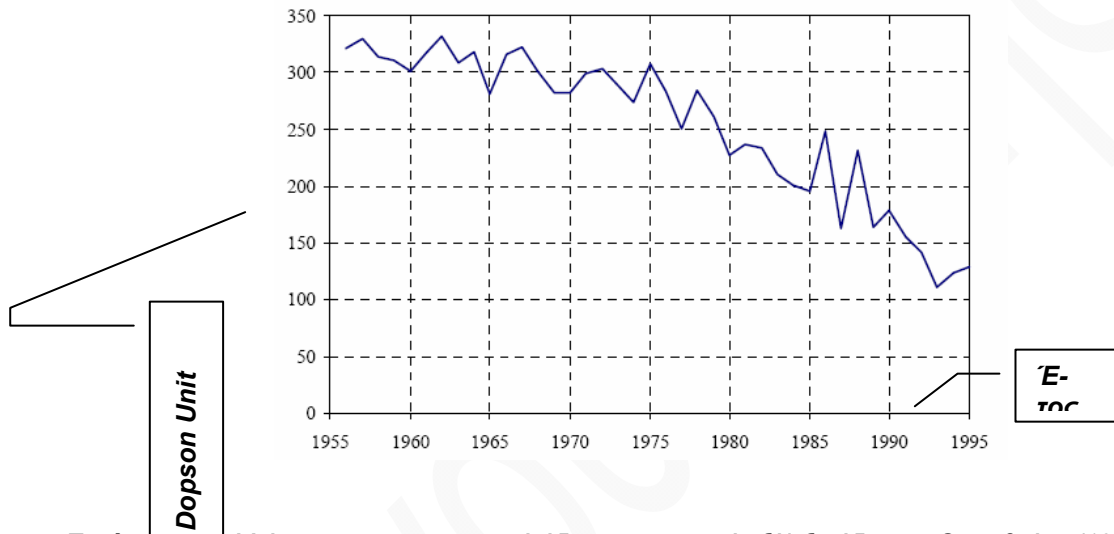
$n_x$ : Αριθμός ατόμων χλωρίου ή βρωμίου  $MW$ : Μοριακά βάρη σε gr

$\tau_x$ : Χρόνος ζωής της ένωσης

$\beta$ : Λόγος συγκέντρωσης στην τροπική τροπόπαυση<sup>21</sup>

$F$ : Σχετική φωτοδιάσπαση της ένωσης

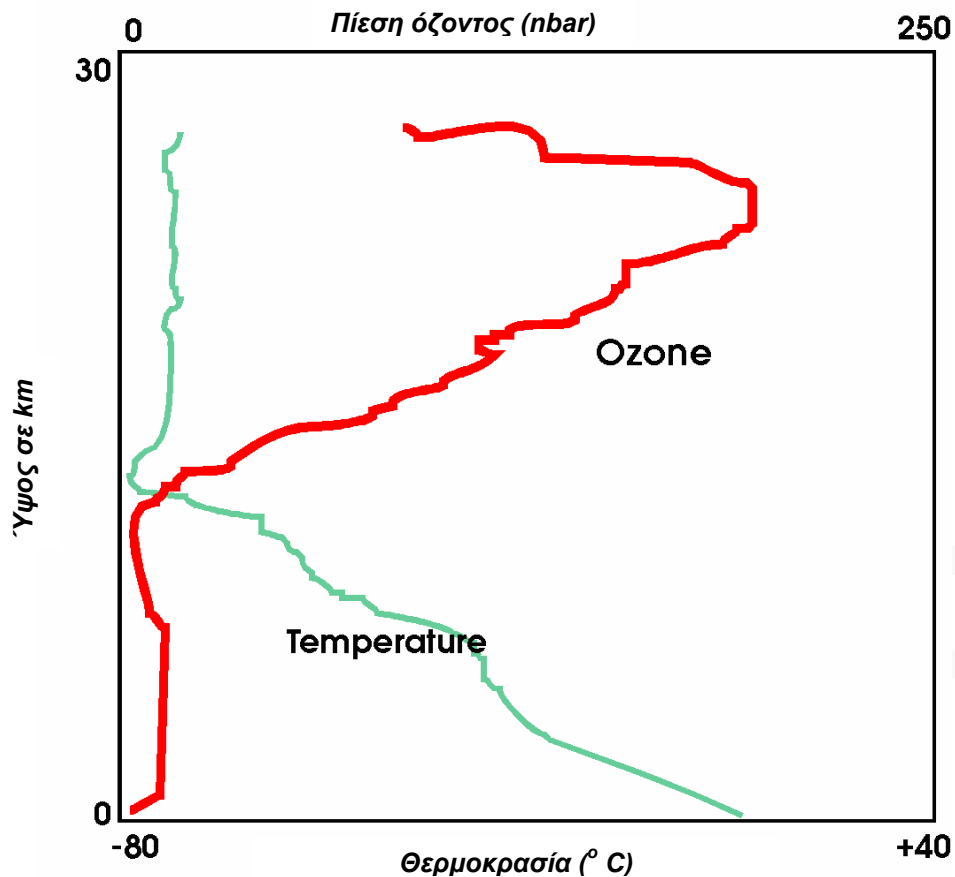
$\alpha=1$  για χλώριο και  $\alpha=58$  για βρώμιο<sup>22</sup>.



Εικόνα π.π.τ. Μείωση στρατοσφαιρικού όζοντος, χρονική εξέλιξη όζοντος Οκτωβρίου (1956-1995, Μετρήσεις Halley Bay, Ανταρκτική) (N.Μαμάσης- Ε.Μ.Π 2005)

<sup>21</sup> Περιοχή εισόδου τροποσφαιρικού αέρα στην στρατόσφαιρα.

<sup>22</sup> Αυτό σημαίνει ότι κατά μέσο όρο 1 άτομο βρωμίου καταναλώνει 58 φορές περισσότερο όζον από ένα άτομο χλωρίου. Για το ίδιο  $\alpha=2000$



Εικόνα Π5.8: Τυπική συγκέντρωση όζοντος σε συνάρτηση με το ύψος (Atmospheric chemistry phas.ucalgary.ca.Chem421)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6

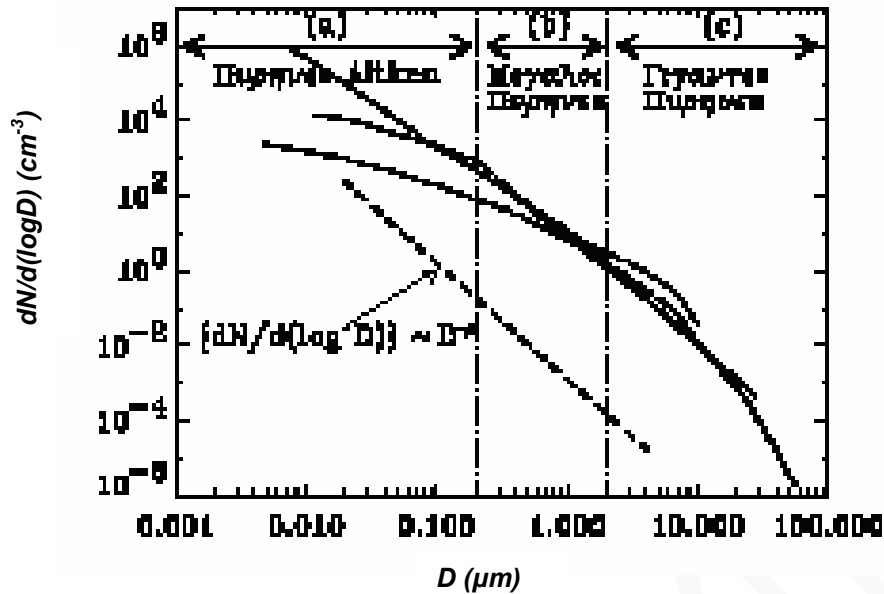
### ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

#### Π6.1 Κατανομή αιωρημάτων

Οι μέσες τιμές πολλών μετρήσεων σε θαλάσσιο ηπειρωτικό και βιομηχανικό περιβάλλον αντιπροσωπεύονται από τις καμπύλες της εικόνας 6.1.

Ο άξονας y δείχνει τη διαφορική συγκέντρωση  $dN^{23}/d(\log D)$  σε λογαριθμική κλίμακα, ενώ ο άξονας x το όρο  $\log D$ .

<sup>23</sup> N η συγκέντρωση αιωρημάτων με διαμέτρους μεγαλύτερες από D.



**Εικόνα Π6.1:** Κατανομή αριθμού αιωρηματιών συναρτήσει της διαμέτρου  $D$ .

α. Ηπειρωτικός αέρας β. θαλάσσιος αέρας γ. αέρας με ρύπανση.

Από την εικόνα 4.1 μπορούμε να πούμε τα εξής:

- ❖ Όσο μικρότερη η διάμετρος τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση  $N$ .
- ❖ Τα τμήματα των καμπυλών που προσεγγίζουν μια ευθεία γραμμή μπορεί να περιγραφούν από την εξίσωση (διαφορική εξίσωση αιωρημάτων) 6.1

$$\log \left[ \frac{dN}{d(\log D)} \right] = \text{const} - \beta \log D \quad (6.1)$$

$$\frac{dN}{d(\log D)} = c * D^{-\beta}$$

Όπου

$C$  μια σταθερά που σχετίζεται με τη συγκέντρωση των σωματιδίων

$\beta$  η κλίση της κατανομής που κυμαίνεται από 2 έως 4. Για σωματίδια πάνω από ξηρά με διάμετρο  $>0,2 \mu\text{m}$  το  $\beta=3$ .

$D$  η διάμετρος των σωματιδίων

- ❖ Ο ολικός αριθμός των αιωρημάτων είναι μεγαλύτερος σε βιομηχανικές περιοχές και μικρότερος πάνω από θάλασσες.

Αν  $S$  η ολική επιφάνεια,  $V$  ο ολικός όγκος των αιωρημάτων με διάμετρο μεγαλύτερη του  $D$  οι κατανομές δίνονται από τις 6.2 και 6.3

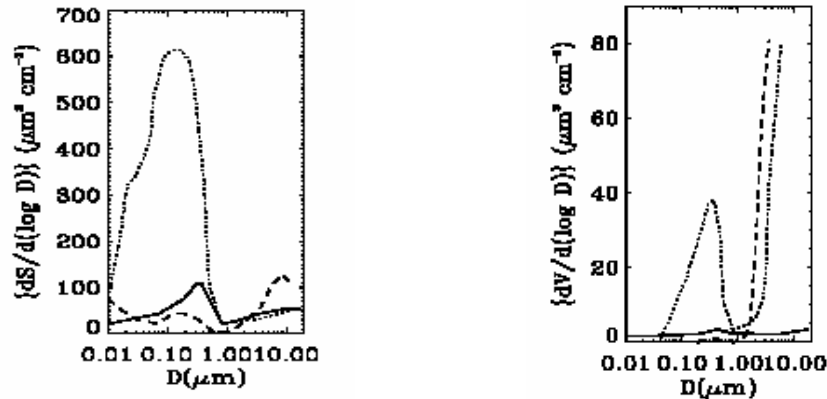
$$\frac{dS}{d(\log D)} = \pi c D^{2-\beta} \quad (6.2)$$

$$\frac{dV}{d(\log D)} = \frac{\pi}{6} c D^{3-\beta} \quad (6.3)$$

Αν  $\beta < 2$  η  $dS/d(\log D)$  είναι μια αύξουσα συνάρτηση του  $D$ , αν  $\beta > 2$  η συνάρτηση είναι φθίνουσα ενώ θα λάβει μέγιστη τιμή όταν  $\beta=2$ . Κατά τον ίδιο τρόπο η κατανομή όγκου θα λάβει μέγιστη τιμή αν  $\beta=3$ .



Οι κατανομές επιφάνειας και όγκου των αιωρημάτων χρησιμοποιούνται για τη μελέτη προβλημάτων ατμοσφαιρικής ρύπανσης.



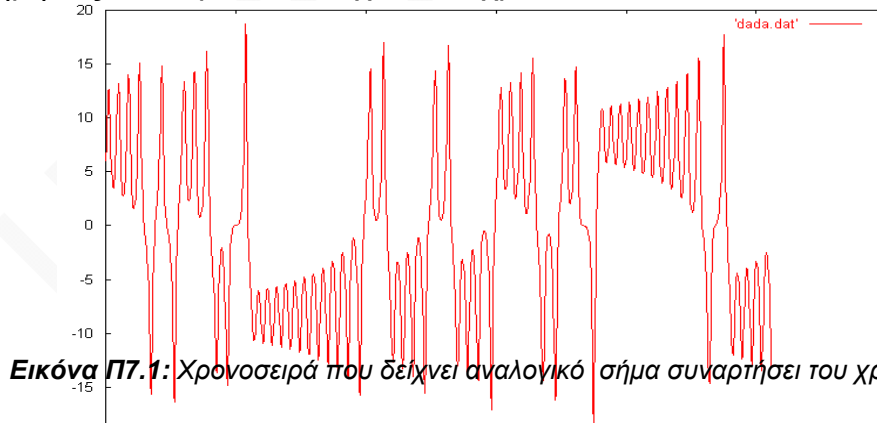
Εικόνα Π6.2:Κατανομή αριθμού αιωρημάτων συναρτήσει της διαμέτρου  $D$  στο Denver πάνω από ηπειρωτική και βιομηχανική περιοχή.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7

### ΧΡΟΝΟΣΕΙΡΕΣ

#### Π7.1 Ορισμός χρονοσειράς

Χρονοσειρά είναι ένα σύνολο παρατηρήσεων  $X_t$  μιας τυχαίας μεταβλητής  $X$ , κάθε μια από τις οποίες λαμβάνεται τη χρονική στιγμή  $t$ . Δηλαδή συλλογή από παρατηρήσεις που έγιναν διαδοχικά στο χρόνο.



Εικόνα Π7.1: Χρονοσειρά που δείχνει αναλογικό σήμα συναρτήσει του χρόνου  $t$

Η εξέλιξη της τιμής του πετρελαίου ή αξία μιας μετοχής, οι πωλήσεις ενός προϊόντος σε ένα μήνα ή σε ένα χρόνο, αποτελούν χρονοσειρές.

Ο κυριότερος στόχος στην ανάλυση χρονοσειρών είναι η επιλογή και προσαρμογή ενός μοντέλου που να προσεγγίζει ικανοποιητικά τα δεδομένα και η χρησιμοποίηση του τελικού μοντέλου για πρόβλεψη.

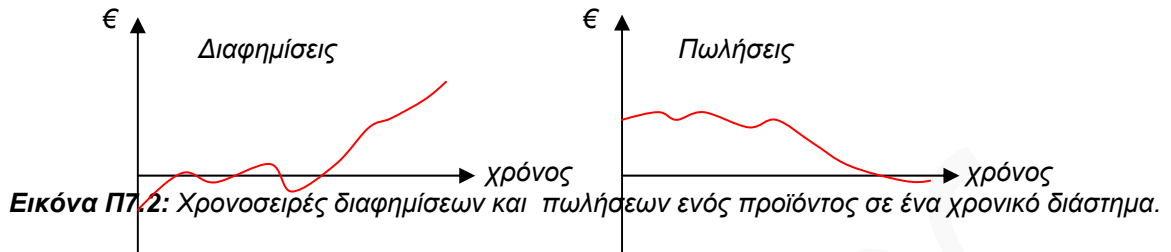
Παράδειγμα 1:

Οι πωλήσεις ενός προϊόντος σε ανά μήνα.

Σκοπός;

❖ Πρόβλεψη και σχεδιασμός.

- ❖ Σύγκριση, δαπάνες για διαφημίσεις και αυξήσεις στις πωλήσεις, σύγκριση των 2 χρονοσειρών.

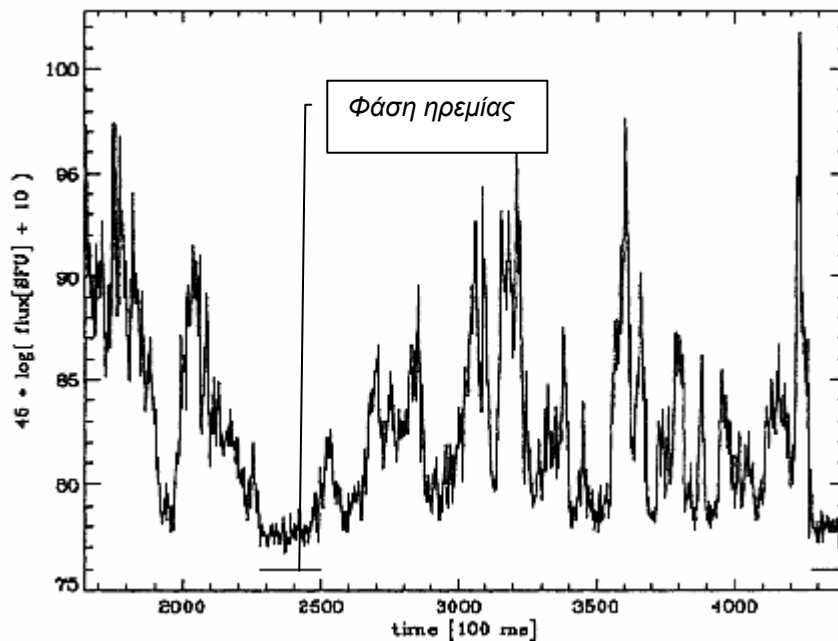


### Παράδειγμα 2

Ηλιακή έκλαμψη (solar flare), παρατήρηση σε ραδιοσυχνότητες ~300MHz

Σκοπός:

- ❖ Περιγραφή για σύγκριση με θεωρητικά μοντέλα
- ❖ Κατανόηση διαδικασιών που παράγουν τις ΧΣ, καθοδήγηση στη δημιουργία μοντέλων
- ❖ Χρήση επιτυχημένων μοντέλων για προβλέψεις.

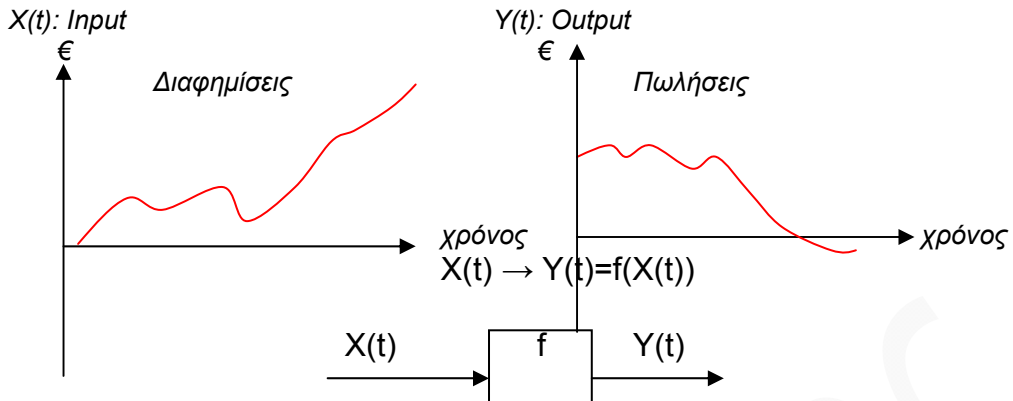


**Εικόνα Π7.3:** Το τμήμα της χρονοσειράς από 1650-4400 έλαβε χώρα στις 15/11/85 07:54:44 και παρατηρήθηκε από radio spectrometer (ανάλυση χρόνου 100ms) στη Ζυρίχη.

### Π7.2 Σκοποί ανάλυσης μιας Χρονοσειράς

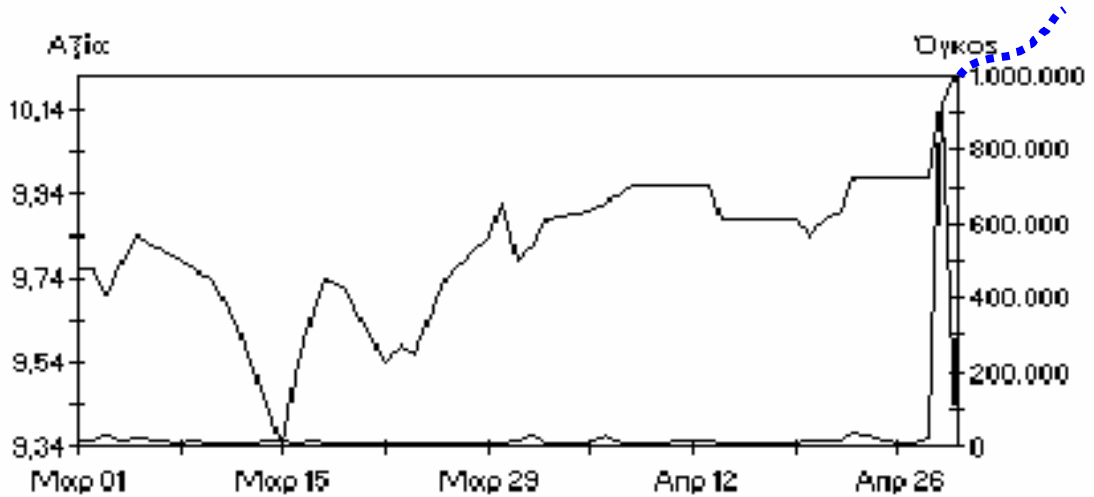
- ❖ Περιγραφή (description): Κάνουμε πάντα μια γραφική παράσταση της χρονοσειράς, η περιοδικότητα (seasonal effects), η τάση (trend), η αλλαγή τάσης (με το μάτι, και αριθμητικά) αποτελούν απλή περιγραφή της ΧΣ. Τα στοχαστικά μοντέλα (στοχαστικές διαδικασίες), όπως π.χ. 'η ΧΣ παριστάνει λευκό θόρυβο' αποτελούν προχωρημένη περιγραφή της ΧΣ.

- ❖ Εξήγηση (explanation): Έχουμε 2 ή περισσότερες ΧΣ, μπορεί η μια να εξηγεί την άλλη;



Εικόνα Π7.4: Εξήγηση μιας ΧΣ από μια άλλη.

- ❖ Πρόγνωση (prediction): Από μια ΧΣ μπορούμε να προβλέψουμε το μέλλον, και με πόση ακρίβεια;



Εικόνα Π7.5: Πρόβλεψη μέσω χρονοσειράς.

- ❖ Έλεγχος (control)
- ❖ Κατανόηση της διαδικασίας:

### Π7.3 Είδη Χρονοσειρών

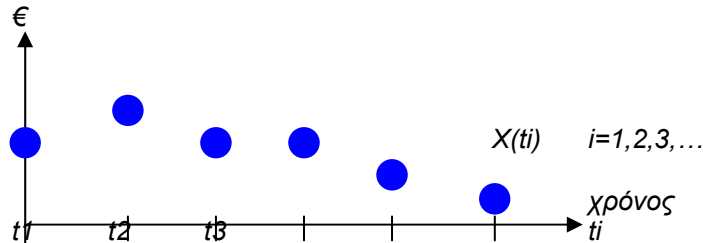
1. Συνεχής Χρονοσειρά (continuous) : Παρατηρείται συνεχώς.



Εικόνα Π7.6: Μορφή συνεχούς ΧΣ.

2. Διακριτή Χρονοσειρά (discrete): Εμφανίζεται με διακριτές τιμές. Οι διαδοχικές παρατηρήσεις δεν είναι ανεξάρτητες, άρα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας τη

σειρά των παρατηρήσεων. Ακριβώς αυτή η εξάρτηση επιτρέπει την πρόγνωση του μέλλοντος με βάση το παρελθόν



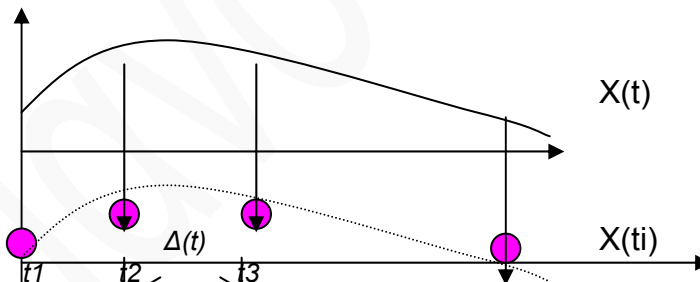
Εικόνα Π7.7: Μορφή διακριτής ΧΣ.

3. Sampling (read off, digitize): Διαβάζουμε και κρατάμε από συνεχή ΧΣ τιμές μόνο σε σημεία με σταθερή χρονική απόσταση  $\Delta t$  (sampling time/interval) ή μετράμε εξ' αρχής μόνο σε διακριτές χρονικές στιγμές  
Το  $X(t_i)$  είναι άθροισμα ή ολοκλήρωμα για όλο το  $\Delta t$ .
- Η βροχή ανά  $m^2$  ανά μέρα, είναι το άθροισμα όλων των βροχοπτώσεων για κάποιο διάστημα)
  - Η ακτινοβολία από τον ήλιο.

$$X_{t_i} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_{i-1}}^{t_i} f(t) dt \quad (7.1)$$

Όπου:

$f(t)$  η συνεχής ακτινοβολία  
 $t_i - t_{i-1} = \Delta t$



Εικόνα Π7.8: Μετατροπή ΧΣ  $X(t)$  σε ΧΣ  $X(t_i)$ .

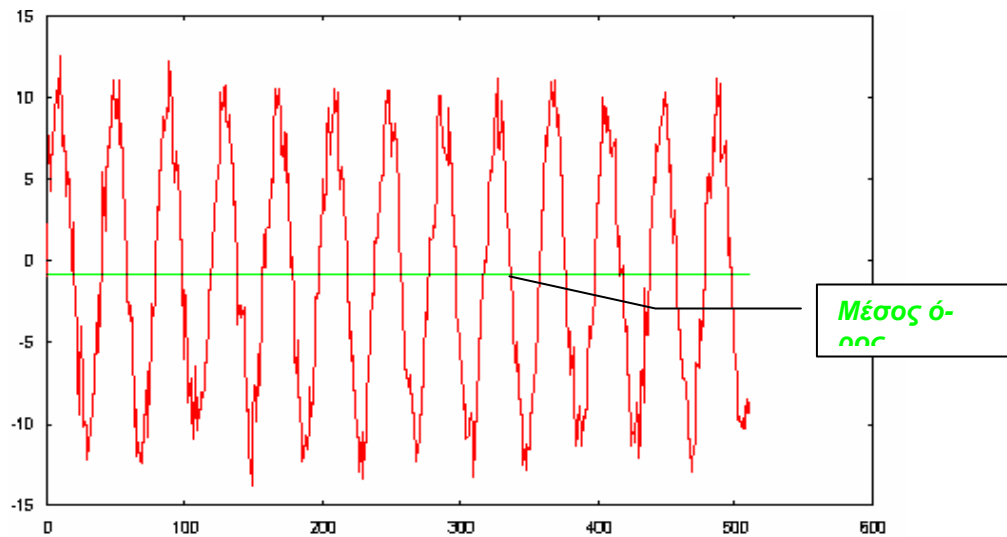
Στην στατιστική θεωρία για την ανάλυση ΧΣ συνήθως, οι διαδοχικές παρατηρήσεις δεν είναι ανεξάρτητες, άρα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη μας τη σειρά των παρατηρήσεων. Η εξάρτηση αυτή επιτρέπει την πρόγνωση του μέλλοντος με βάση το παρελθόν.

4. Ντετερμινιστική ΧΣ: Επιτρέπει πρόγνωση με ακρίβεια
5. Στοχαστική ΧΣ: Επιτρέπει προβλέψεις μόνο εν μέρει, 'με πιθανότητα  $p$  θα συμβεί  $A$ , ...'

#### Π7.4 Στοιχεία Χρονοσειράς

1. Μέσος όρος  $\mu$ : Είναι η μέση τιμή όλων των τιμών της ΧΣ.

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X(t_i) \quad (7.2)$$

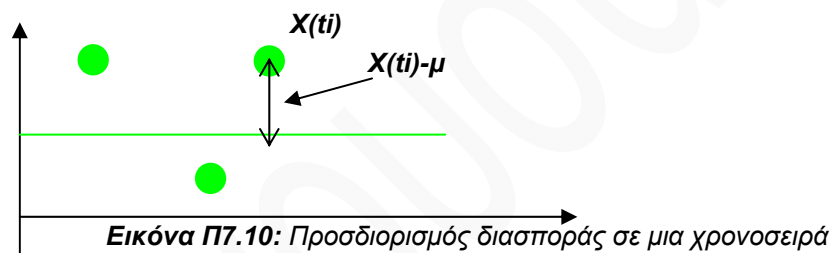


Εικόνα Π7.9: Προσδιορισμός μ.ο σε μια ΧΣ

2. Διασπορά  $\sigma^2$ :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X(t_i) - \mu)^2 \quad (7.3)$$

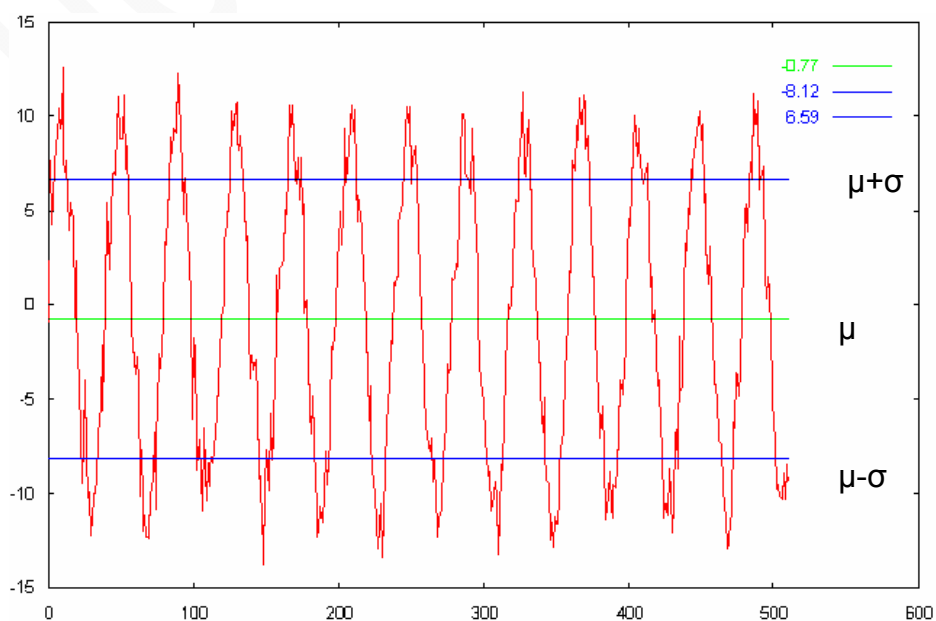
Μέσος όρος των αποκλίσεων από τη μέση τιμή στο τετράγωνο



Εικόνα Π7.10: Προσδιορισμός διασποράς σε μια χρονοσειρά

3. Standard deviation: Είναι η μέση απόκλιση από τη μέση τιμή.

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X(t_i) - \mu)^2} \quad (7.4)$$

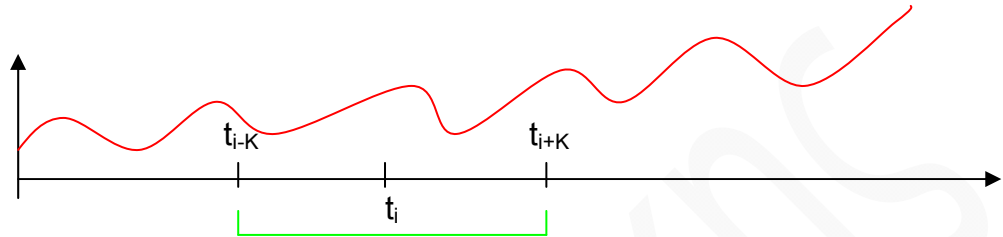


**Εικόνα Π7.11:** Μεταξύ  $\mu - \sigma$  και  $\mu + \sigma$  βρίσκονται τα περισσότερα σημεία της ΧΣ,  
Το διάστημα αυτό μας δίνει τη διακύμανση των τιμών της ΧΣ

Για τη Χ.Σ  $X(t_i)$ ,  $i=1,2,3,\dots,N$  έχουμε:  $\sigma^2=54.10$   $\sigma=7.36$   $\mu=-0.77$

4. Τρέχοντας μέσος όρος (running mean, moving average)

$$\mu(t_i; K) = \frac{1}{2K+1} \sum_{j=i-K}^{i+K} X(t_j) \quad (7.5)$$



Ο τρέχων μέσος όρος αλλάζει στο χρόνο

5. Στασιμότητα (stationarity):

Μία ΧΣ είναι στάσιμη αν δεν υπάρχει συστηματική αλλαγή του μέσου όρου και της διασποράς στο χρόνο. Η στασιμότητα είναι προϋπόθεση για τα περισσότερα εργαλεία της ανάλυσης της ΧΣ ( φασματική ανάλυση) και γι' αυτό οι μη στάσιμες ΧΣ μετατρέπονται σε στάσιμες για τη μελέτη τους.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A. Kylling et al. Twilight tropospheric and stratospheric photo dissociation rates derived from balloon borne radiation measurements Atmos. Chem. Phys. 3 377-385 (2003)
2. Atmospheric Sciences Brown Bag Seminar Pacific Northwest National Laboratory April 25 (2002)
3. B. Schmid, J. J. Michalsky, D. W. Slater, J. C. Barnard, R. N. Halthore, J. C. Liljegren, B. N. Holben, T. F. Eck, J. M. Livingston, P. B. Russell, T. Ingold, and I. Slutsker, "Comparison of Columnar Water-Vapor Measurements from Solar Transmittance Methods," Appl. Opt. **40**, 1886-1896 (2001).
4. Black, G., Hill, R.M., Sharpless, R.L., Slanger, T.G. & Albert, N. Laboratory studies of  $N_2O$  relevant to stratospheric processes. J. Photochemistry, 22, 369, (1983).
5. Bohn B et al. Measurement of atmospheric  $O_3$  photolysis frequencies using filterradiometry. Journal of geophysical Research Vol.10910S90 2004
6. C. David Cooper F. C Alley Έλεγχος αέριας ρύπανσης (2002)
7. C.Chatfield The analysis of time series an Introduction (1989)
8. Carter, W.P.L A detailed mechanism for the gas-phase (1990)
9. Cliff, S. S. & Thiemens, M. H. The  $^{18}O/^{16}O$  and  $^{17}O/^{16}O$  ratios in atmospheric nitrous oxide: A mass-independent anomaly, Science, 278, 1774, (1997).

10. David Plummer presented the GCC Summer school Montreal, August 7-13 (2003)
11. Eck, T.F. et al. Wavelength dependence of the optical depth of biomass burning, urban and desert dust aerosols, *J. Geophys. Res.*, 104 (1999)
12. Helene Cotte et al. Transformation of Irradiance Measurements into Spectral Actinic Flux for Photolysis Rates Determination *Journal of Atmospheric Chemistry* 26 1-28 (1997)
13. Holben B.N. et al: AERONET - A federated instrument network and data archive for aerosol characterization, *Rem. Sens. Environ.*, 66, 1-16 (1998)
14. <http://ap.physics.uoc.gr/theory/ch4/node6.html>
15. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html>
16. <http://www.atmosphere.mpg.de/enid/2295>
17. <http://www.ciesin.org/docs/o11-457/011-457.html>
18. <http://www.itass.dk/trozbas.htm>
19. <http://www.phas.ucalgary.ca/~annlisen/teachig/chem421/chem421-lecture8.html>
20. Huiyan Yang et al. Sensitivity of photo dissociation rate coefficients and O<sub>3</sub> photochemical tendencies to aerosols and clouds *Journal of geophysical research* vol.109 D24301 (2004)
21. JPL Publication 02-25 Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 14 February 1 (2003)
22. Kanakidou M. Υπολογιστική Χημεία περιβάλλοντος-Σημειώσεις μαθήματος τμήματος Χημείας Παν. Κρήτης (2003)
23. Kanakidou M. Ειδικά κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας (2004)
24. Kasha, M, & D. E. Brabham, Electronic structure and sensitization in Singlet Oxygen (Ed. H. H. Wasserman & R. W. Nurray), Academic Press, p.26. (1979)
25. Καζανζίδης Αν. Θεωρητικές διακυμάνσεις της UV και σύγκριση με φασματικές μετρήσεις (Διδακτορική διατριβή) –ΑΠΘ 2004
26. Κουιμπζή Θ. Φυτιανού Κ. Χημεία Περιβάλλοντος (1998)
27. Κουτσογιάννης Δ. Ατμόσφαιρα και κλίμα (2003)
28. Κουτσογιάννης Δ. & Ξανθόπουλος Θ. Τεχνική υδρολογία (1999)
29. Laurent Vuilleumier et al. Variability in ultraviolet total optical depth during the Southern California Ozone Study (SCOS97) *Atmospheric Environment* 351111-1122 (2001)
30. Maric, D., & Burrows, J.P. Formation of N<sub>2</sub>O in the photolysis/ photo excitation of NO, NO<sub>2</sub> and air. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 66, 291, (1992).
31. Matsumi Y et al. Quantum yields of production of O<sup>1</sup>D in the UV photolysis of ozone. Recommendation based on evaluation of laboratory data. *Journal of geophysical Research* Vol.107 NO.D3 4024 (2002)
32. Modification of the chemical environment during long-range transport M. Auvray & I. Bey GEOS-CHEM (Meeting – April 2005)
33. Μάμασης Ν et al Υδρομετεωρολογία- Γενικά χαρακτηριστικά της ατμόσφαιρας ΕΜΠ (2002)
34. Μπάης Α. Εισαγωγή στη Φυσική της Ατμόσφαιρας (Σημειώσεις μαθήματος τμήματος Φυσικής Α.Π.Θ) (2002)

35. Prasad, S. S. Natural atmospheric sources and sinks of nitrous oxide: 1. An evaluation based on 10 laboratory experiments. *J. Geophys. Res.*, 99, 5295, (1994).
  36. R.E Shetter et al. Photolysis frequency of NO<sub>2</sub> Measurement and modeling during the international photolysis frequency measurement and modelling Research Triangle Park, North Carolina 27709 (2003)
  37. Shawm J Rossele et al. Photolysis Rates for CMAQ chapter 14 EPA/600/R-99/030 (1999)
  38. Stone, F. S. Electronic factor in chemisorption and catalysis. in *Chemistry of the Solid State*, edited by W. E. Garner, p. 394, Butterworth, London, (1955).
  39. W. Junkerman et al. " Photolysis frequency of NO<sub>2</sub>: Measurement and modelling during the international Photolysis Frequency and modelling in ter-comparison" *Journal of geophysical research* vol. 108 no D16, 8544
  40. Wolfgang Junkermann and Andreas Voltz Thomas "A Photoelectric Detector for the measurement of photolysis Frequencies of ozone and other atmospheric molecules" *Journal of atmospheric chemistry* 8 203-227 (1989)
  41. X. Tang et al. Changes in tropospheric composition and air quality *Journal of Photochemistry and Photobiology Biology* 46 83-95 (1998)
  42. Xuexi Tie et al. Assessment of the global impact of aerosols on tropospheric oxidants *Journal of geophysical research* vol.110 D03204 (2005)
  43. Zaveri Raul et al Ozone production Efficiency in the Nashville Urban Plume. (2002)
  44. Ζάνης Πρ. Εργαστήριο Φυσικής Ατμόσφαιρας-Α.Π.Θ. (2003)
-