

В.А. Янковский, Р.О. Мануйлова

Новая самосогласованная модель дневных эмиссий $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0, 1, 2)$ в средней атмосфере. Восстановление вертикального профиля озона из измеренных профилей интенсивности этих эмиссий

НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Петродворец

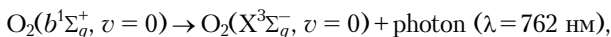
Поступила в редакцию 22.11.2002 г.

Традиционная кинетика электронно-возбужденных продуктов фотолиза O_3 и O_2 дополнена процессами передачи энергии между электронно-колебательно-возбужденными состояниями молекулы кислорода $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 1)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$ и молекулами кислорода в основном состоянии $O_2(X^3\Sigma_g^-, v \geq 1)$. Предложенная модель позволяет рассчитывать не только вертикальные профили концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$, но также профили $[O_2(a^1\Delta_g, v = 1-5)]$ и $[O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0, 1, 2)]$.

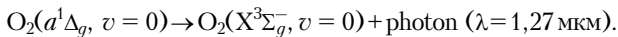
При учете электронно-колебательной кинетики возбужденных продуктов фотолиза озона и кислорода восстановленные из измеренных интенсивностей эмиссий 762 нм и 1,27 мкм высотные профили концентрации озона согласуются друг с другом.

Введение

Одним из методов определения концентрации озона в средней атмосфере Земли является мониторинг эмиссий O_2 в атмосферной полосе:



и в инфракрасной атмосферной полосе:



Далее будем обозначать эти полосы в краткой нотации – Атм (0, 0) O_2 и ИК Атм (0, 0) O_2 соответственно.

Электронно-возбужденные молекулы кислорода образуются в трех каналах:

- 1) при фотолизе озона,
- 2) в результате перераспределения энергии при столкновениях молекул кислорода с возбужденными продуктами фотолиза O_2 и O_3 ,
- 3) при поглощении солнечного излучения в Атм (0, 0) и ИК Атм (0, 0) полосах O_2 .

При поглощении озоном УФ-солнечного излучения в полосе Хартли образуются синглетные молекулы кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ и атомы $O(^1D)$. Источником атомов $O(^1D)$ помимо фотолиза озона является фотолиз O_2 в континууме Шумана–Рунге (SRC). Перенос энергии от $O(^1D)$ к молекулам кислорода совместно с поглощением солнечного излучения в полосе 762 нм приводят к заселению второго возбужденного синглетного уровня $^1\Sigma_g^+$ молекулы O_2 [1–3]. Далее в столкновительных процессах происходит передача энергии от молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ к молекулам $O_2(a^1\Delta_g)$. Дополнительно к этому источнику молекулы $O_2(a^1\Delta_g)$ образуются в результате поглощения солнечного излучения молекулами O_2 в полосе 1,27 мкм [3]. Зная механизм заселения синглетных уровней O_2 , можно восстановить концентрацию озона из наблюдения вышеуказанных эмиссий [1, 4]. Первая общепринятая кинетическая модель эмиссии 762 нм и 1,27 мкм была создана в 1984 г. [4]. Она была существенно уточнена в 1993 г. [1]. В модели помимо прямого возбуждения молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ в фотолизе озона учитывались также столкновительные процессы передачи энергии от атомов $O(^1D)$ молекулам $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и далее молекулам $O_2(a^1\Delta_g)$. В этой модели эмиссии 762 нм и 1,27 мкм равнозначно могли выполнять роль индикаторов концентрации озона в атмосфере.

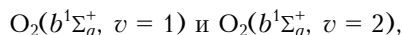
Для проверки предложенной в [1] модели необходимы были атмосферные эксперименты по одновременному измерению интенсивности обеих эмиссий в дневном свечении атмосферы.

Первый такой эксперимент провели в 1968 г. Вэллас и Ханген [5], но точность этого эксперимента не достаточна для принципиальных выводов.

Второй эксперимент был проведен совсем недавно [6]. Как показано далее, высотные профили концентрации озона, восстановленные по отдельности из эмиссий 1,27 мкм и 762 нм по модели [1], оказались неидентичными в интервале высот 65–95 км. Таким образом, в рамках этой модели нет взаимно однозначного соответствия между концентрациями озона и молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$.

Наш анализ отличается от предыдущих моделей кинетики $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ тем, что мы учитываем фундаментальные факты, заключающиеся в том, что, во-первых, в фотолизе O_3 и O_2 , а также в процессах обмена энергией между продуктами фотолиза образуются молекулы кислорода с высокой степенью электронно-колебательного возбужде-

ния, во-вторых, поглощение солнечного излучения в полосах 689 и 629 нм приводит к заселению электронно-колебательно возбужденных состояний



которые тушатся в результате столкновений до уровня $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ [7, 8].

Как показано ниже, на некоторых высотах учет электронно-колебательной кинетики приводит к изменению рассчитанных концентраций метастабильных молекул кислорода на 30% и более.

1. Новая модель образования эмиссий 762 нм и 1,27 мкм O_2 в дневном свечении атмосферы

На рис. 1 представлена блок-схема химических процессов образования и гибели синглетных метастабильных молекул кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+)$, рассмотренная в данной статье.

Принципиальная новизна нашего подхода состоит в том, что традиционная кинетика электронно-возбужденных продуктов фотолиза O_3 и O_2 дополнена процессами передачи энергии между электронно-колебательно-возбужденными состояниями молекулы кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v \geq 1)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$ и молекулами кислорода в основном состоянии $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v \geq 1)$.

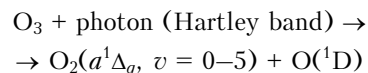
На схеме (латинские буквы в кружочках) отмечены следующие типы процессов, учтенных нами:

a – фотолиз O_2 в континууме Шумана–Рунге (SRC) в интервале 120–174 нм и линии Лайман-альфа:

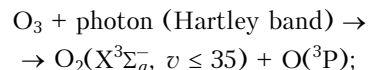


которые являются основным источником атомов $\text{O}(^1\text{D})$ выше 80 км [9];

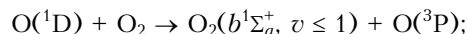
b – фотолиз O_3 в синглетном канале (полоса Хартли 200–310 нм) [10]:



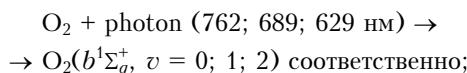
и в триплетном канале (полосы Хартли, Хиггинса и Шапью в интервале от 200 до 600 нм)



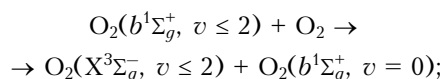
c – *EE'*-передача энергии электронного возбуждения от атома $\text{O}(^1\text{D})$ молекуле кислорода [11]:



d – возбуждение $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1 \text{ и } 2)$ путем прямого поглощения солнечного излучения [1, 2]:



e – тушение колебательного возбуждения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$ в результате процессов внутримолекулярного электронного *EE*-обмена [8]:



специфическая особенность этого типа реакций состоит в том, что в образующейся молекуле кислорода меняется электронный уровень, а колебательное квантовое число (*v*) остается прежним, причем такие реакции имеют скорость на 2–3 порядка больше, чем реакции межуровневой передачи энергии электронного возбуждения (реакции типа «*f*» на рис. 1);

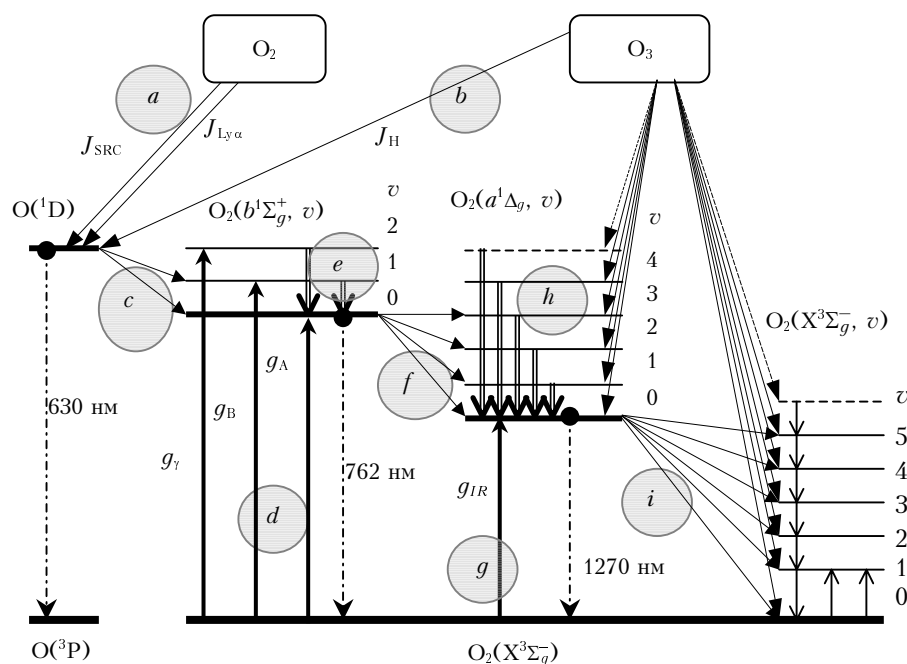
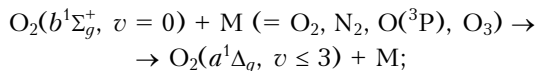


Рис. 1. Блок-схема процессов образования и гибели молекул кислорода $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v)$ и $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ в средней атмосфере Земли

f – образование $O_2(a^1\Delta_g, v = 0-3)$ при столкновительном тушении $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ по типу *EV*-обмена [9]:

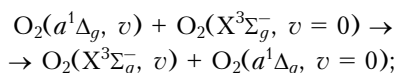


еще одним каналом возбуждения электронно-колебательных уровней $O_2(a^1\Delta_g, v = 0-5)$ является фотолит озона в полосе Хартли, как было сказано выше;

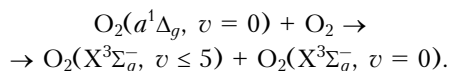
g – заселение уровня $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$ поглощением солнечного излучения [1, 2];



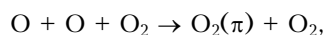
h – процесс *EE*-тушения $O_2(a^1\Delta_g, v)$ [12], аналогичный каналу «*e*» на рис. 1:



i – тушение молекул $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$ по типу *EV*-обмена [13, 14]:



На схеме (см. рис. 1) не изображены процессы *V-T*-релаксации молекул $O_2(a^1\Delta_g, v)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ при столкновениях с N_2 и $O(^3P)$, учтенные в расчетах. Кроме того, не показан, но также учтен так называемый механизм Барта, основанный на столкновительной передаче энергии прекурсора $O_2(\pi)$, образующегося в реакции



молекуле $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Этот канал доминирует в ночных условиях [15], но в дневной эмиссии, по нашим расчетам, вклад его не превышает 2,5% в районе пика (около 96–100 км) концентрации атомарного кислорода. Всего в модели используется более 100 реакций.

2. Расчет концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ в средней атмосфере

Предложенная модель использовалась для расчета концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ и соответственно интенсивностей эмиссий на длинах волн 1,27 мкм и 762 нм в средней атмосфере. На рис. 2 сопоставлены экспериментальные данные по высотному профилю скорости объемной эмиссии на длине волны 762 нм [6] и проведенные для условий эксперимента расчеты по данной модели и модели [1]. В расчетах использована модель атмосферы MSISE90.

Наблюдаются существенные отличия наших результатов расчета [$O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$] от значений, получаемых из модели [1] выше 100 км и ниже 40 км. На рис. 2 даны значения относительных отклонений скорости объемной эмиссии на 762 нм, рассчитанных по нашей модели, от значений, рассчитанных по модели [1]. Выше 40 км доминирует процесс передачи энергии электронного возбуждения от атома $O(^1D)$ к молекуле $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0, 1)$

(процесс «*c*» в разделе 1). В модели [1] предполагалось, что в этой реакции все молекулы образуются в состоянии $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ с квантовым выходом 0,77. Однако, по современным представлениям, квантовый выход $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ в этой реакции только 0,45, а квантовый выход $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1)$ равен 0,32 [11]. Это привело к тому, что выше 100 км результаты расчета скорости объемной эмиссии на 762 нм по модели [1] завышены на 20–30% по сравнению с нашими расчетами. На высотах ниже 35 км возбуждение $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1)$ при поглощении солнечного излучения (процесс «*d*», раздел 1), которое не учтено в модели [1], дает более 20% скорости образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$.

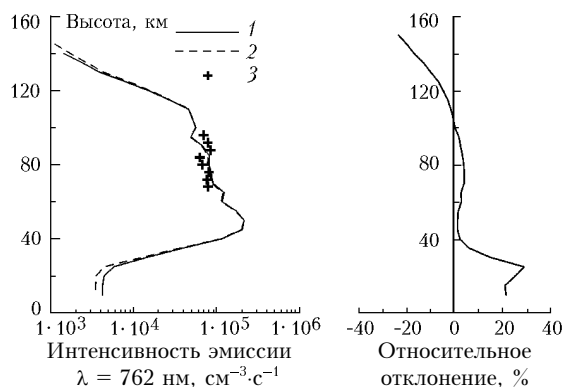


Рис. 2. Скорость объемной эмиссии 762 нм молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ (слева); 1 – данная модель; 2 – модель [1]; 3 – эксперимент [6]; отклонение расчета по данной модели от расчета по модели [1] (справа)

В том же самом эксперименте [6] одновременно была измерена интенсивность эмиссии на длине волны 1,27 мкм. На рис. 3 сопоставлены профили концентрации молекул $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$, рассчитанные по нашей модели и модели [1], с экспериментом [6] и измерениями и расчетами других авторов.

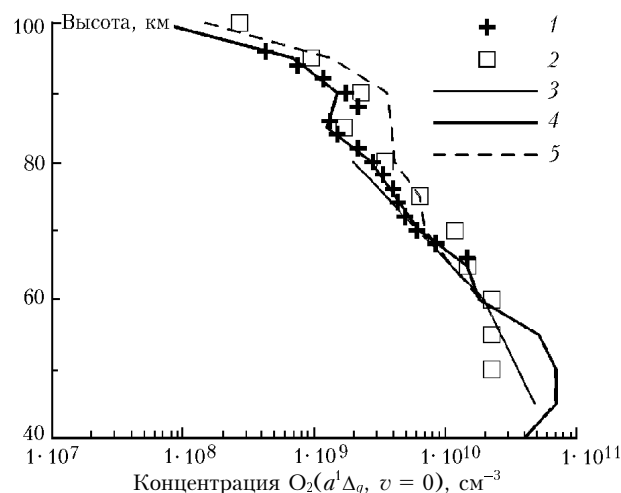


Рис. 3. Концентрация молекул $O_2(a^1\Delta_g, v = 0)$; эксперимент: 1 – [6], 2 – [4]; расчет: 3 – [16], 4 – данная модель, 5 – модель [1]

Как видно, наши расчеты хорошо соответствуют экспериментальным данным и даже воспроизво-

дят второй максимум ИК Атм O_2 эмиссии в области 85–95 км. В интервале высот 65–90 км наши расчеты [$O_2(a^1\Delta_g, v=0)$] на 30–40% меньше, чем аналогичные расчеты по модели [1], и значительно ближе к измеренным значениям.

Рассмотрим относительные вклады различных каналов в образование $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ (рис. 4).

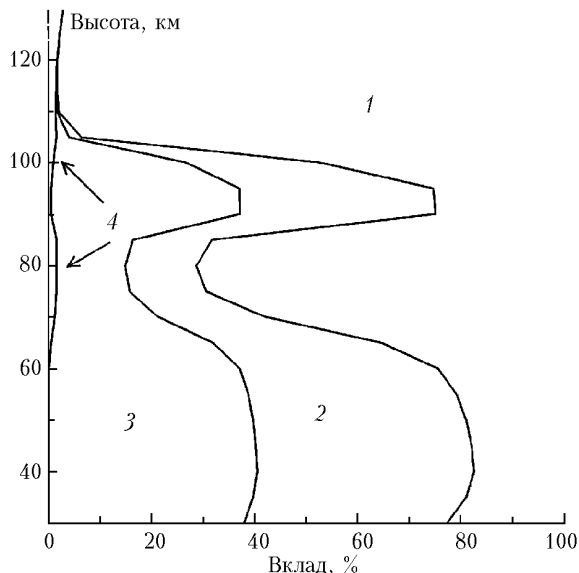
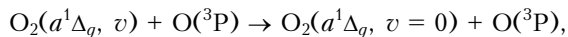


Рис. 4. Относительный вклад различных каналов в полную скорость производства $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$. Области: 1 – передача энергии $O(^1D) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, v=0)$; 2 – фотолиз озона в полосе Хартли $O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, v \geq 1) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, v=0)$; 3 – фотолиз озона в полосе Хартли $O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, v=0)$; 4 – процесс поглощения солнечного излучения $O_2 + \text{photon} (1,27 \text{ мкм}) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g, v=0)$

Ниже 60 км доминирует фотолиз озона в полосе Хартли (каналы 2 и 3 на рис. 4). Выше 60 км доминирует процесс передачи энергии электронного возбуждения от атома $O(^1D)$ к молекуле $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0, 1)$ и далее к молекуле $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ (канал 1 на рис. 4). Локальный пик скорости образования $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ в области 85–95 км связан с быстрой реакцией $V-T$ -тушения при столкновениях с атомарным кислородом



с константой скорости порядка $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [12].

Таким образом, наблюдаемый локальный пик [$O_2(a^1\Delta_g, v=0)$] на высотах около 90 км связан не только с соответствующим локальным пиком озона, но и с вышеуказанными процессами электронно-колебательной релаксации.

3. Восстановление вертикального профиля озона из измеренных профилей интенсивности эмиссий 762 нм и 1,27 мкм

Проверкой справедливости кинетической модели электронно-колебательной релаксации продуктов

фотолиза O_3 и O_2 является интерпретация атмосферного эксперимента по восстановлению высотного профиля концентрации озона из одновременных измерений интенсивностей полос Атм и ИК Атм молекулы O_2 [6]. Используя нашу модель и модель [1], мы решили обратную задачу определения [O_3] из измерений эмиссий 762 нм и 1,27 мкм. На рис. 5 представлены результаты восстановления концентрации озона.

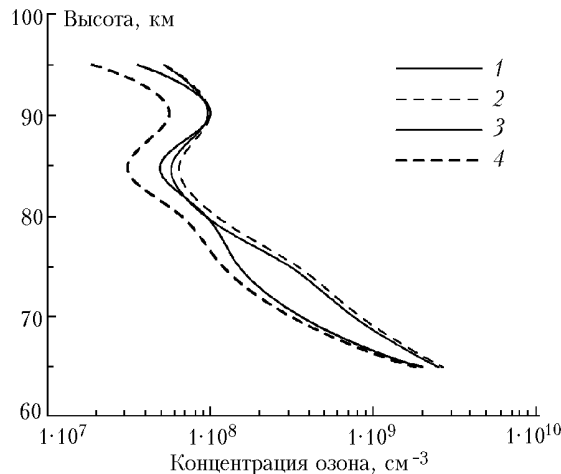


Рис. 5. Восстановление высотного профиля концентрации озона из наблюдения эмиссии 762 нм: 1 – данная модель, 2 – модель [1]; из эмиссии 1,27 мкм: 3 – данная модель, 4 – модель [1]

При анализе восстановленных профилей озона необходимо выделить два интервала высот – ниже и выше 78 км. Это связано с тем, что, как отметили авторы эксперимента [6], ниже 78 км в их экспериментальные данные по интенсивностям эмиссий 762 нм и 1,27 мкм вкралась систематическая ошибка, приведшая к несовпадению восстановленных профилей озона. Аналогичный вывод следует и из нашей модели для этого интервала высот.

Однако выше 78 км согласно нашей модели, как уже сказано, существенную роль в механизме образования этих эмиссий начинает играть электронно-колебательная кинетика продуктов фотолиза O_3 и O_2 . В связи с этим выше 78 км результаты восстановления [O_3] по нашей модели и модели [1] существенно отличаются.

а) Модель [1]

В районе локального максимума [O_3] около 90 км концентрация O_3 , восстановленная из интенсивности полосы ИК Атм O_2 , почти в два раза меньше, чем концентрация озона, восстановленная из интенсивности полосы Атм O_2 (см. штриховые линии на рис. 5).

б) Данная модель

Восстановленные из обеих эмиссий высотные профили [O_3] согласуются между собой, причем в интервале высот 80–95 км среднее расхождение не более 6%. Восстановленное по нашей модели

значение $[O_3]$ в районе локального максимума примерно в два раза выше значения, полученного по модели [1] из интенсивности полос 1,27 мкм ИК Атм молекулы O_2 (см. сплошные линии на рис. 5).

Другими словами, использование прежней модели дневной эмиссии 1,27 мкм [1] при восстановлении вертикального профиля озона занижает значение $[O_3]$ почти вдвое в области высот 85–95 км.

Выводы

1. Создана модель кинетики возбужденных продуктов фотолиза озона и кислорода, в которой учитываются процессы передачи энергии между электронно-колебательно возбужденными состояниями молекулы кислорода $O_2(a^1\Delta_g, v)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$, возбужденными атомами кислорода $O(^1D)$ и молекулами кислорода в основном состоянии $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$.

2. Предложенная модель позволяет рассчитывать не только вертикальные профили концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$, но также профили $[O_2(a^1\Delta_g, v \leq 5)]$ и $[O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0, 1, 2)]$.

3. При учете электронно-колебательной кинетики возбужденных продуктов фотолиза озона и кислорода высотные профили концентрации озона, восстановленные из измеренных интенсивностей эмиссий 762 нм и 1,27 мкм согласуются друг с другом.

Авторы выражают особую признательность коллегам за информационную поддержку и обсуждение результатов — В.И. Фомичеву (York University, Canada), T.G. Slanger (SRI international, Menlo Park, California), А.О. Семенову (Санкт-Петербургский университет).

Работа поддержана РФФИ (гранты № 02-05-65259 и 00-05-65082).

1. *Mlynczak M.G., Solomon S.C., Zaras D.S.* An updated model for $O_2(a^1\Delta_g, v)$ concentrations in the mesosphere and lower mesosphere and implications for remote sensing of ozone at 1.27 μm // *J. Geophys. Res.* D. 1993. V. 98. N 10. P. 18639–18648.
2. *Bucholtz A., Skinner W.R., Abreu V.J., Hays P.B.* The dayglow of the O_2 atmospheric band system // *Planet. Space Sci.* 1986. V. 34. N 11. P. 1031–1035.
3. *Mlynczak M.G., Marshall B.T.* A reexamination of the role of solar heating in the O_2 atmospheric and infrared atmospheric bands // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. N 6. P. 657–660.

4. *Thomas R.J., Barth C.A., Rusch D.W., Sanders R.W.* Solar mesosphere explorer near-infrared spectrometer: Measurements of 1.27- μm radiances and the interference of mesospheric ozone // *J. Geophys. Res.* D. 1984. V. 89. N 6. P. 9569–9580.
5. *Данилов А.Д., Власов М.Н.* Фотохимия ионизованных и возбужденных частиц в нижней ионосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 190 с.
6. *Mlynczak M.G., Morgan F., Yee J.-H., Espy P., Murtagh D., Marshall B.T., Schmidlin F.* 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. N 6. P. 999–1002.
7. *Bloemink H.I., Copeland R.A., Slanger T.G.* Collisional removal of vibrationally excited $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ by O_2 , N_2 , and CO_2 // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 109. N 11. P. 4237–4245.
8. *Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G.* Collisional removal of $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2, 3)$ // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. N 12. P. 4877–4885.
9. *DeMore W.B., Golden D.M., Hampson R.F., Howard C.J., Kolb C.E., Molina M.J.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling // JPL Publication. 1997. V. 97–4. Evaluation Number 12. P. 1–128.
10. *Thelen M.-A., Gejo T., Harrison J.A., Huber J.R.* Photodissociation of ozone in the Hartley band: Fluctuation of the vibrational state distribution in the $O_2(a^1\Delta_g, v)$ fragment // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. N 18. P. 7946–7955.
11. *Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J., Hampson R.F., Jr., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement I // *J. Phys. and Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. N 2. P. 327–496.
12. *Slanger T.G.* Личное сообщение (будет опубликовано в *J. Chem. Phys.* 2003).
13. *Wild E., Klingshirm H., Faltermeier B., Maier M.* Relaxation mechanism of the $a^1\Delta_g$ state of liquid O_2 // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 93. N 5. P. 490–494.
14. *Parker J.G.* Collisional deactivation of laser excited singlet molecular oxygen by ozone // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. N 11. P. 5352–5361.
15. *Murtagh D.P., Witt G., Stegman J., McDade I.C., Llewellyn E.J., Harris F., Greer R.G.H.* An assessment of proposed $O(^1S)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ nightglow excitation parameters // *Planet. Space Sci.* 1990. V. 38. N 1. P. 43–53.
16. *Shimazaki T.* The photochemical time constants of minor constituents and their families in the middle atmosphere // *J. Atmos. and Terr. Phys.* 1984. V. 46. N 2. P. 173–191.

V.A. Yankovsky, R.O. Manuilova. A new self-consistent model of daytime emissions of $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0, 1, 2)$ in the middle atmosphere. Retrieval of vertical ozone profile from measured profiles of emission intensities.

The traditional kinetics of electronically excited products of O_3 and O_2 photolysis is supplemented with the processes of energy transfer between electronic-vibrational excited states of the O_2 molecule $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 1)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$ and O_2 molecule in the ground state $O_2(X^3\Sigma_g^-, v \geq 1)$. The suggested model allows one to calculate not only the vertical profiles of the concentrations of $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$, but also the profiles of $[O_2(a^1\Delta_g, v=1-5)]$ and $[O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1, 2)]$. Taking into account the electronic-vibrational kinetics of the excited products of ozone and oxygen photolysis, the ozone concentration profiles retrieved from measured intensities of the emissions at 762 nm and 1.27 μm are in a good agreement.