

LA CONCENTRACIÓN DE MONÓXIDO DE NITRÓGENO EN LA ATMÓSFERA TERRESTRE

E. Franco y S. Duhau

Laboratorio de Geofísica, Departamento Física. Ciudad Universitaria Pabellón I, 1428, Buenos Aires Argentina
duhau@df.uba.ar

El Monóxido de Nitrógeno (NO) es un agente catalizador capaz de destruir el ozono mesosférico. Una de sus fuentes es el transporte vertical desde la región E ionosférica, donde tiene el máximo de concentración. Este máximo tiene una gran variabilidad con el ciclo solar y sus valores observados son mucho mayores que las predicciones teóricas. En el presente trabajo se introduce un método para obtener el perfil de NO en la termosfera a partir parámetros ionosféricos medidos y de un modelo simple de la fisico-química de la región E que incluye la producción de iones por fotoelectrones secundarios. Además se utilizan mediciones *in situ* de la temperatura electrónica, en vez de recurrirse a la hipótesis habitual de equilibrio térmico entre electrones y neutros. Se encuentra que la inclusión de los fotoelectrones secundarios - en la termosfera media - y de valores de la temperatura electrónica tan altos como los obtenidos *in situ* - en la baja termosfera - es necesaria para obtener un buen acuerdo entre las predicciones y los valores observados de NO.

Nitric oxide leads to a catalytic reaction able to destroy ozone at mesospheric heights. One of the sources of mesospheric nitric oxide is its vertical transport from the ionosphere, where it has its maximum thermospheric concentration. A very large variability of this concentration with solar activity, well above the predictions, is observed there.

In the present work a method to infer NO concentration from measured ionospheric parameters and a simple physicochemical model of the ionospheric composition is presented. The model includes *in situ* measured electron temperatures, instead the usual assumption of thermal equilibrium between electrons and neutral and ion production by secondary photoelectrons, and

A good agreement between theoretical computations and observations is found only if secondary photoelectrons - at the middle thermosphere - and electron temperatures as high as the ones *in situ* measured - in the lower thermosphere - are included in the model.

1. INTRODUCCIÓN

El Monóxido de Nitrógeno (NO) es un componente neutro minoritario de la atmósfera terrestre que, además de ser el principal componente ionizable en la región D y el agente de transferencia de carga entre los iones mayoritarios en la región E (ver ref. 1 y las referencias incluidas en la misma) es uno de los agentes catalizadores capaces de destruir el ozono mesosférico².

Una de las fuentes de NO mesosférico es su transporte vertical desde la región E ionosférica^{3,4}, donde tiene el máximo de concentración. Este máximo se ubica entre los 100 y 110 km. de altura, zona donde también la densidad electrónica es máxima y donde las mediciones *in situ* muestran el mayor desequilibrio térmico entre iones y electrones. Las observaciones también muestran una gran variabilidad del máximo de concentración de NO con el ciclo solar⁵ y los valores observados ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ a $105 \pm 2,5$ km. de altura) son mucho mayores que los predichos por los modelos teóricos de formación del NO^{6,7}.

Por otra parte las mediciones de temperatura electrónica, en la ionosfera, son contradictorias: mientras que mediante las mediciones *in situ*, con sondas de Lagmuir, se obtienen valores de la temperatura electrónica superiores a la del gas neutro⁸ los inferidos de los espectros de radar indican que existe equilibrio térmico entre ambos gases. Sin embargo, Duhau y Azpiazu⁹ mostraron que la frecuencia de colisión entre electrones y el gas neutro por el método de absorción desviativa constituye una medición indirecta de la temperatura electrónica a la altura de pico de densidad electrónica (105 km.) en días geomagnéticamente quietos

y que los resultados promedios de estas mediciones concuerdan con las obtenidas *in situ* en las mismas condiciones geomagnéticas.

Además, se ha encontrado que utilizando valores medidos *in situ* en condiciones equivalentes⁽¹⁾ de la temperatura electrónica y de la concentración del NO en los modelos teóricos de formación de la ionosfera, se mejora sustancialmente la predicción del perfil de concentración electrónica^{1,10} en la baja termosfera, pero en la media termosfera aún persisten discrepancias considerables.

En el presente trabajo se introduce un método de obtención del NO termosférico a partir de parámetros ionosféricos medidos, basado en el modelo de fisico-química de la región E de la Ionosfera introducido por Azpiazu y Duhau¹. Se actualiza este modelo, considerando la producción de iones por fotoelectrones secundarios, que han probado ser considerables en la termosfera media^{11,12}.

2. MODELO TEÓRICO

El NO es el agente de transferencia de carga entre los dos iones mayoritarios, O_2^+ y NO^+ en la Región-E de la ionosfera. Por lo cual su concentración está relacionada con la de estos iones

El modelo de formación de región E de Azpiazu y Duhau¹ permite obtener las densidades de las especies iónicas O^+ , N_2^+ , O_2^+ y NO^+ , para condiciones diurnas, si se conoce el estado termodinámico de la ionosfera y las concentraciones de los componentes de la atmósfera, en particular del NO.

TABLA 1

Reacción	Coefficiente (cm ³ s ⁻¹)	Fuente
$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$k_1 = 2.0 \cdot 10^{-11} (300/T_n)^{0.4}$	McFarland y otros ⁽¹³⁾
$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$k_2 = 1.2 \cdot 10^{-12} (300/T_n)^{0.8}$	Torr y otros ⁽¹⁴⁾
$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$k_3 = 1.4 \cdot 10^{-10} (300/T_n)^{0.4}$	McFarland y otros ⁽¹⁵⁾
$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$k_4 = 5.1 \cdot 10^{-11} (300/T_n)^{0.8}$	Lindinger y otros ⁽¹⁶⁾
$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	$k_5 = 4.4 \cdot 10^{-10}$	Lindinger y otros ⁽¹⁷⁾
$O_2^+ + e^- \rightarrow O + O$	$k_6 = 1.6 \cdot 10^{-7} (300/T_e)^{0.55}$	Torr y otros ⁽¹⁸⁾
$NO^+ + e^- \rightarrow N + O$	$k_7 = 4.2 \cdot 10^{-7} (300/T_e)^{0.85}$	Torr y otros ⁽¹⁹⁾

Reacciones químicas intervinientes en la formación de la región E y los coeficientes de reacción respectivos

Para horas alejadas del atardecer y del anochecer vale la condición de quasi-neutralidad. Entre los 90 y 14 km de altura - Región E de la ionosfera - esta condición puede expresarse como:

$$ne = n(O_2^+) + n(NO^+),$$

donde solo se han considerado los iones mayoritarios: el de oxígeno molecular, O_2^+ , y el de monóxido de nitrógeno NO^+ . Introduciendo esta igualdad en el modelo de Azpiazu y Duhau¹ se obtiene.

$$k_6 k_7 ne^3 + k_5 k_7 n(NO) ne^2 - (N k_6 + M k_7) ne - k_5 n(NO) (M + N) = 0 \quad (1)$$

con:

$$M = p(O_2^+) + k_1 n(O_2) n(O^+) + k_4 n(O_2) n(N_2^+), \quad (1.1)$$

$$N = k_2 n(N_2) n(O^+) + k_3 n(O) n(N_2^+), \quad (1.2)$$

donde los k_i son los coeficiente de las reacciones intervinientes que dependen de la temperatura neutra, T_n , o de la temperatura electrónica, T_e , según se detalla en la tabla 1 y $n(N)$ y $p(I)$ son las densidades y la producción del componente neutro N y del ion I, respectivamente

Por otra parte los iones minoritarios pueden a su vez obtenerse de las expresiones¹

$$n(N_2^+) = p(N_2^+) / (k_3 n(O) + k_4 n(O_2)) \quad (2.1)$$

$$n(O^+) = p(O^+) / (k_1 n(O_2) + k_2 n(N_2)) \quad (2.2)$$

lo que lleva a que en la Región E de la ionosfera, la ecuación (1) establezca una relación entre la densidad electrónica, ne , y la del monóxido de nitrógeno $n(NO)$, en función exclusivamente de las densidades neutras mayoritarias, la producción de iones, los coeficientes de las reacciones y las temperaturas de los reactivos.

La ecuación (1) puede ser resuelta para obtener la densidad electrónica, si se conoce $n(NO)$. A su vez, si se supone conocida la densidad electrónica, la densidad del NO puede obtenerse invirtiendo esa ecuación :

$$n(NO) = \frac{k_6 k_7 ne^3 - (N k_6 + M k_7) ne}{k_5 (k_7 ne^2 - (M + N))} \quad (2)$$

donde M y N están definidos por las expresiones (1.1) y

(1.2).

3. DATOS

Para calcular la producción de iones por ionización directa usamos las secciones eficaces de absorción e ionización de las especies neutras mayoritarias dadas por Richmond²⁰. En cuanto a los parámetros atmosféricos e ionosféricos involucrados, la situación óptima se tiene cuando se utilizan mediciones simultáneas de todos ellos, situación que raramente ocurre. En nuestro caso, existe en la baja termosfera, una medición simultánea del monóxido de nitrógeno (puntos en la figura 1) y de la densidad electrónica (línea gruesa en la figura 2), obtenidas a latitud media, al mediodía, en un día de actividad solar moderada y geomagnéticamente quieto (Wallops Island, 31/1/69, 14.00 HL, $F_{10.7} = 145$, $A_p = 6$, $K_p = 1^+$) por Mechtly y otros²¹ y por Meira²² respectivamente.

En la termosfera media hemos utilizado el perfil de densidad de NO medido por Siskind y otros¹², obtenida a latitud media, cerca del mediodía, en un día de alta actividad solar y geomagnéticamente quieto (White Sands Missile Range, 9/11/81, 15.00 HL, $F_{10.7} = 233$, $A_p = 4$). (cruces en la figura 1) Aunque la actividad solar de la medición de Siskind no se corresponde exactamente con las condiciones de la medición de Meira, las mediciones realizadas por Iwagami y Ogawa²³ muestran que la dependencia con el ciclo solar del NO decrece sustancialmente al aumentar la altura

Para los restantes parámetros, hemos utilizado mediciones en *condiciones ionosféricas equivalentes*¹, es decir, siempre que se trate de un día muy quieto ($A_p \leq 7$ y $K_p \leq 1^+$) igual latitud, hora del día, época del año y actividad solar. De esta forma se eligieron: las densidades y la temperatura de la atmósfera neutra del modelo MSIS²⁶ para el día, hora y latitud de la medición simultánea (Wallops Island, 31/1/69, 14.00 HL), la temperatura de los electrones del modelo de Duhau y Azpiazu²⁵ basado en mediciones *in situ* de la misma para $F_{10.7} = 145$, la temperatura iónica igual a la temperatura neutra dada por el modelo de MSIS²⁶ (ver figura 2) y el flujo solar incidente para $F_{10.7} = 140$ (Hinteregger y otros²⁴).

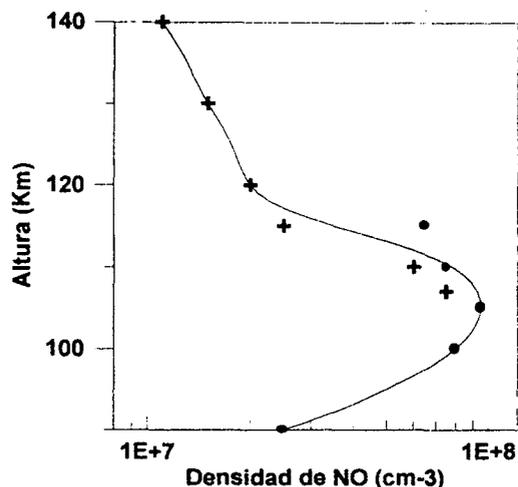


Fig 1: Densidad de Monóxido de Nitrógeno medida por Meira (puntos) y medida por Siskind y otros (cruces) junto con el perfil adoptado (línea continua).

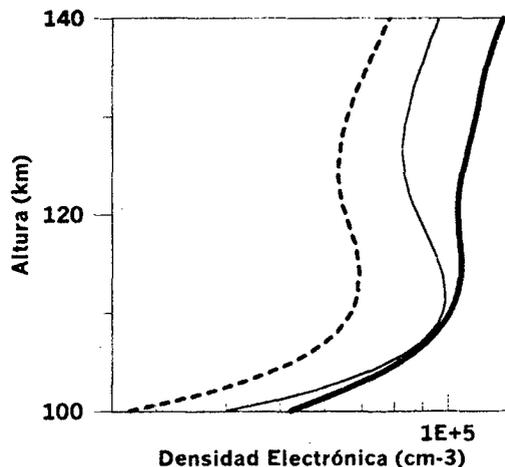


Fig.2: Densidad electrónica medida por Mechtly y otros²¹ (línea gruesa) junto con los valores calculados suponiendo: a) $T_e = T_i$ (línea de trazos); b) $T_e > T_i$ (línea fina)

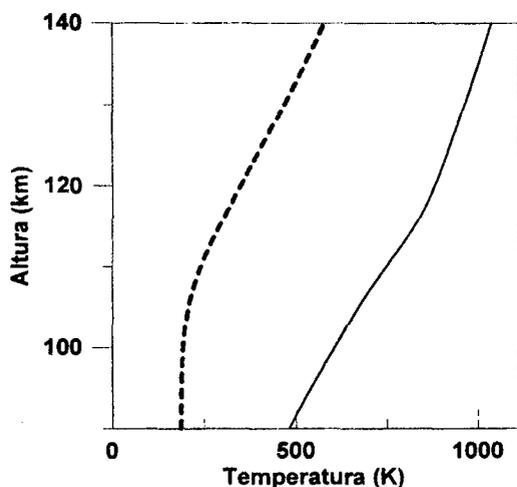


Fig.3: Temperatura neutra (línea de trazos) según el modelo MSIS para el 31/1/69, 14.00HL, Wallops Island, junto con la temperatura electrónica (línea continua) del modelo de Duhau y Azpiazu para $F_{10.7} = 145$

4. RESULTADOS

Sensibilidad del modelo a la temperatura electrónica

Como la temperatura electrónica es una de las variables que dependen más drásticamente de las condiciones de actividad solar y geomagnética, hemos estudiado primero la sensibilidad a la temperatura electrónica de la densidad de electrónica que resulta de la ecuación (1). En la figura 2, se ha graficado el perfil de densidad electrónica medido por Mechtly y otros²¹, junto con los valores calculados suponiendo: a) el equilibrio térmico entre iones y electrones; b) la temperatura electrónica in situ del modelo de Duhau y Azpiazu²⁵ ($T_e > T_i$). Puede observarse el buen acuerdo obtenido en la baja termosfera entre los valores de densidad electrónica medidos y los valores predichos, cuando se utiliza la temperatura electrónica medida *in situ*.

Cuando los rayos X ionizan a los componentes atmosféricos mayoritarios (N_2 , O_2 y O) pueden volver a

ionizar o a disociar a los componentes neutros. Richard y Torr¹¹ introdujeron una expresión sencilla que permite obtener el perfil del cociente entre la producción de iones por fotoelectrones secundarios y por ionización directa en función, R , del perfil de la atenuación de la radiación solar de 225 Å, y encontraron que la ionización secundaria por fotoelectrones produce una fracción sustancial de la producción de iones N_2^+ en toda la ionosfera, lo que coincide con cálculos teóricos realizados por Siskind y otros^{6, 12}.

Estos resultados sugieren que la discrepancia observada en la figura 3 por encima de 110 km de altura puede deberse a que el presente modelo no incluye la ionización por estos fotoelectrones.

Escribiendo la producción total de iones N_2^+ , $q(N_2^+)$, en función de la fotoionización directa y R : $q(N_2^+) = p(N_2^+) (1+R)$ y reemplazando esta expresión en la ecuación (1), es posible obtener el coeficiente utilizando como datos las mediciones de densidad electrónica y de monóxido de nitrógeno. En la figura 4, se muestran los resultados obtenidos para el coeficiente R según las diferentes hipótesis sobre la temperatura electrónica, junto con el resultado de Richard y Torr¹¹. Obsérvese que el cociente de ionización secundaria y directa calculado con nuestro modelo a partir de datos de n_e y NO obtenidos *in situ* está en muy buen acuerdo con el obtenido de la expresión de Richard y Torr¹¹ sólo si se supone que la temperatura electrónica es la obtenida a partir de mediciones *in situ* de la misma obtenida en condiciones ionosféricas equivalentes

El Monóxido de Nitrógeno

Para estudiar la sensibilidad a la temperatura electrónica y a la ionización secundaria por fotoelectrones, del contenido de NO que resulta de la ecuación (2), hemos calculado su máximo en función del cociente entre la temperatura electrónica y la temperatura iónica. Este se ha obtenido para dos casos: en uno se ignora la fotoionización secundaria y en el otro se utilizan los valores del coeficiente R resultante cuando se utiliza en el mismo la

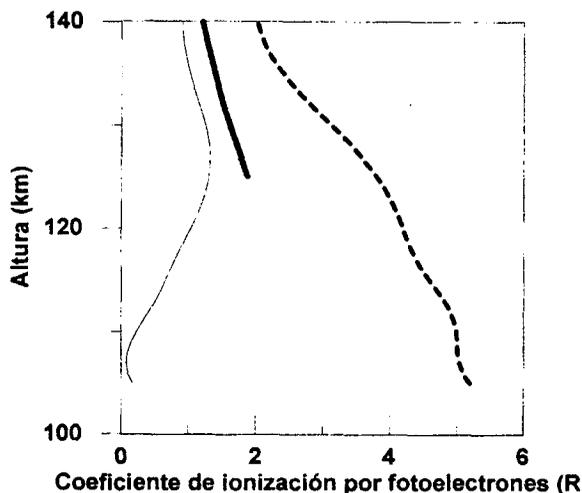


Fig. 4: Coeficiente de ionización por fotoelectrones según Richard y Torr (línea gruesa) junto con los perfiles calculados suponiendo: a) $T_e=T_i$ (línea de trazos); b) $T_e>T_i$ (línea fina).

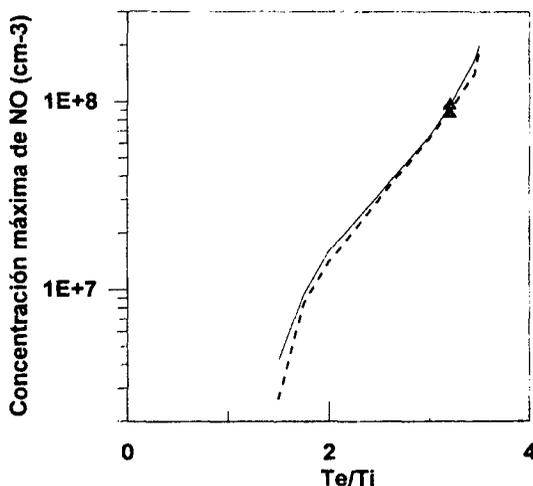


Fig. 5: Máximo de concentración de NO en función del cociente entre la temperatura electrónica y la temperatura iónica, calculada sin ionización secundaria por fotoelectrones (línea de trazos) y con ionización por fotoelectrones (línea continua). Los triángulos corresponden al valor de T_e/T_i del modelo de Duhau y Azpiazu, para $F_{10.7} = 145$.

electrónica medida *in situ* (línea fina en fig. 4). Los resultados obtenidos se han graficado en la figura 5. Puede observarse la gran sensibilidad del máximo de concentración de NO a la temperatura electrónica y la posibilidad de obtener valores de concentración de monóxido de nitrógeno del orden de magnitud de las observaciones^{5, 7, 21} ($\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ a $105 \pm 2,5 \text{ km}$. de altura) cuando se utilizan valores de temperatura electrónica tan altos como los medidos *in situ*.

No hemos graficado los valores de NO para la hipótesis de equilibrio térmico ($T_e/T_i=1$) porque en ese caso las densidades de NO resultan negativas. De hecho los modelos convencionales en los que se asume el equilibrio térmico entre iones y electrones, predicen valores de NO mucho menores que los medidos, salvo que se suponga que el flujo de rayos X es mucho mayor que el observado. Por ejemplo para baja actividad solar el flujo observado es $0.034 \text{ erg./cm}^2 \text{ s}$, mientras que si se asume equilibrio térmico el flujo necesario para explicar

el alto valor de NO es de $0,750 \text{ erg./cm}^2 \text{ s}$ a actividad solar mínima^{6,7}, lo cual está muy por encima, incluso, del flujo observado a alta actividad solar ($0,165 \text{ erg./cm}^2 \text{ s}$)⁷.

Nosotros hemos encontrado que un flujo de rayos X de $0,0504 \text{ erg./cm}^2 \text{ s}$ permite predecir el perfil de concentración de NO observado a actividad solar media si se asume que la temperatura de los electrones es la obtenida *in situ*. Dicho flujo está en acuerdo con el observado a esa actividad solar ($0,063 \text{ erg./m}^2 \text{ s}^{23}$)

5. Síntesis y conclusiones

Se presentó un método que permite obtener el perfil de NO en la baja termosfera, a partir de parámetros ionosféricos medidos, mediante un modelo físico químico simple¹ de la región E de la ionosfera y de los modelos standard de los parámetros atmosféricos.

Con este método se encontró que:

- en la baja termosfera, la concentración iónica y el máximo de concentración de NO son fuertemente dependientes de la temperatura electrónica.
- los fotoelectrones son una fuente apreciable de ionización del Nitrógeno en la termosfera media
- cuando se introduce un modelo la temperatura electrónica basado en los valores obtenidos mediante mediciones *in situ*²⁵—las que contrario a la hipótesis habitual indican un fuerte desequilibrio térmico entre los electrones y los iones— se obtienen valores del coeficiente de ionización del Nitrógeno por fotoelectrones secundarios que concuerdan con los valores conocidos¹¹ y se predice un perfil de densidad del NO en acuerdo con el observado, sin necesidad de modificar el flujo de rayos X respecto del medido en condiciones de igual actividad solar. temperatura

Agradecimientos: Este trabajo fue subvencionado por la Universidad de Buenos Aires, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (proyectos II05, PIC 00-00551 y 4490, respectivamente)

Referencias

- 1 - Azpiazu, M. C. y S. Duhau, J. Phys., D: Appl. Phys., 15, 933 (1982).
- 2 - Solomon, S., P. J. Crutzen y R. G. Roble, J. Geophys. Res., 87, 7206 (1982).
- 3 - Callis, L. B., R. E. Boughner, D. N. Baker, R. A. Mewaldt, J. B. Blake, R. S. Selesnick, J. R. Cummings, M. Natarajan, G. M. Mason & J. E. Masur, J. Geophys. Res., 96, 2939 (1991).
- 6 - Siskind, D. E., D.J. Strickland, R.R. Meier, T. Majeed y F.G. Eparvier, J. Geophys. Res., 100, 19687 (1995).
- 7 - Swaminathan, P.K., D.F. Strobel, D.G. Kupperman, C. Krishna Kumar, L. Acton, R. DeMajiste, J.H. Yee, L. Paxton, D.E. Anderson, D.J. Strickland y J.W. Duff, J. Geophys. Res., 103, 11579 (1998).
- 8 - Oyama, K e K. Hirao, Planet. Space Sci., 27, 183 (1979).
- 9 - Duhau, S. y M.C. Azpiazu, Geophys. Res. Lett., 8, 819 (1981).
- 10 - Duhau, S., M. de la Vega y M. C. Azpiazu, Planet. Space Sci., 35, 1 (1987).
- 11 - Richard, P.G. y D.G. Torr, J. Geophys. Res., 93, 4060 (1988).
- 12 - Siskind, D. E., C.A. Barth y D. D. Cleary, J. Geophys. Res., 95, 4311 (1990).
- 13 - McFarland, M., D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld, E.E. Ferguson y A.L. Schmeltekopf, J. Chem. Phys., 59, 6620

(1973).

14 - Torr, D. G., N. Orsini, M. R. Torr, W. B. Hanson, J. H. Hoffman y J. C. G. Walker, J. Geophys. Res., 82, 1631 (1977).

15 - McFarland, M., D. L. Albritton, F. C. Fehsenfeld, E.E. Ferguson y A.L. Schmeltekopf, J. Geophys. Res., 79, 2925 (1974).

16 - Lindinger, W., F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf y E. E. Ferguson, J. Geophys. Res., 79, 4753 (1974).

17 - Lindinger, W., D.L. Albritton, F. C. Fehsenfeld y E.E. Ferguson, J. Geophys. Res., 80, 3725 (1975).

18 - Torr, D. G., M. R. Torr, J. C. G. Walker, A. O. Nier, L. H. Brace y H.C. Brinton, J. Geophys. Res., 81, 5578 (1976).

19 - Torr, D.G., M.R. Torr, J.C.G. Walker, L.H. Brace, H.C. Brinton, W.B. Hansen, J.H. Hoffman, A.O. Nier y M. Oppenheimer, Geophys. Res. Lett., 3, 209 (1976).

20 - Richmond, A.D., Air Force Cambridge Research Lab. AFCRL-72-0668, Environmental Res. Papers, número 421 (1972).

21 - Meira, L.G., J. Geophys. Res., 76, 202 (1971).

22 - Mechtly, E.A., S.A. Bowhill y L.G. Smith, J. Atmos. Terr. Phys., 34, 1899 (1972).

23 - Iwagami, N. y T. Ogawa, Planet. Space Sci., 95, 191 (1987).

24 - Hinteregger, H. E., L.A. Hall y G. Schmidtke, Space Res., 83, 5305 (1965).

25 - Duhau, S. y M.C. Azpiazu, Planet. Space Sci., 33, 909 (1985).

26 - Hedin, A. E., J. Geophys. Res., 92, 4649 (1987).

27 - Donnelly R. F. y J.H. Pope, Tech. Rep. ERL 276, Natl. Oceanic and Atmos. Admin., Silver Spring, Md. (1973)