

УДК 551.521.32:535.338.43:550.388.2

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА В МЕЗОСФЕРЕ НА ОСНОВЕ НОВОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА $O_3$ И $O_2$

© 2007 г. В. А. Янковский, В. А. Кулешова, Р. О. Мануйлова, А. О. Семенов

Научно-исследовательский институт физики  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1  
E-mail: Valentine.Yankovsky@paloma.spbu.ru

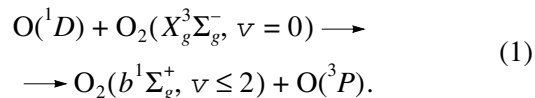
Поступила в редакцию 06.12.2006.

В работе представлена новая модель электронно-колебательной кинетики продуктов фотодиссоциации озона и молекулярного кислорода в средней атмосфере Земли. В модели учитывается 45 возбужденных состояний молекул кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-2)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$ , и  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1-35)$ , и метастабильного атома  $O(^1D)$ , и более 100 аэрономических реакций. Учтена зависимость квантовых выходов образования молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$  в синглетном канале фотолиза озона в полосе Хартли от длины волны фотолитического излучения. Учет электронно-колебательной кинетики важен для восстановления вертикальных профилей концентрации озона из измеренных интенсивностей эмиссий Атм и ИК Атм полос кислорода выше 65 км и приводит к увеличению концентрации озона, восстановленной из эмиссии 1.27 мкм, по сравнению с предыдущей моделью чисто электронной кинетики. Проведен анализ чувствительности новой модели к вариациям концентраций атмосферных компонент ( $[O_2]$ ,  $[N_2]$ ,  $[O(^3P)]$ ,  $[O_3]$ ,  $[CO_2]$ ), температуры газа, констант скоростей реакций и квантовых выходов продуктов реакций. Выявлена группа реакций, оказывающих наибольшее влияние на погрешность восстановления озона из измерений интенсивностей атмосферных эмиссий молекулярного кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$  и  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ .

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Создание модели электронно-колебательной кинетики продуктов фотолиза озона и кислорода [1, 2] в лаборатории средних и верхних атмосфер планет СПбГУ имеет предысторию. В конце 60-х годов на кафедре физики атмосферы ЛГУ была создана экспериментальная группа под руководством Л.Э. Хворостовской по исследованию аэрономических реакций в лабораторных условиях. Экспериментальная установка создавалась на базе тлеющего разряда в кислороде. Слабо ионизованная плазма такого разряда по своим характеристикам близка к условиям нижней термосферы Земли. Содержание озона, метастабильных молекул  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  и атомов кислорода в состояниях  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$  и  $O(^1S)$  достигали 0.001–10% от содержания молекул  $O_2$ , что позволяло измерять константы скоростей отдельных аэрономических реакций с участием этих компонент в зависимости от температуры газа, средних энергий электронов и ионов. С целью анализа фотохимических механизмов образования возбужденных атомов  $O(^1D)$  и  $O(^1S)$  в атмосферах Земли и Венеры были проведены серии экспериментов. В [3] была

исследована кинетика озона в тлеющем разряде в кислороде. Было показано, что озон образуется в типичной для атмосферы тройной реакции при столкновении  $O_2$  и  $O(^3P)$ , а в разрушении  $O_3$  доминировали столкновения с атомами  $O(^3P)$ . Концентрация озона измерялась методом поглощения излучения стандартного источника УФ в полосе Хартли. В [4, 5] исследовалась температурная зависимость константы скорости процесса переноса энергии от атомов  $O(^1D)$  к возбужденным молекулам  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  при столкновениях с молекулами  $O_2$  в широком интервале температур (345–605 К). Последующие эксперименты [6] показали, что в данной реакции доминирует передача возбуждения на электронно-колебательные уровни молекулы кислорода:



В [6] был исследован механизм электронно-колебательной релаксации  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$  в чисто кислородной атмосфере в интервале температур

340–445 К и измерены константы скоростей реакций:  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2) + O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0) \longrightarrow (k = 3.15 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1})$ ,  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2) + O(^3P) \longrightarrow (k = 1.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1})$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2) + O_3 \longrightarrow (k = 2.9 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1})$ , а также сделаны оценки констант скоростей аналогичных реакций с участием  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1)$  и впервые была предложена фотохимическая модель, позволившая рассчитать вер-

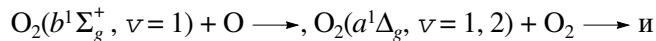
тикальные профили  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1, 2)$  в интервале высот 85–120 км земной атмосферы в дневное время. Отметим, что константы скоростей этих реакций были измерены впервые. Спустя 10 лет ряд этих результатов был подтвержден при использовании другого метода – метода лазерной накачки уровней [7, 8]. Данные нашей лаборатории [4–6] и научных групп из Space Research Institute International (Калифорния, США) [7] и Jet Propulsion Laboratory [9] позволили нам в 2003 г. создать модель электронно-колебательной кинетики продуктов фотолиза озона и молекулярного кислорода в средней атмосфере YM-2003 [1].

В [1] на примере обработки данных ракетного эксперимента METEORS [10], в котором одновременно регистрировались вертикальные профили эмиссии Атм (762 нм) и ИК Атм (1.27 мкм) полос

молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$  и  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  соответственно, было показано, что, только используя модель электронно-колебательной кинетики фотолиза озона и молекулярного кислорода, можно получить согласованные между собой вертикальные профили озона, восстановленные из этих двух одновременно измеренных эмиссий. Различие между восстановленными профилями озона в интервале высот 65–95 км в рамках модели электронно-колебательной кинетики продуктов фотолиза озона и молекулярного кислорода (YM-2003 из [1]) не превышает 6%, а в рамках модели чисто электронной кинетики (MSZ из [11]) достигает 30%. Тем не менее интерпретация экспериментов по восстановлению вертикальных профилей озона по эмиссиям из состояний  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$  и  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  до сих пор проводится в рамках чисто электронной кинетики.

В первой версии модели YM-2003 [1], в соответствии с уровнем знаний на тот момент, квантовый выход электронно-колебательно возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$  при фотолизе озона в полосе Хартли рассчитывался интегрально по всей полосе. После публикации [1] появились систематические данные по спектральной зависимости квантовых выходов электронно-колебательно возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$

[7]. Для корректного учета этих данных мы включили в новую версию модели YM-2003 модель спектрального распределения солнечного излучения SOLAR 2000 и разработали аналитические аппроксимации квантовых выходов электронно-колебательно возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$  в зависимости от длины волны и колебательного числа для всей полосы Хартли. Кроме этого за последние годы в лабораторном эксперименте впервые были измерены константы скоростей ряда реакций, играющих важную роль в модели YM-2003:



$O_2(X^3\Sigma_g^-, v=2, 3) + O_2 \longrightarrow$  [7, 8]. Все эти обстоятельства привели нас к созданию новой, переработанной версии модели YM-2003, которую в дальнейшем будем продолжать называть YM-2003 по дате первой публикации.

В данной работе мы приводим краткое описание новых модулей модели YM-2003 и впервые демонстрируем ее возможности по восстановлению вертикальных профилей озона из измерений высотных профилей интенсивности ИК Атм полосы  $O_2$ , полученных на касательных трассах в спутниковом эксперименте TIMED-SABER.

## 2. МОДЕЛЬ YM-2003 ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ОЗОНА И КИСЛОРОДА

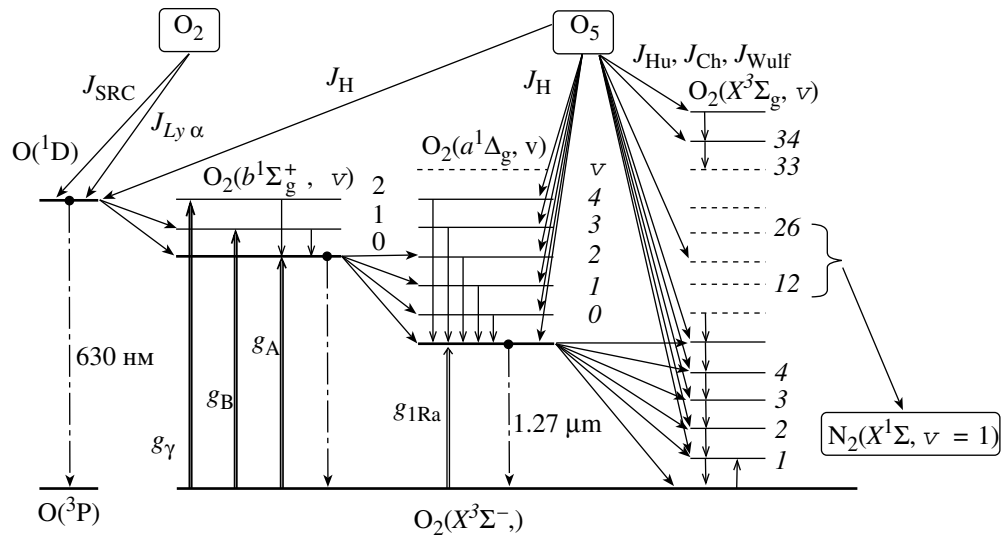
На рис. 1 представлена подробная блок-схема фотодиссоциации озона и молекулярного кислорода в модели YM-2003 с учетом заселения и тушения всех рассматриваемых в модели электронно-колебательно возбужденных уровней молекул кислорода и атома  $O(^1D)$ . На схеме показаны процессы фотодиссоциации  $O_2$  в континууме Шумана–Рунге ( $J_{SRC}$ ) и в линии Лайман- $\alpha$  водорода ( $J_{Ly-\alpha}$ ), фотодиссоциации  $O_3$  в полосах Хартли ( $H$ ), Хаггинса ( $J_{Hu}$ ), Шапьюи ( $J_{Ch}$ ), резонансного фотозаселения

уровней  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0, 1, 2)$  и  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  со скоростями  $g_A, g_B, g_V, g_{IR}$  соответственно, а также процессы переноса энергии между уровнями за счет неупругих столкновительных процессов с молекулами  $N_2, O_2, O, CO_2$  и процессы радиационного тушения.

В новой версии модели YM-2003 впервые учтены: фотодиссоциация  $O_3$  в полосе Вульфа ( $J_{Wulf}$ ), кинетика заселения верхних колебательно-воз-

бужденных уровней молекул  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v \leq 35)$  и двухквантовый квазирезонансный перенос энергии

в реакции  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2 \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v-2) + N_2(X, v=1)$ . В данной работе мы не будем обсуждать базу констант скоростей более 100 реак-



**Рис. 1.** Схема заселения и тушения электронно-колебательно возбужденных уровней молекулярного кислорода и атомов  $O(^1D)$  в средней атмосфере Земли в рамках модели YM-2003.

ций, использованных в модели YM-2003, так как она подробно описана в [2]. В настоящей работе использованы обзоры [7, 9, 12] и данные, полученные в нашей лаборатории, систематизированные в [2, 5, 6]. Наиболее существенной модернизации мы подвергли модуль расчета скорости фотодиссоциации  $O_2$  и  $O_3$ .

**2.1. Модуль расчета скоростей фотодиссоциации  $O_2$  и  $O_3$**

Скорость  $q$  образования возбужденных продуктов фотоллиза молекул  $O_2$  и  $O_3$ , обозначенных символом  $M$ , на высоте  $z$  определяется по формуле:

$$g(z) = [M(z)] \int_{130}^{850} \beta_\lambda F_\lambda(\infty) \sigma_\lambda e^{-\tau_\lambda(z)} d\lambda, \quad (2)$$

где  $[M]$  – концентрация молекул  $O_2$  или  $O_3$ ,  $\beta_\lambda$  – квантовый выход возбужденных продуктов на длине волны  $\lambda$ ,  $F_\lambda(\infty)$  – плотность потока солнечного излучения на верхней границе атмосферы,  $\sigma_\lambda$  – сечение поглощения излучения для молекул  $O_2$  или  $O_3$ ,  $\tau_\lambda$  – оптическая толщина атмосферы в направлении на Солнце. Рассматриваемый диапазон длин волн (130–850 нм) был разбит на 159 до-

статочно узких спектральных интервалов  $\Delta\lambda$ , чтобы интеграл в (2) можно было с хорошей точностью заменить суммой по всем интервалам, вынося из-под знака интегрирования средние значения  $\bar{\beta}_{\Delta\lambda}$ ,  $\bar{\sigma}_{\Delta\lambda}$  и  $\bar{\tau}_{\Delta\lambda}$  в каждом интервале  $\Delta\lambda$ . При разбиении на интервалы  $\Delta\lambda$  учитывалось также то, что квантовые выходы отдельных продуктов фотоллиза озона зависят от пороговых значений длин волн (см. ниже табл. 1):

$$g(z) = [M(z)] \sum_{\Delta\lambda} \bar{\beta}_{\Delta\lambda} J_{\Delta\lambda}(z), \quad (3)$$

где

$$J_{\Delta\lambda}(z) = F_{\Delta\lambda}(\infty) \bar{\sigma}_{\Delta\lambda} e^{-\bar{\tau}_{\Delta\lambda}(z)} \quad (4)$$

– скорость фотодиссоциации молекул  $O_2$  или  $O_3$  в интервале  $\Delta\lambda$ ,

$$F_{\Delta\lambda}(\infty) = \int_{\Delta\lambda} F_\lambda(\infty) d\lambda \quad (5)$$

– интегральный поток солнечного излучения на верхней границе атмосферы в интервале  $\Delta\lambda$ .

Используемые значения  $F_{\Delta\lambda}(\infty)$  взяты из модели SOLAR 2000 [13, 14]. Эта модель дает среднесуточные потоки солнечного излучения с шагом

**Таблица 1.** Пороговые значения длин волн, использованные для расчета параметра  $x_v$  и нормировочных множителей  $C_v$

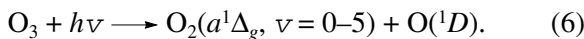
Продукты фотоллиза $O_3$	$O_2(a^1\Delta_g, 0)$	$O_2(a^1\Delta_g, 1)$	$O_2(a^1\Delta_g, 2)$	$O_2(a^1\Delta_g, 3)$	$O_2(a^1\Delta_g, 4)$	$O_2(a^1\Delta_g, 5)$
Пороговые значения $\lambda$ , нм	310	296	284	273	263	254
$x_v$	0.937	0.689	0.576	0.483	0.407	0.339
$C_v$	1.068	1.233	0.564	0.375	0.377	0.473

1 нм для длин волн короче 630 нм и с шагом 2 нм для 630–850 нм для заданной даты с учетом изменчивости солнечной активности. Сечения поглощения излучения молекулярным кислородом в континууме Шумана–Рунге (130–175 нм) заимствованы из [15], в континууме Герцберга (192–240 нм) – из [16, 17], на длине волны линии водорода Лайман- $\alpha$  (121.6 нм) – из параметризации [18]. Для расчета поглощения излучения молекулярным кислородом в полосах Шумана–Рунге (175–204 нм) используется параметризация [17] с учетом частичного перекрытия этих полос континуумом Герцберга. Сечения поглощения излучения озоном в полосах Хартли (175–307 нм) и Хаггинса (307–362 нм) заимствованы из [16], в полосах Шаппюи и Вульфа (410–850 нм) – из [19]. Оптическая толщина  $\tau_{\Delta\lambda}$  определяется с учетом сферичности атмосферных слоев с шагом по высоте 1 км. Эффект сферичности наиболее сильно проявляется при больших зенитных углах Солнца (больше 80 градусов).

Используемые нами при решении прямой задачи вертикальные профили концентрации атомарного кислорода заимствованы из модели [20], профили концентрации озона получены сшиванием около высоты 86 км теоретического профиля из [21] (сверху) с профилями из модели [22] (снизу), профили концентрации молекулярного кислорода и температуры атмосферы взяты из модели MSISE-90 [23]. При решении обратной задачи (восстановления вертикального профиля озона) профили концентрации атомарного и молекулярного кислорода и температуры атмосферы берутся из данных для соответствующих экспериментов (например, SABER; см. ниже).

## 2.2. Квантовые выходы электронно-колебательных молекул $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$ в зависимости от длины волны при фотодиссоциации $O_3$ в полосе Хартли

В заселении  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  наряду с этими процессами важную роль играет фотолиз озона в полосе Хартли, в особенности на высотах ниже мезопаузы:



В модели MSZ считалось, что в результате данного процесса образуется только  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ . Однако в пике сечения полосы Хартли (254 нм) 56%

молекул образуется в состояниях  $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 1)$  [7]. В модели YM-2003 электронно-колебательной кинетики впервые используется зависимость квантовых выходов образования молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$  при фотолизе озона в полосе Хартли  $\beta(a, v)$  от длины волны фотолитического излучения [24]. Лабораторные измерения квантовых выходов  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  в реакции (6) проводятся уже более 25 лет. В работе [24] эти измерения были систематизированы и была предложена методика вывода аналитических выражений для расчета квантовых выходов молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  при фотолизе озона в полосе Хартли.

В данной работе такой же подход был применен для расчета квантовых выходов  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  для уровней с колебательным числом  $v \leq 5$ . Специфической особенностью процесса фотодиссоциации является существование пороговых длин волн, начиная с которых в процессе фотолиза озона образуются молекулы кислорода на следующем колебательном уровне  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  (см. табл. 1).

Дефект энергии реакции (6) выражается формулой

$$\Delta E = E - E_{DO_3} - E_{1D} - E_{a0}, \quad (7)$$

где  $E$  – энергия фотокванта;  $E_{DO_3}$  – энергия диссоциации молекулы озона (1.05 эВ);  $E_{1D}$  – энергия возбуждения атома  $O(^1D)$  из основного состояния атома кислорода (1.97 эВ);  $E_{a0}$  – энергия возбуждения уровня  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  по отношению к основному состоянию молекулы кислорода (0.977 эВ).

Квантовый выход молекулы  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  определяется долей энергии, идущей на возбуждение этого уровня, и соответствует выражению:

$$\beta_{a,v}(x) = C_v x \left( 1 - x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{2^2} - \frac{x^4}{2^3} - \dots - \frac{x^{\bar{v}}}{2^{\bar{v}-1}} \right), \quad (8)$$

где параметр

$$\bar{x} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{E_{a0}}\right) \quad (9)$$

определяет долю молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v)$ , имеющих энергию выше порога возбуждения этого уровня (здесь  $\Delta E$  из (7)).

$$C_v = \frac{1 - C_0 x_v - C_1 x_v (1 - x_v) - C_2 x_v \left( 1 - x_v - \frac{x_v^2}{2} \right) - \dots - C_{v-1} x_v \left( 1 - x_v - \frac{x_v^2}{2} - \dots - \frac{x_v^{v-1}}{2^{v-2}} \right)}{x_v \left( 1 - x_v - \frac{x_v^2}{2} - \dots - \frac{x_v^v}{2^{v-1}} \right)} \quad (10)$$

– нормировочный множитель, который рассчитывается из условия, что квантовый выход всех электронно-колебательно возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, \nu)$  в синглетном канале (6) равен единице:

$$\sum_{i=0}^{\nu} \beta_{a,i}(x_i) = 1. \quad (11)$$

Расчет каждого нормировочного множителя  $C_\nu$  (для уровня  $\nu$ ) проводился при пороговом значении энергии  $x_\nu$ , начиная с которого в процессе фотолиза озона образуются молекулы кислорода на следующем колебательном уровне (см. табл. 1). В табл. 1 приведены использованные значения  $x_\nu$  и нормировочные множители  $C_\nu$  (из (10)) для соответствующих колебательных уровней  $O_2(a^1\Delta_g, \nu)$ .

Кривые аппроксимаций квантовых выходов  $\beta_{a,\nu}$  (8) в целом хорошо согласуются с известными экспериментальными данными для всех значений  $\nu = 0-5$ . Характерно, что для  $\nu = 0$  величина  $\beta_{a,0}$  монотонно падает с уменьшением  $\lambda$ , а для  $\nu > 0$  квантовые выходы  $\beta_{a,\nu}$  имеют максимумы, что также согласуется с известными экспериментальными данными (рис. 2). Предложенные аналитические формулы (8) дают вполне удовлетворительное описание известных экспериментальных данных и для более высоких значений  $\nu = 6$  и 7 [25], но так как для этих случаев существуют только единичные измерения, то на рис. 2 мы их не приводим.

### 3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИ УМ-2003

Вышеописанная модель электронно-колебательной кинетики  $O_2$  и  $O_3$  УМ-2003 позволяет:

1. Решить прямую задачу: рассчитать вертикальные профили концентраций  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu \leq 2)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g, \nu \leq 5)$  и  $O_2(X^3\Sigma_g^-, \nu \leq 35)$  в средней атмосфере. Соответственно рассчитываются интенсивности эмиссий в полосах молекул кислорода, образованных как переходами из состояний, невозбужденных по колебательным степеням свободы  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 0)$  в Атм (0–0) и  $O_2(a^1\Delta_g, \nu = 0)$  в ИК Атм полосах, так и переходами из электронно-колебательно возбужденных состояний  $O_2(a^1\Delta_g, \nu = 1-5)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 1, 2)$ , например,  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 1) > O_2(X^3\Sigma_g^-, \nu = 0)$  (689 нм) и  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 2) > O_2(X^3\Sigma_g^-, \nu = 0)$  (629 нм).

2. Решить обратную задачу по восстановлению высотного профиля концентрации озона из измеренных интенсивностей эмиссий как из колебательно невозбужденных состояний ( $\nu = 0$ ), так

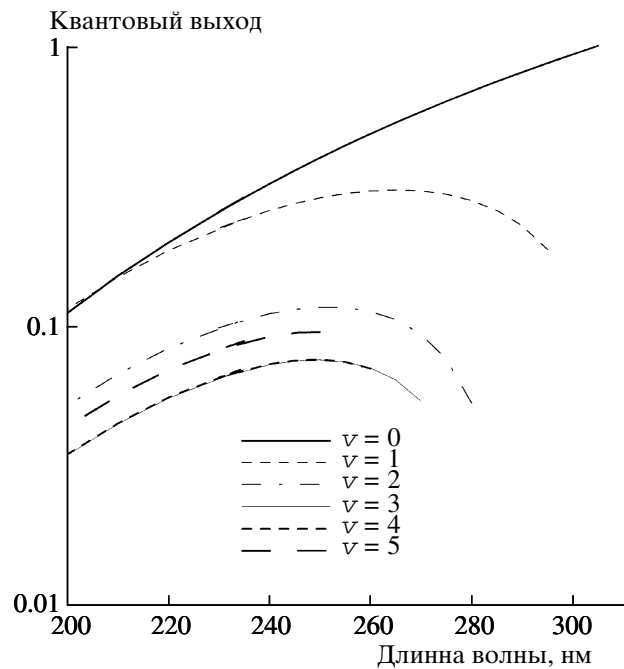


Рис. 2. Квантовые выходы образования электронно-колебательно возбужденных молекул  $O_2(a^1\Delta_g, \nu=0-5)$  в синглетном канале фотолиза озона в полосе Хартли в зависимости от длины волны.

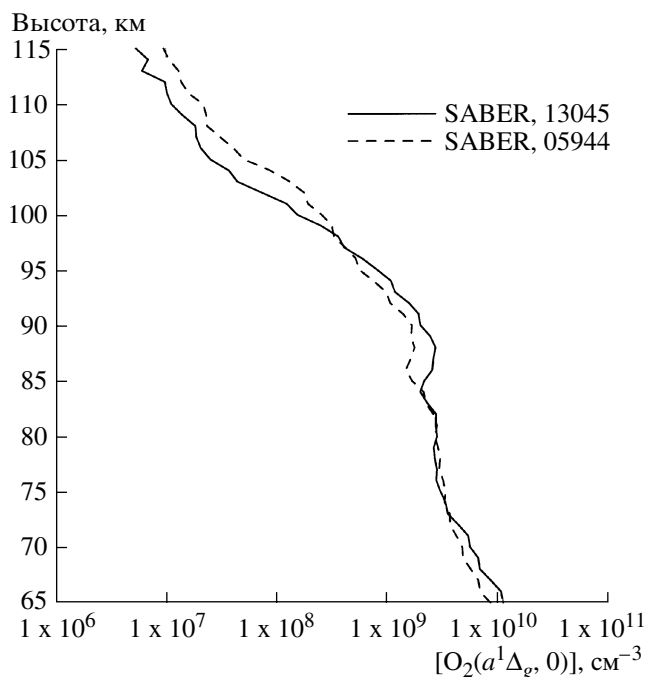
и из состояний  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu > 0)$  и  $O_2(a^1\Delta_g, \nu > 0)$ , в том числе и эмиссий 689 и 629 нм.

#### 3.1. Математические аспекты решения прямой задачи

В результате фотодиссоциации озона и молекулярного кислорода образуются возбужденные атомы кислорода  $O(^1D)$  и молекулы кислорода в трех электронно-колебательно возбужденных состояниях  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu = 0-2)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g, \nu = 0-5)$  и  $O_2(X^3\Sigma_g^-, \nu = 1-35)$ . Для всех этих 45 переменных, являющихся населенностями возбужденных уровней атомарного и молекулярного кислорода и взаимосвязанных между собой фотохимическими реакциями, решается система из 45 кинетических уравнений 1-го порядка для фиксированных высот в интервале 65–125 км:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} (n_k p_{i,k}) - n_i q_i + P_i, \quad (12)$$

где  $i$  – номер уровня ( $i = 1-45$ ),  $n_i$  – населенность  $i$ -го уровня,  $p_{i,k}$  – скорость производства  $i$ -й компоненты из  $k$  компонент ( $k = 1-45, k \neq i$ ) в столкновительных процессах переноса энергии,  $q_i$  – полное тушение компонента  $i$  в процессах столкновительного и радиационного тушения,  $P_i$  – скорость производства  $i$ -й компоненты в процессе фотолиза молекул



**Рис. 3.** Вертикальные профили концентраций молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ , восстановленные из высотных профилей интенсивностей эмиссии в ИК Атм полосе  $O_2$ , полученных из измерений на касательных трассах в спутниковом эксперименте SABER для событий 13045 и 05944.

$O_2$  и  $O_3$  (см. (3)) и в химических реакциях (например, в столкновительных реакциях  $O$  с  $O_3$ ).

Система дифференциальных уравнений (12) может быть представлена в виде матричного уравнения для вектора населенности уровней  $n$ :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \mathbf{A}n + P. \quad (13)$$

Для стационарного случая система (13) может быть записана в виде системы алгебраических уравнений.

$$n = \mathbf{A}^{-1}P, \quad (14)$$

где  $\mathbf{A}$  – квазидиагональная сильно разреженная матрица. Метод решения таких систем уравнений описан в [26].

Алгоритм решения (13) в нестационарном случае находится в стадии разработки.

Примеры расчетов высотных профилей населенностей электронно-колебательно возбужденных состояний молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-2)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)$  и  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1)$  даны в [1, 2]. В [27] представлен дополнительный результат решения прямой задачи – расчет эффективности термализации возбужденных продуктов фотолиза молеку-

лярного кислорода и озона в средней атмосфере с учетом переноса энергии между возбужденными атомами  $O(^1D)$  и электронно-колебательно возбужденными молекулами кислорода.

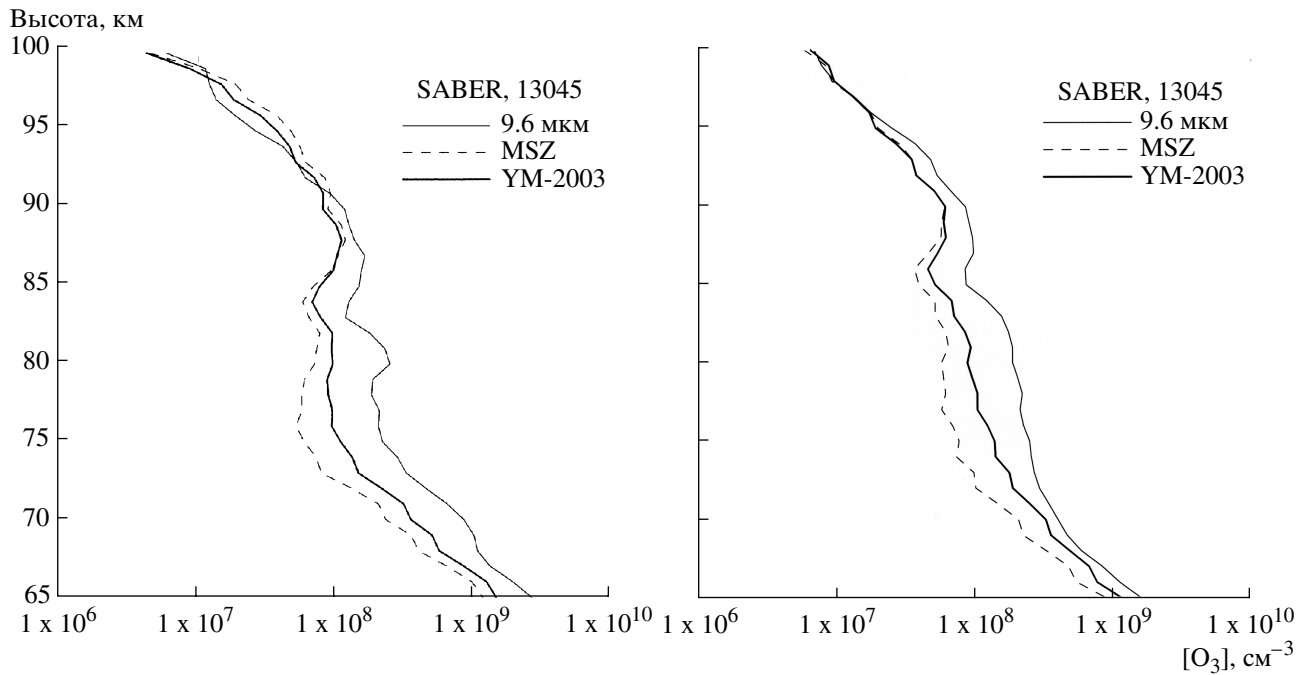
### 3.2. Решение обратной задачи

Учет электронно-колебательной кинетики продуктов фотолиза озона и молекулярного кислорода становится важным для восстановления концентрации озона из измеренных вертикальных профилей эмиссий Атм и ИК Атм полос кислорода выше 65 км. Использование модели электронно-колебательной кинетики (YM-2003) и электронной кинетики (MSZ) приводит к различным высотным профилям концентрации озона при интерпретации измерений эмиссий 762 нм и 1.27 мкм [2].

Мы использовали модели электронно-колебательной и чисто электронной кинетики для интерпретации данных эксперимента TIMED-SABER, которые стали доступны для анализа с лета 2006 г. Спутник был запущен в 2001 г., и измерения в десяти широкополосных ИК каналах успешно продолжаются. Канал 10 прибора SABER центрирован на полосу 1.27 мкм, полоса пропускания фильтра включает весь спектральный интервал ИК Атм полосы [28]. Мы использовали данные измерений эмиссии 1.27 мкм  $O_2$  на касательных трассах в спутниковом эксперименте TIMED-SABER для событий 05944 и 13045, приведенных на официальном сайте эксперимента SABER (версия 1.06). На рис. 3 приведены восстановленные вертикальные профили концентраций молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ . При восстановлении концентраций молекул  $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  использовалось приближение оптически тонкой атмосферы, которое выполняется по нашим оценкам выше 65 км.

Обратная задача по восстановлению высотных профилей концентрации озона из высотных профилей скоростей объемной эмиссии в полосе 1.27 мкм (рис. 3) решалась при использовании нашей модели электронно-колебательной кинетики (YM-2003) и чисто электронной модели MSZ, которая до сих пор используется при обработке данных эксперимента TIMED-SABER. Модель атмосферы (в том числе высотные профили молекулярного и атомарного кислорода, а также температуры газа) бралась из атмосферной модели SABER.

Мы обработали серию событий для дневных и сумеречных условий. Результаты расчетов для двух типичных событий (05944 и 13045) приведены на рис. 4 вместе с графиками высотных профилей озона, восстановленных с использованием модели MSZ, а также с представленными на сайте SABER высотными профилями озона, восстанов-



**Рис. 4.** Вертикальные профили концентрации озона, восстановленные из высотных профилей скоростей объемной эмиссии  $O_2$  в полосе 1.27 мкм (рис. 3) в рамках моделей MSZ и YM-2003, а также из полосы 9.6 мкм  $O_3$  (эксперимент SABER).

ленными из измерений интенсивностей эмиссии 9.6 мкм  $O_3$ .

Как видно из рис. 4, восстановленные высотные профили концентрации озона по модели электронно-колебательной кинетики YM-2003 и по модели чисто электронной кинетики MSZ в высотной области 70–85 км сильно различаются. Модель MSZ дает заниженное содержание озона по сравнению с моделью YM-2003 практически во всем интервале высот, что согласуется с результатами численного эксперимента (раздел 4.1), причем максимальное различие между концентрациями озона составляет 46% на 75 км (событие 13045) и 47% на 74 км (событие 05944).

Как видно из рис. 4, концентрации озона в области 65–90 км, восстановленные из данных SABER в канале измерения интенсивности в 9.6 мкм полосе озона, много больше, чем восстановленные нами из экспериментальных данных SABER в канале измерения интенсивности эмиссии 1.27 мкм. Максимальное различие между концентрациями озона, восстановленными из эмиссии ИК Атм полосы  $O_2$  (в рамках модели электронно-колебательной кинетики YM-2003) и из эмиссии в полосе 9.6 мкм  $O_3$ , наблюдается в области 80 км, где концентрации озона отличаются в 2.2 раза (событие 05944) и в 2.6 раз (событие 13045).

О причинах этого различия трудно судить однозначно, так как нет публикаций по интерпретации 9.6 мкм канала SABER и мы не знаем в точно-

сти, какая модель колебательной кинетики озона использовалась при интерпретации измерений. Тем не менее некоторые соображения могут быть высказаны. Судя по предварительной публикации на эту тему в 1998 г. [29], в модели колебательной кинетики молекулы озона учитывалось 62 колебательных состояния молекулы  $O_3$  и предполагалось, что молекула озона образуется возбужденной до уровней с энергиями около  $5500 \text{ см}^{-1}$ . Для констант скоростей столкновительных реакций между колебательно возбужденными молекулами  $O_3(v_1, v_2, v_3)$  и молекулами атмосферных газов в соответствии с так называемой моделью “энергетического скачка” вводится единая формула. При этом величина константы скорости перехода между колебательными состояниями зависит от разности энергий между начальным и конечным состоянием перехода. Недостатками таких моделей являются несоответствие их реальной кинетике как нижних колебательных состояний молекулы озона (до энергий около  $3000 \text{ см}^{-1}$ ), кинетика которых достаточно хорошо исследована в серии экспериментальных работ (например, [30, 31]), так и верхних колебательных состояний молекулы озона (вплоть до предела диссоциации ( $8500 \text{ см}^{-1}$ )), принадлежащих области колебательного квазиконтинуума [32]. Поэтому модель колебательной кинетики, предложенная в [29], сильно устарела и для интерпретации эксперимента, скорее всего, привлекалась модель, описанная Лопесом-Пуэртосом и Тейлором в [33] (см. ниже).

В эксперименте [32] было доказано, что в результате реакции рекомбинации образуются высоко возбужденные молекулы озона в колебательных состояниях, близких по энергии к энергии диссоциации молекулы (около  $8500\text{ см}^{-1}$ ), а также, что колебательные состояния с энергией большей, чем энергии тетрады уровней (003, 102, 201, 300), лежат в области колебательного квазиконтинуума. Физика колебательного квазиконтинуума очень сложна, и теория такого массива близко расположенных по энергии состояний, видимо, дело будущего, однако ясно, что переходы между состояниями в этой области невозможно описывать с помощью такого параметра, как константа скорости реакции. Именно поэтому в модели колебательной кинетики молекулы  $O_3$ , предложенной одним из авторов данной статьи вместе с Г.М. Шведом в 1992 г. [34], учитывались 20 колебательных состояний молекулы озона вплоть до уровней тетрады (003, 102, 201, 300), и предполагалось, что в результате реакции рекомбинации озон образуется колебательно-возбужденным на одном из состояний данной тетрады. Величины констант столкновительных переходов между колебательными состояниями базировались на экспериментальных данных, главным образом на работах [30, 31]. В работе 1998 г. [35] мы дополнили модель еще тремя колебательными состояниями 040, 031 и 130 и обновили базу по константам скоростей столкновительных процессов, а также спектроскопическую информацию в соответствии с новыми данными. Наша модель была применена Кауфманом с соавторами в 2002 г. для интерпретации измерений в области 9.6 мкм в эксперименте CRISTA [36].

В монографии [33] описана модель колебательной кинетики озона, являющаяся гибридом нашей модели нижних колебательных состояний и модели, где верхние состояния колебательного квазиконтинуума учитываются с помощью единой формулы для констант скоростей столкновительных реакций. Подобная модель использовалась для интерпретации измерений прибором с высоким разрешением ( $0.035\text{ см}^{-1}$ ) MIPAS во время эксперимента на спутнике ENVISAT в узких спектральных участках (микроокнах) в области 9.6 и 4.8 мкм полосы озона [37, 38]. В [37] учитывалось, что озон образуется на уровнях, близких по энергии к пределу диссоциации  $8500\text{ см}^{-1}$ , и рассматривались 250 колебательных состояний. Были получены высотные профили концентрации озона из измерений в тех микроокнах, лежащих в спектральной области переходов “первого уровня колебательного возбуждения” 010–000, 100–000 и 001–000, где вклад горячих полос минимален. Поэтому вплоть до 70–75 км высотный профиль содержания озона получен с точностью порядка 10% [37]. Эти высотные профили озона были использованы для интерпретации измерений в мик-

роокнах, лежащих в области 4.8 мкм полосы озона [38]. Однако попытка интерпретации измерений в области этой полосы озона, образуемой в основном переходами из состояний триады “второго уровня колебательного возбуждения” (200, 101, 002) на основной колебательный уровень, с помощью такой модели колебательной кинетики не удалась. Использование этой модели привело к тому, что рассчитанная для известного высотного профиля концентрации озона интенсивность излучения в области 4.8 мкм полосы оказалась в 2–3 раза меньше измеренной в интервале высот 50–75 км, что объясняется занижением населенностей состояний (200, 101, 002). Это доказывает, что в области нарушения ЛТР данная модель приводит к заниженным населенностям верхних, а значит и нижних колебательных состояний [34, 35], в том числе и состояний 010, 100 и 001, и, следовательно, интенсивность излучения как в 4.8, так и в 9.6 мкм полосах также будет сильно заниженной. Соответственно концентрация озона, восстановленная из измерений в области 9.6 мкм полосы при использовании этой модели, должна быть сильно завышенной. Для адекватной интерпретации эксперимента в области 4.8 мкм полосы авторам [38] пришлось предположить, что либо озон образуется в одном из состояний тетрады (003, 102, 201, 300) в области энергии  $3000\text{ см}^{-1}$ , либо, что хорошо известная из экспериментов константа скорости столкновительных переходов обмена энергией между деформационными и валентными модами в 3–4 раза меньше измеренной. Так как последнее предположение маловероятно, то приходится принять первое. Таким образом, попытка учесть квазиконтинуум озона примитивным образом без всякой связи со сложной физикой этого явления потерпела провал, и для адекватной интерпретации измерений MIPAS в области 4.8 мкм полосы озона пришлось фактически вернуться к модели колебательной кинетики озона, разработанной нами в 1992–1998 гг. [34, 35].

Судя по большому различию между концентрациями озона, полученными при интерпретации измерений в канале 1.27 мкм и в канале 9.6 мкм, для интерпретации измерений SABER в области 9.6 мкм полосы озона использовалась модель колебательной кинетики озона, похожая на модель [33]. В этой модели предполагается, что озон образуется колебательно возбужденным до уровней с энергией, близкой к пределу диссоциации и, следовательно, вклад горячих переходов в полную интенсивность 9.6 мкм полосы должен быть значителен. Заметим, что для прибора с высоким разрешением MIPAS выбирались микроокна с таким частотным интервалом, чтобы вплоть до высот 70–75 км вклад горячих переходов с верхних возбужденных колебательных состояний был как можно меньше. Однако в излучение, измеряемое в 9.6 мкм канале SABER со спектральным интер-



валом 1010–1140 см<sup>-1</sup> [28], помимо основных переходов 001–000 и 100–000 свой вклад вносят не менее 17 горячих переходов [29]. Как было сказано выше, модель Лопеса-Пуэртоса и Тейлора [33] должна привести к занижению населенностей всех возбужденных колебательных состояний и, следовательно, к значительно преувеличенным концентрациям озона в области максимального отклонения от ЛТР по колебательным состояниям. Поэтому большое различие между высотными профилями озона на рис. 4 в интервале высот 70–90 км вполне объяснимо.

#### 4. АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МОДЕЛИ УМ-2003

##### 4.1. Постановка задачи и основные результаты

В общем случае результаты расчетов концентраций возбужденных компонент в рамках модели фотодиссоциации озона и молекулярного кислорода зависят от всех входящих в эту модель параметров: концентраций атмосферных компонент, скоростей фотодиссоциации, констант скоростей реакций и квантовых выходов продуктов в этих реакциях. Обозначим эти входные параметры –  $x_i$ , искомую функцию –  $f$ , тогда вариация искомой функции  $f$  при малых изменениях входных параметров может быть представлена в виде:

$$df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i, \quad (15)$$

где суммирование проведено по всем входным параметрам.

Из формулы (15) получим относительную погрешность определения величины  $f$  в зависимости от относительных погрешностей задания входных параметров  $x_i$ :

$$\frac{df}{f} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{dx_i}{f} = \sum_i \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x_i} \frac{dx_i}{x_i}, \quad (16)$$

где  $\frac{\partial \ln f}{\partial \ln x_i}$  – коэффициент чувствительности  $S_i$  искомой функции  $f$  в зависимости от вариации входного параметра  $x_i$  при условии, что все остальные параметры  $x_j$  для  $j \neq i$  остаются неизменными,  $\frac{dx_i}{x_i}$  – относительная погрешность  $\delta_i$  задания входного параметра  $x_i$ .

Таким образом, учитывая, что речь идет о небольших вариациях входных параметров, формула (16) имеет простую физическую интерпретацию. Относительная погрешность определения выходного параметра  $f$  связана с относительными погрешностями входных параметров  $x_i$  и коэффициентами чувствительности  $S_i$ , характеризующими

ми свойства модели фотодиссоциации озона и молекулярного кислорода:

$$\frac{\Delta f}{f} = \sum_i S_i \delta_i. \quad (17)$$

Коэффициент чувствительности  $S_i$  – безразмерное число, указывающее, насколько искомый параметр  $f$  зависит от изменения входного параметра  $x_i$ , при этом будем полагать:  $|S| > 1.0$  – сильная чувствительность;  $0.1 < |S| < 1.0$  – нормальная чувствительность;  $|S| < 0.1$  – слабая чувствительность.

Следует заметить, что если вариация какого-либо входного параметра (константы скорости химической реакции  $k_i$ , концентраций атмосферных составляющих:  $[O_2]$ ,  $[N_2]$ ,  $[O(^3P)]$ ,  $[O_3]$ ,  $[CO_2]$ , температуры газа  $T_g$ ) имеет небольшой коэффициент чувствительности  $S_i$ , то это не значит, что этот параметр не важен и его можно исключить из общего списка процессов, рассматриваемых в модели, так как он может иметь большую относительную погрешность  $\delta_i$ . Существует ряд процессов, для которых безразмерная чувствительность определяется как слабая в прямой задаче

(расчет профилей  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g, \nu)$ ), но в рамках обратной задачи (восстановление  $O_3$ ) игнорирование этих процессов оказывается недопустимым.

В рамках модели УМ-2003 была проведена проверка чувствительности модели в прямой задаче:

- расчета концентрации  $O_2(b^1\Sigma_g^+, \nu)$ ;
  - расчета концентрации  $O_2(a^1\Delta_g, \nu)$ ;
- и в обратной задаче:
- восстановления вертикального профиля  $O_3$  из эмиссии Атм (0–0) полосы  $O_2$ ;
  - восстановления вертикального профиля  $O_3$  из эмиссии ИК Атм (0–0) полосы  $O_2$ , к вариациям концентраций атмосферных компонент  $[O_2]$ ,  $[N_2]$ ,  $[O(^3P)]$ ,  $[O_3]$ ,  $[CO_2]$ , температуры газа  $T_g$  и констант скоростей реакций.

В результате проведенного анализа чувствительности модели УМ-2003 выявлены атмосферные компоненты и реакции, оказывающие влияние на расчеты в прямой и обратной задачах. В табл. 2 представлены константы скоростей наиболее значимых реакций. Более подробный анализ чувствительности модели представлен в [39].

Значения констант скоростей реакций, за исключением  $k_{III}$ , измерены с довольно высокой точностью. Константы скорости реакций  $k_I$ ,  $k_{II}$ ,  $k_{IV}$ ,  $k_V$  измерены с погрешностью, не превышающей 20%, и только константа скорости реакции  $k_{III}$  имеет погрешность  $\delta$ , равную 37%. Между тем вклад реак-

**Таблица 2.** Константы скоростей реакций наиболее значимых для модели УМ-2003

Реакция	Константа скорости реакции, $K$ ( $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ )	Ссылка
$\text{O}(^1D) + \text{O}_2 \longrightarrow$ продукты	$k_I = (3.12 \pm 0.25) \times 10^{-11} e^{(70 \pm 10)/T}$	[40]
$\text{O}(^1D) + \text{N}_2 \longrightarrow$ продукты	$k_{II} = (2.1 \pm 0.2) \times 10^{-11} e^{(115 \pm 10)/T}$	[40]
$\text{O}_2(b, 1) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2(X, 1) + \text{O}_2(b, 0)$	$k_{III} = (2.2 \pm 0.8) \times 10^{-11} (T/292)^{1.0 \pm 0.3} e^{-(115 \pm 105)/T}$	[7]
$\text{O}_2(b, 0) + \text{N}_2 \longrightarrow$ продукты	$k_{IV} = (2.03 \pm 0.30) \times 10^{-15} e^{-(37 \pm 40)/T}$	[9, 41]
$\text{O}_2(b, 0) + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{O}_2(a, 0) + \text{CO}_2$	$k_V = (3.39 \pm 0.36) \times 10^{-13}$	[9]

Примечания. Обозначения:  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v) - \text{O}_2(b, v)$ ,  $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v) - \text{O}_2(a, v)$ ,  $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v) - \text{O}_2(X, v)$ .

ции  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1) + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$  в прямой задаче существен (например, в интервале высот 60–100 км коэффициент чувствительности находится в пределах  $0.62 < |S_{III}| < 0.87$ , в районе мезопаузы  $S_{III}\delta_{III} = 0.30$ ).

Реакция  $\text{O}(^1D) + \text{O}_2$  является основным источником  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$  и, следовательно, свечения эмиссии 762 нм в дневной мезосфере и нижней термосфере в переходе  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0) > \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v = 0)$ . Ее константа скорости реакции  $k_I$  в настоящее время хорошо известна (погрешность не превышает 8%), коэффициент чувствительности в интервале высот 60–100 км находится в пределах  $0.22 < |S_I| < 0.68$ .

В интервале высот 60–100 км коэффициент чувствительности модели к вариациям константы скорости реакции  $\text{O}(^1D) + \text{N}_2 \longrightarrow$  находится в пределах  $0.72 < |S_{II}| < 1.51$ , и эта реакция могла бы оказывать сильное влияние на восстановление озона из эмиссии 762 нм в дневной мезосфере и нижней термосфере. Однако погрешность определения константы скорости этой реакции не превышает 9% (табл. 2), поэтому погрешность восстановления озона в средней атмосфере за счет вариаций значений константы скорости этой реакции составляет  $S_{II}\delta_{II} = 0.06\text{--}0.14$ .

Реакция тушения  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$  молекулярным азотом  $\text{N}_2$  является ключевой в восстановлении озона из интенсивности эмиссии 1.27 мкм, так как константа скорости этой реакции почти в 100 раз больше, чем константа скорости реакции деактивации  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$  молекулярным кислородом  $\text{O}_2$ . Характерные значения коэффициента чувствительности на высотах 60–100 км  $0.1 < |S_{IV}| < 0.9$ . Погрешность восстановления озона в мезосфере за счет вариации значений константы скорости этой реакции составляет  $S_{IV}\delta_{IV} = 0.13\text{--}0.48$ . Существенное влияние на результаты обратной задачи оказывают не только величина константы

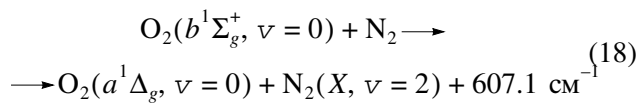
скорости, но и величины квантовых выходов продуктов в этой реакции (см. раздел 4.2).

Несмотря на то, что  $\text{CO}_2$  является малой составляющей атмосферы, вариации константы скорости реакции  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0) + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{O}_2(a^1\Delta_g, v = 0) + \text{CO}_2$  оказывают влияние на восстановление вертикального профиля  $\text{O}_3$ , так как константа скорости этой реакции на два порядка выше, чем константа скорости реакции  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0) + \text{N}_2$ . Характерные значения коэффициента чувствительности на высотах 60–100 км лежат в пределах  $0.02 < |S_V| < 0.28$ .

#### 4.2. Зависимость восстановления вертикального профиля озона от квантовых выходов продуктов реакции тушения

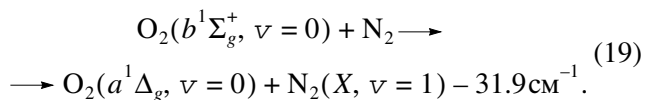
##### $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ молекулярным азотом

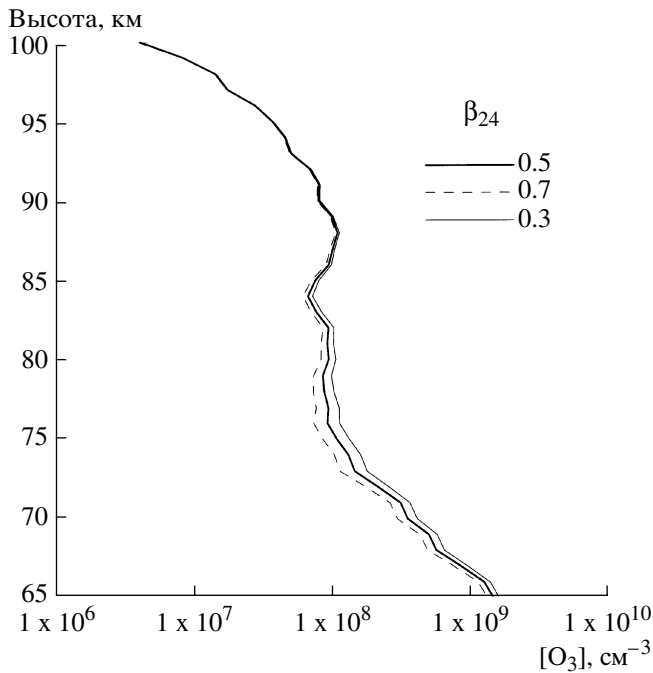
Для реакции тушения  $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$  молекулярным азотом  $\text{N}_2$  существует проблема определения квантовых выходов продуктов. В модели MSZ [11] предполагается, что квантовый выход  $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v = 0)$  в реакции



равен 1. В рамках модели УМ-2003 электронно-колебательной кинетики  $\text{O}_2$  и  $\text{O}_3$  были рассмотрены различные возможные пути реакции тушения

$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$  молекулами  $\text{N}_2$ . Ввиду относительно большого значения константы скорости этой реакции, в работе [41] было сделано предположение, что реакция идет по типу квазирезонансного процесса:

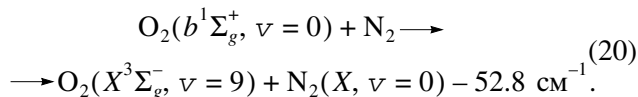




**Рис. 5.** Вертикальные профили озона, восстановленные из высотных профилей скоростей объемной эмиссии  $O_2$  в полосе 1.27 мкм (рис. 3) в рамках модели YM-2003, для трех значений квантового выхода молекул

$O_2(a^1\Delta_g, v=2)$  в реакции  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2 \longrightarrow$  для условий эксперимента (SABER 13045).

Также возможен еще один квазирезонансный процесс:



В настоящее время нет информации о возможных квантовых выходах продуктов этой реакции в каналах (19) и (20). Мы предположили в [2], что эти каналы имеют одинаковые значения квантовых выходов. В данной работе (см. рис. 5) мы провели расчеты вертикальных профилей озона для трех значений квантового выхода реакции (19) для условий эксперимента (SABER, измерение 13045). В области 75 км значение квантового выхода оказывает наиболее сильное влияние: концентрация озона отличается от стандартного варианта (квантовый выход  $\beta_{24} = 0.5$ ) примерно на  $\pm 19\%$  при изменении квантового выхода  $\beta_{24}$  на  $\pm 40\%$ .

## 5. ВЫВОДЫ

1. Модель электронно-колебательной кинетики  $O_2$  и  $O_3$  позволяет рассчитать интенсивности эмиссий в полосах молекул кислорода, образованных как переходами из состояний, невозбужденных по колебательным степеням свободы

$O_2(a^1\Delta_g, v=0)$  (1.27 мкм) и  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$  (762 нм), так и переходами из электронно-колебательных состояний  $O_2(a^1\Delta_g, v=1-5)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1, 2)$  ( $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1) > O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$  (689 нм),  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2) > O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$  (629 нм)). Это создает возможность восстановления высотного профиля озона из измерений двух последних эмиссий.

2. Восстановление содержания озона из измерений интенсивности эмиссии 1.27 мкм в эксперименте TIMED-SABER с использованием модели электронно-колебательной кинетики и модели чисто электронной кинетики фотолиза озона и молекулярного кислорода приводит к различным результатам. Восстановленные в рамках чисто электронной кинетики (модель MSZ) концентрации озона меньше концентрации озона, восстановленных в рамках модели YM-2003. Различие достигает 47% вблизи 75 км.

Авторы благодарят И.В. Олемского за помощь в разработке алгоритмов расчетов. Работа частично поддержана РФФИ (грант № 05-05-65318).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янковский В.А., Мануйлова Р.О. Новая самосогласованная модель дневных эмиссий  $O_2(a^1\Delta_g, v)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$  в средней атмосфере. Восстановление вертикального профиля озона из измеренных профилей интенсивности этих эмиссий // Оптика Атмосф. и Океана. 2003. Т. 16. № 7. С. 582–586.
2. Yankovsky V.A., Manuilova R.O. Model of daytime emissions of electronically-vibrationally excited products of  $O_3$  and  $O_2$  photolysis: Application to ozone retrieval // Ann. Geophys. 2006. V. 24. № 11. P. 2823–2839.
3. Хворостовская Л.Э., Янковский В.А. О механизме образования озона в тлеющем разряде в молекулярном кислороде // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 1. С. 26–30.
4. Хворостовская Л.Э., Янковский В.А. Экспериментальное исследование процессов с участием метастабильных атомов и молекул в тлеющем разряде в кислороде // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 11. С. 1561–1572.
5. Khvorostovskaya L.E., Yankovsky V.A. Negative ions, ozone and metastable components in DC oxygen glow discharge // Contr. Plasm. Phys. 1991. V. 31. № 1. P. 71–88.
6. Янковский В.А. Электронно-колебательная релаксация молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1, 2)$  в столкновениях с озоном, молекулами и атомами кислорода // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 3. С. 291–306.
7. Slanger T.G., Copeland R.A. Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory // Chem. Rev. 2003. V 103. P. 4731–4765.
8. Pejakovic D.A., Wouters E.R., Phillips K.E. et al. Collisional removal of by  $O_2$  at thermospheric temperatures // J. Geophys. Res. A. 2005. V. 110. 03308. doi:10.1029/2004JA010860.

9. DeMore W.B., Golden D.M., Hampson R.F. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling // JPL Publication. 1997. V. 97-4. P. 1-128.
10. Mlynczak M.G., Morgan F., Yee J.-H. // Simultaneous measurements of the  $O_2(a^1\Delta_g)$  and  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  airglows and ozone in the daytime mesosphere // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. № 6. P. 999-1002.
11. Mlynczak M.G., Solomon S.C., Zaras D.S. An updated model for  $O_2(a^1\Delta_g)$  concentrations in the mesosphere and lower mesosphere and implications for remote sensing of ozone at 1.27  $\mu\text{m}$  // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № D10. P. 18639-18648.
12. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. // Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 6. P. 1329-1497.
13. Tobiska W.K., Woods T., Eparvier F. et al. The SOLAR2000 empirical solar irradiance model and forecast tool // J. Atmos. Solar Terr. Phys. 2000. V. 62. № 14. P. 1233-1250.
14. Tobiska W.K., Bouwer S. D. New developments in SOLAR2000 for space research and operations // Adv. Space Res. 2006. V. 37. № 2. P. 347-358.
15. Yoshino K., Parkinson W.H., Itob K. et al. Absolute absorption cross-section measurements of Schumann-Runge continuum of  $O_2$  at 90 and 295 K // J. Molec. Spectrosc. 2004. V. 229. № 2. P. 238-243. doi:10.1016/j.jms.2004.08.020.
16. Sander S.P., Friedl R.R., Ravishankara A.R. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies // Evaluation Number 14. JPL Publication 02-25. Pasadena, CA. NASA-JPL. 2003. 334 p.
17. Kockarts G. Penetration of solar radiation in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen: a robust approximation // Ann. Geophys. 1994. V. 12. № 12. P. 1207-1217.
18. Reddmann T., Uhl R. The H Lyman- $\alpha$  actinic flux in the middle atmosphere // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. № 1. P. 225-231.
19. World Meteorological Organization (WMO), Atmospheric Ozone 1985 - Assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change, WMO Rep. 16, Global Ozone Res. Monit. Proj. Geneva, Switzerland. 1986. 1181 p.
20. Llewellyn E.J., McDade I.C. A reference model for atomic oxygen in the terrestrial atmosphere // Adv. Space Res. 1996. V. 18. № 9/10. P. 209-226.
21. Rodrigo R., Lopez-Moreno J.J., Lopez-Puertas M. et al. Neutral atmospheric composition between 60 and 220 km: A theoretical model for mid-latitudes // Planet. Space Sci. 1986. V. 34. № 8. P. 723-743.
22. Keating G.M., Chen C. Extensions to the CIRA reference models for middle atmosphere ozone // Adv. Space Res. 1993. V. 13. № 1. P. 45-54.
23. Hedin A.E. Extension of the MSIS thermosphere model into the middle and lower atmosphere // J. Geophys. Res. 1991. V. 96A. № 2. P. 1159-1172.
24. Янковский В.А., Кулешова В.А. Фотодиссоциация озона в полосе Хартли. Аналитическое описание квантовых выходов  $O_2(a^1\Delta_g, v=0-3)$  в зависимости от длины волны // Оптика атмосферы и океана. 2006. Т. 19. № 7. С. 576-580.
25. Dylewski S.M., Geiser J.D., Houston P.L. The energy distribution, angular distribution, and alignment of the  $O(^1D_2)$  fragment from the photodissociation of ozone between 235 and 305 nm // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 16. P. 7460-7473.
26. Олемской И.В. Модификация алгоритма выделения структурных особенностей // Вестник СПбГУ. 2006. Серия 10. В. 2. С. 46-55.
27. Yankovsky V.A., Manuilova R.O., Kuleshova V.A. Heating of the middle atmosphere as a result of quenching of the products of  $O_2$  and  $O_3$  photodissociation // SPIE Proc.-Int. Soc. Opt. Eng. (USA). 2004. V. 5743. P. 34-40.
28. Tansock J.J., Hansen S., Paskett K. SABER ground calibration. // J. Remote Sensing. 2003. V. 24. № 2. P. 403-420.
29. Mlynczak M.G., Zhou D.K. Kinetic and spectroscopic requirements for the measurement of mesospheric ozone at 9.6  $\mu\text{m}$  under non-LTE conditions // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. № 5. P. 639-642.
30. Menard-Bourcin F., Doyennete L., Menard J. Vibrational energy transfers in ozone from infrared double-resonance measurements // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 7. P. 4212-4221.
31. Menard-Bourcin F., Doyennete L., Menard J. Vibrational energy transfers in ozone excited into the (101) state from double-resonance measurements // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 10. P. 8636-8645.
32. Joens J.A., Burkholder J.B., Bair E.J. Vibrational relaxation in ozone recombination // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 12. P. 5902-5916.
33. López-Puertas M., Taylor F.W. Non-LTE radiative transfer in the atmosphere. Singapore: World Science Pub, 2001. 450 p.
34. Manuilova R.O., Shved G.M. The 4.8 and 9.6  $\mu\text{m}$  ozone band emissions in the middle atmosphere // J. Atmos. Terr. Phys. 1992. V. 54. № 9. P. 1149-1168.
35. Manuilova R.O., Gusev O.A., Kutepov A.A. et al. Modeling of Non-LTE Limb Spectra of IR ozone bands for the MIPAS Space Experiment // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 1998. V. 59. № 3-5. P. 405-422.
36. Kaufmann M., Gusev O.A., Grossmann K.U. Satellite observations of day- and nighttime ozone in the mesosphere and lower thermosphere // J. Geophys. Res. 2002. V. 108. № D9. P. 4272-4286.
37. Gil-Lopez S., López-Puertas M. Retrieval of stratospheric and mesospheric  $O_3$  from high resolution MIPAS spectra at 15 and 10  $\mu\text{m}$  // Advances in Space Research. 2005. V. 36. № 5. P. 943-951.
38. Kaufmann M., Gil-Lopez S., López-Puertas M. et al. vibrationally excited ozone in the middle atmosphere // J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys. 2006. V. 68. № 2. P. 202-212.
39. Кулешова В.А., Янковский В.А. Модель электронно-колебательной кинетики фотоллиза  $O_2$  и  $O_3$  в средней атмосфере Земли: анализ чувствительности // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 19. № 7.
40. Streit G.E., Howard C.J., Schmeltekopf A.L. et al. Temperature dependence of  $O(^1D)$  rate constants for reactions with  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O$  // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 11. P. 4761-4764.
41. Braithwaite M., Davidson J. A. and Ogryzlo E. A.  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  relaxation in collisions. I. The influence of long range forces in the quenching by diatomic molecules // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 2. P. 771-778.