



Тайны облаков

Доктор
физико-математических наук

В.С.Махмутов,
Е.Н.Мочалова,

доктор
физико-математических наук

Ю.И.Стожков,
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН, Московский
физико-технический институт

Откуда они берутся

Наверное, каждый человек хоть раз в жизни любовался небом, его цветом, меняющимся в течение дня, причудливыми формами и плавным движением облаков. Но облака нужны нам не только для поэтичных пейзажей — они влияют на баланс между энергией, поступающей на Землю от Солнца, и энергией, рассеивающейся обратно в околоземное пространство. Чем больше и плотнее облачный покров, тем меньше энергии проходит от Солнца в атмосферу и на поверхность Земли.

Облака играют важную роль в формировании климата и в то же время являются фактором неопределенности в существующих теоретических и численных моделях. Это особо подчеркнуто в последних докладах Межправитель-

ственной комиссии по изменению климата («Intergovernmental Panel on Climate Change», IPCC 2013, 2015). Главная причина — сложность формирования глобального облачного покрова. Как образуются облака, почему иногда из них вырастают тучи, какова природа атмосферного электричества вообще и молний в частности? Все эти вопросы стоят перед человечеством уже многие века, однако найти ответы и построить единую, непротиворечивую модель пока не удается.

Считается, что примерно половина облачности, то есть самих водяных капель, зарождается на центрах конденсации, которые образуются непосредственно в атмосфере, внутри будущего облака. Этот процесс называется нуклеацией, и состоит он в следующем. Сначала какие-то из молекул, которые

имеются в воздушной среде, объединяются в комплексы, из них формируются мельчайшие частицы — аэрозоли. Затем аэрозоли трансформируются в центры конденсации, на них начинают расти водяные капли — будущая основа облаков. Другая половина облачных капель не требует нуклеации, а образуется на готовых аэрозолях, которые поднимаются в атмосферу с поверхности земли, морей и океанов. Эти аэрозоли включают в себя пылинки, частички соли (высохшие брызги), частицы, которые попадают в атмосферу в результате лесных пожаров, извержений вулканов и т. д.

Аэрозоли и сами по себе играют важную роль в энергетическом балансе атмосферы Земли. С одной стороны, они тоже рассеивают и поглощают солнечную радиацию (так называемый прямой эффект от аэрозолей в земной атмосфере). С другой стороны, аэрозоли участвуют, как упоминалось выше, в образовании центров конденсации, на которых образуются водяные капли. Чем выше концентрация аэрозолей в атмосфере, тем больше центров образования капель, больше время жизни облаков и, как следствие, больше солнечного света отражается от атмосферы. Таким образом, увеличение концентрации аэрозолей в атмосфере может привести к понижению температуры на Земле.

1
Экспериментальная установка международного проекта CLOUD в ЦЕРНе. В центре рабочая камера, внутри которой создаются необходимые «атмосферные» условия, вокруг нее различные научно-исследовательские приборы



Увеличение облачного покрова усиливает также парниковый эффект. Суть его в том, что часть энергии, которую излучает Земля в инфракрасном (тепловом) диапазоне, поглощается в атмосфере и не может выйти в околоземное пространство. Рассеяние солнечного тепла и удержание тепла Земли частично компенсируют друг друга.

В 1912 году австрийский физик Виктор Гесс открыл космические лучи — потоки заряженных частиц (протоны, альфа-частицы, электроны и другие) в земной атмосфере, приходящие к нам из Галактики. За свое открытие он получил Нобелевскую премию по физике в 1936 году. Космические лучи определяют уровень ионизации всей земной атмосферы, они — основной генератор ионов на высотах от 3—5 км до 50—70 км. На меньших высотах помимо космических лучей существенный вклад в ионизацию вносит естественная радиоактивность земной поверхности. Но какова роль ионов, а значит, и космических лучей в формировании облаков? Ответ на этот вопрос до сих пор не найден.

Процессы образования облаков в земной атмосфере очень сложны, их физико-химическая природа полностью не изучена. Международное сообщество ученых пришло к выводу, что необходим комплексный подход к решению данной проблемы как с точки зрения экспериментальных исследований, так и с точки зрения теории и моделирования. В 2009 году в Швейцарии, в Европейском центре ядерных исследований (ЦЕРН), начались исследовательские работы в рамках международного эксперимента CLOUD (Cosmics Leaving OUtdoor Droplets). Одна из главных задач данного проекта — комплексное изучение нуклеации, а также влияния на нее различных факторов (химического состава, аэрозолей, ионов и пр.).

Генератор облаков

Кратко рассмотрим установку, которую начали строить в ЦЕРНе в 2006 году. Ее ядро — стальная цилиндрическая камера диаметром 3 м и высотой почти 3,7 м. В камере можно создавать различные физико-химические условия, подобные тем, которые существуют в реальной земной атмосфере на разных высотах, а также поддерживать необходимые температуру, давление, концентрации азота, кислорода, озона, водяных паров и других веществ. Установка позволяет изучать влияние естественного ионизирующего фона космических лучей на процесс нуклеации. Для измерения этого фона сотрудники Физического института им. П.Н.Лебедева создали детектор, который с высокой точностью



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

регистрирует поток галактических космических лучей в экспериментальном зале. Чтобы оценить влияние дополнительной ионизации, в камеру подают поток заряженных частиц от ускорителя. Его пространственно-временные характеристики измеряются с помощью другого прецизионного детектора, созданного нашими же специалистами, — сцинтилляционного годоскопа.

Внутри камеры есть электроды, способные создавать электрическое поле напряженностью до 30 кВ/м и быстро удалять ионы из рабочего объема. Тем самым открывается возможность исследовать особенности нуклеации на нейтральных частицах.

Система ультрафиолетовых излучателей создает внутри камеры необходимую концентрацию паров серной кислоты — они присутствуют в земной атмосфере, и, как оказалось, это один из важных компонентов, определяющих процесс нуклеации. Пары серной кислоты получают фотолитическим окислением диоксида серы под действием ультрафиолета в присутствии озона и паров воды. Уровень излучения, а соответственно и концентрация паров H_2SO_4 контролируются специальными датчиками и измерительной системой.

Комплекс высокоточных научных приборов позволяет измерять ионный, химический, аэрозольный состав среды в камере CLOUD. Например, спектрометр NAIS (Neutral cluster and Air Ion Spectrometer) измеряет концентрацию нейтральных и заряженных аэрозольных частиц величиной до нанометра (10^{-9} м) и выдает информацию об их распределении по размерам. Химический состав кластеров изучается с помощью трех масс-спектрометров.

Параметры среды внутри камеры измеряются и поддерживаются на необходимом уровне с высокой точностью и в широких пределах, что позволяет исследовать процесс нуклеации детально, с момента образования ионов до появления водяных капель. Отметим уникальность проекта CLOUD — это первое комплексное экспериментально-теоретическое исследование атмосферного процесса нуклеации, начиная с молекулярного уровня.



Космические лучи увеличивают облачность

Первые эксперименты на установке CLOUD были посвящены изучению двухкомпонентной (вода, серная кислота) и трехкомпонентной (вода, серная кислота, аммиак) нуклеаций. Источники аэрозолей серной кислоты в атмосфере — выбросы отходов химической и металлургической промышленности. Кроме того, эти аэрозоли образуются в атмосфере при реакции водяного пара и вулканического выброса, содержаще-

го серу. Краткая схема экспериментов приведена на рис. 2. Временной интервал А соответствует чистым условиям, когда в камере отсутствуют пары серной кислоты: УФ-излучатели выключены, ионов нет — их убирает очищающее электрическое поле. Нуклеация в камере при этом не наблюдается. Далее, на участке Б включаются УФ-излучатели и образуются молекулы серной кислоты. При этом ионы по-прежнему отсутствуют, что позволяет наблюдать слабую нейтральную нуклеацию в присутствии только H_2SO_4 . Затем электрическое

поле выключается, и космические лучи, проникающие в камеру, создают естественную ионизацию молекул воздушной смеси. Начинается ионно-индуцированная нуклеация (интервал В). Скорость данного процесса существенно увеличивает дополнительная ионизация, вызванная потоком частиц от ускорителя (интервал Г). Температуру стабилизировала с точностью до $0,01^\circ\text{C}$ специальная система с несколькими десятками термодатчиков, способная работать в диапазоне от -70°C до $+40^\circ\text{C}$; в данном случае было $+5^\circ\text{C}$.

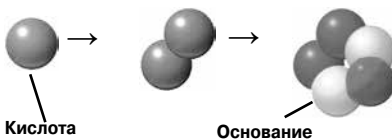
Присмотримся к кластерам

Химический состав кластеров изучают с помощью трех масс-спектрометров APiTOF (Atmospheric Pressure Interface Time of Flight Mass Spectrometer). Два из них регистрируют положительные и отрицательные ионы в камере, третий оснащен химическим источником ионизации — он превращает нейтральные частицы в ионы и позволяет их регистрировать.

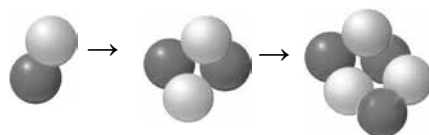
Отрицательно заряженные кластеры включали в себя ионы HSO_4^- и HSO_5^- , также были обнаружены малые концентрации NO_3^- . Положительно заряженные кластеры содержали ионы протонированного диметиламина $\text{DMA}\cdot\text{H}^+$ и протонированные легкие органические примеси, как правило, азотсодержащие. Кластеры образовывались путем последовательного присоединения кислот (серная кислота) и оснований (аммиак и диметиламин).

Здесь и далее n — количество молекул серной кислоты, m — диметиламина, а состав кластера записывается как (n, m) . Нуклеация отрицательно заряженных частиц происходит следующим образом.

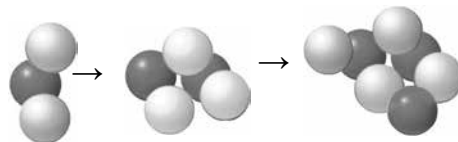
На первой стадии образуется димер $(2, 0)$ $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (вместо HSO_4^- может быть также HSO_5^-), где ион HSO_4^- — донор электронной пары. Далее каждая молекула кислоты стабилизируется молекулой диметиламина, следуя по цепочке кислотно-основных пар: $(3, 2) \rightarrow (4, 3) \rightarrow (5, 4) \rightarrow (n, m = n-1)$.



Нейтральная нуклеация протекает по тому же механизму, что и ионно-индуцированная: начальное образование кислотно-основной пары ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{DMA}$), эквивалентной $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HSO}_4^-$ в отрицательно заряженных кластерах, последующее присоединение дополнительных пар $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{DMA}$: $(1, 1) \rightarrow (2, 2) \rightarrow (3, 3) \rightarrow (n, m = n)$.



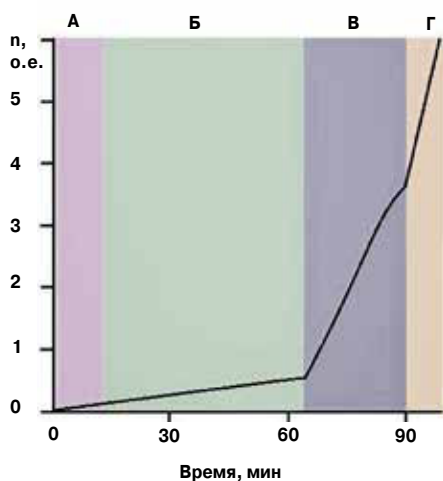
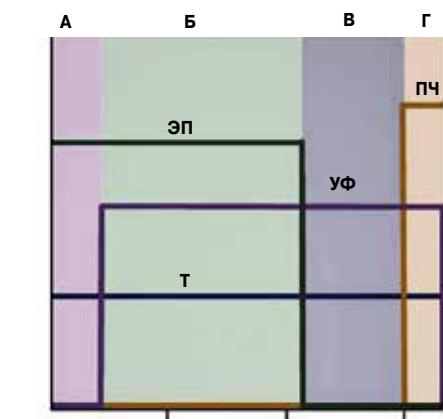
Нуклеация положительно заряженных частиц начинается с образования димера $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{DMA}\cdot\text{H}^+$, в котором ион $\text{DMA}\cdot\text{H}^+$ выступает акцептором электронной пары. Далее кластеры образуются последовательными присоединениями кислот и оснований по цепочке $(1, 2) \rightarrow (2, 3) \rightarrow (3, 4) \rightarrow (n, m = n+1)$. Мономеры $\text{DMA}\cdot\text{H}^+$ в эксперименте не наблюдались, так как их отношение массы к заряду вне диапазона чувствительности измерительных приборов.



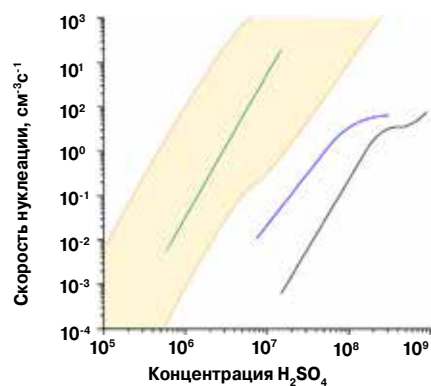
После формирования кластеров, содержащих три молекулы серной кислоты, нуклеация продолжается с постоянной скоростью, независимо от заряда. Темпы роста, вероятно, ограничиваются скоростью поступления серной кислоты в камеру или частотой столкновений частиц.



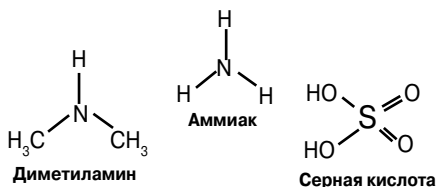
ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ



2
Вверху временная динамика условий внутри рабочей камеры установки *CLOUD*: пучок частиц от ускорителя (ПЧ), ультрафиолетовое излучение (УФ), электрическое поле (ЭП) и температура (Т). Внизу: изменение скорости нуклеации частиц размером 1,7 нм (концентрация n в относительных единицах — о. е.)



3
Графики зависимости скорости нуклеации от концентрации серной кислоты; параметры для кривых — в тексте. Только в присутствии диметиламина (левая кривая) экспериментальные данные совпадают с наблюдаемыми в природе скоростями (закрашенная область)



Мы видим, что ионы существенно влияют на образование центров нуклеации. Присутствие ионов ускоряет нуклеацию частиц с размером 1–5 нм в десятки раз. Однако полученные скорости оказались значительно ниже наблюдаемых в природе. Поэтому начался поиск химических соединений, которые имеются в атмосфере и могут заметно влиять на этот процесс. Один из важных результатов эксперимента связан с обнаружением заметного вклада диметиламина ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$).

Диметиламин в атмосфере

Диметиламин (ДМА) — бесцветный пахучий газ, производное аммиака, но в его молекуле вместо двух атомов водорода присутствуют две метильные группы CH_3 . Источник диметиламина в атмосфере — многочисленные природные белковые вещества.

На рис. 3 показано, как скорость нуклеации частиц размером 1,7 нм зависит от концентрации серной кислоты при различных условиях. Все эти эксперименты проходили в присутствии галактических космических лучей, то есть когда есть ионы в камере.

Правая кривая — данные, полученные при наличии воды, серной кислоты и аммиака (2 pptv NH_3 , соответственно 2 молекулы аммиака на триллион (10^{12}) молекул воздуха). Средняя кривая — скорости нуклеации при тех же условиях, но с более высокой концентрацией аммиака (кривая соответствует усредненному значению в диапазоне изменения концентрации 3—250 pptv). В обоих случаях наличествовал и диметиламин, но лишь менее 0,1 pptv.

Левая кривая — скорости нуклеации в газовой среде, содержащей водяной пар, серную кислоту и диметиламин (5–13 pptv); концентрация аммиака — 10 pptv. Закрашенная область на графике — реальные скорости нуклеации, наблюдаемые в земной атмосфере.

Таким образом, впервые экспериментально установлено, что диметиламин в очень малых концентрациях ускоряет нуклеацию более чем в 1000 раз по сравнению с аммиаком. Молекулярный анализ показал, что высокие скорости нуклеации объясняются высокой стабильностью кластеров серной кислоты и диметиламина. Эти результаты подтверждаются теоретическими расчетами, основанными на квантово-химических вычислениях энергий связи кластеров.

Имеем на данный момент

Итак, эксперимент дал возможность изучить процесс образования облаков и сделать несколько важных выводов. На данном этапе опытным путем иссле-

дованы образование и рост кластеров молекул и впервые установлено, что скорость нуклеации возрастает с увеличением концентрации паров серной кислоты и аммиака, которые служат центрами конденсации. Присутствие же ионов, образуемых космическими лучами, увеличивает скорость нуклеации в десятки раз по сравнению с нуклеацией на нейтральных частицах. Особенно этот эффект был значимым в доиндустриальную эпоху, когда нуклеация происходила только под действием природных процессов. В настоящее время он затушевывается воздействием антропогенных факторов — выбросами больших количеств серной кислоты, углекислого газа и др.

В эксперименте *CLOUD* получен очень важный результат: даже незначительные добавки диметиламина увеличивают скорость нуклеации на два-три порядка, что соответствует значениям, наблюдаемым в реальной атмосфере. В современной промышленности все шире используют водные растворы аминов (моноэтаноламин, дигликольамин и др.) — в частности, на нефтегазовых предприятиях для абсорбции попутных газов (например, CO_2). Поэтому нужен повсеместный мониторинг содержания аминов в земной атмосфере. Эксперименты, о которых мы рассказали, позволяют определить, какие параметры наиболее важны для процессов нуклеации, а значит, и для надежного прогноза глобальных изменений климата.

Литература

- Kirkby J., et al. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. «Nature», 2011, 476, 7361, 429–433.
- В.С. Махмутов, Ю.И. Стожков. Международный эксперимент *CLOUD*: частицы и облака. «Природа», 2012, 12, 27–33.
- Almeida J., et al. Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere. «Nature», 2013, 502, 7471, 359–363.
- Kürten A., et al. Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid-dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions. «Proceedings of National Academy of Sciences of USA», 2014, 111, 42, 15019–15024.
- Riccobono F., et al. Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles. «Science», 2014, 344, 6185, 717–721.