

# Фотолиз $O_3$ в полосах Хартли, Хаггинса, Шапюи и Вульфа в средней атмосфере: колебательная кинетика молекул кислорода $O_2(X^3\Sigma_g^-, v \leq 35)$

В.А. Янковский, А.С. Бабаев\*

НИИ физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета  
198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 20.06.2009 г.

Новая версия полной модели фотодиссоциации  $O_2$  и  $O_3$  в мезосфере и нижней термосфере [Янковский В.А., Мануйлова Р.О. // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 7. С. 582–586] использована для расчета вертикальных профилей концентрации колебательно-возбужденных молекул  $O_2(X, v)$  в основном электронном состоянии для значений  $v = 1\div 35$ . В модели впервые учтены недавно появившиеся данные по константам скорости реакций  $O_2(X, v \leq 30) + O(^3P) \rightarrow O_2(X, v' < v) + O(^3P)$ , которые играют роль не только в тушении молекул  $O_2(X, v)$ , но также в заселении нижележащих колебательных уровней молекул  $O_2$ . Помимо прямых процессов образования  $O_2(X, v \leq 35)$  в результате фотолиза озона, учтены также процессы заселения молекул  $O_2(X, v \leq 9)$  за счет переноса энергии с уровней  $O(^1D)$ ,  $O_2(b, v \leq 2)$  и  $O_2(a, v \leq 5)$ . Рассчитан результирующий квантовый выход (параметр RQO) молекул  $O_2(X, v = 1)$  при фотолизе  $O_3$  не только в полосе Хартли, но также в полосах Шапюи, Хаггинса и Вульфа в интервале длин волн 200–900 нм. Учет новых процессов привел к увеличению RQO на 5–9% в мезосфере. Приведены высотные профили RQO и заселенности уровней  $O_2(X, v \leq 35)$  в интервале высот 50–120 км в зависимости от зенитного угла Солнца (SZA) в диапазоне от 36,0 до 90,1° для серии экспериментов TIMED/SABER в интервале широт от 30,2 до 47,7° с.ш. в период весеннего равноденствия.

*Ключевые слова:* фотолиз озона, колебательная кинетика молекул кислорода, мезосфера и нижняя термосфера; photolysis of ozone, vibrational kinetics of oxygen molecules, mesosphere and lower thermosphere.

## Введение

Мы рассматриваем наиболее полную на данный момент модель фотодиссоциации  $O_2$  и  $O_3$  в мезосфере и нижней термосфере (YM2006). Основой нашей модели является система кинетических уравнений для заселения электронно-колебательно-возбужденных уровней молекулы кислорода  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0\div 2)$ ,  $O_2(a^1\Delta_g, v = 0\div 5)$  и  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$  (далее будем использовать сокращенную нотацию уровней). Все базовые положения модели были описаны в работе [1]. За прошедшие 2 года появились новые дополнительные данные по константам скоростей и квантовым выходам аэрономических реакций, что позволило рассмотреть кинетику заселения и тушения молекул  $O_2(X, v = 1\div 35)$ . В настоящей статье впервые представлены результаты расчета высотного распределения  $O_2(X, v = 0\div 35)$ , так как именно в этом диапазоне колебательных чисел можно использовать новые измеренные либо рассчитанные константы скоростей реакции без применения экстраполяций. Наиболее существенное изменение в расчетах по

сравнению с 2006 г. — это появление новых данных по константам скоростей реакций  $O_2(X, v) + O(^3P) \rightarrow O_2(X, v' < v) + O(^3P)$  в работах [2, 3].

Одним из ключевых механизмов заселения уровня водяного пара  $H_2O(010)$  является перенос энергии с уровня  $O_2(X, v = 1)$ . В результате фотолиза озона в полосе Хартли в триплетном канале образуются молекулы  $O_2(X, v)$  с уровнем колебательного возбуждения  $v$  от 0 до 35. В результате столкновений с  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O(^3P)$  эти молекулы деградируют до уровня  $O_2(X, v = 1)$ , при этом, естественно, вклад с уровней  $v > 1$  может оказывать существенное влияние на заселение уровня  $O_2(X, v = 1)$ . По сути, первый расчет эффективности образования  $O_2(X, v = 1)$  был представлен нами в работе [4], однако детали расчета там не приводились.

Скорость образования молекул  $O_2(X, v = 1)$  при «прямом» фотолизе озона важна для задачи энергетического баланса в атмосфере [5, 6]. Часто эффективность образования  $O_2(X, v = 1)$  описывается числом молекул  $O_2(X, v = 1)$ , образующихся в среднем при фотолизе одной молекулы озона во всей полосе Хартли (в интервале длин волн от 200 до 310 нм). Оценка величины этого числа затруднена тем, что необходимо учитывать как прямые процессы образования  $O_2(X, v = 1)$ , так и непрямые процессы переноса энергии с более высоких колебательно-возбуж-

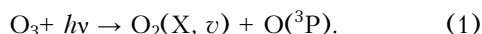
\* Валентин Андреевич Янковский (VYankovsky@gmail.com); Александр Сергеевич Бабаев (alexander@babaev.spb.su).

денных уровней  $v > 1$  на уровень  $O_2(X, v = 1)$ . Без детальной модели колебательной кинетики рассуждения об эффективности этих процессов могут носить только предположительный характер. Наша модель УМ2006 позволяет рассчитать этот параметр с достаточной точностью, так как все эти процессы учтены в модели явным образом. Более того, в настоящей статье впервые представлены результаты расчетов вертикальных профилей заселенности уровня  $O_2(X, v = 1)$  за счет фотолиза озона не только в полосе Хартли, но и в полосах Хаггинса, Шапюи и Вульфа (т.е. в диапазоне длин волн от 200 до 900 нм). Итоговое число молекул  $O_2(X, v = 1)$ , образующихся при фотодиссоциации одной молекулы озона за счет прямых и сопутствующих процессов переноса энергии со всех вышележащих уровней  $O_2(X, v > 1)$  на уровень  $O_2(X, v = 1)$ , мы назвали параметром RQO (Resulting Quantum Output).

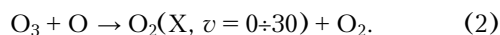
Кроме того, представлено описание кинетической модели заселения уровней  $O_2(X, v = 1-35)$ , дан обзор новых данных по константам скоростей реакций образования и тушения  $O_2(X, v = 1)$  и приведено тестирование модели на базе экспериментальных данных, полученных на аппарате TIMED/SABER в весенний период 2002 г. Выбранные нами события характеризуются различными зенитными углами Солнца (SZA) в относительно узком диапазоне широт. Представлены детальные результаты расчета значений параметра RQO в зависимости от зенитного угла Солнца.

## 1. Модель заселения уровней молекулы $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$

Колебательно-возбужденные молекулы кислорода в основном электронном состоянии  $O_2(X, v)$  образуются в мезосфере Земли прямо из фотолиза озона в триплетном канале

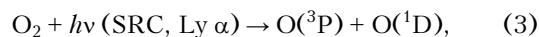


В результате фотолиза озона в (1) образуются колебательно-возбужденные молекулы  $O_2(X, v)$ , причем в полосе Хартли ( $\lambda = 200-310$  нм) максимальное значение колебательного числа  $v \leq 35$ , в полосе Хаггинса (310–410 нм)  $v \leq 18$ , в полосе Шапюи (410–700 нм)  $v \leq 12$  и в полосе Вульфа (700–900 нм) образуются  $O_2(X, v \leq 5)$ . Несмотря на то что квантовый выход молекул  $O_2(X, v)$  в полосе Хартли не превышает 10% из-за очень высокого значения сечения фотодиссоциации в этой полосе, именно этот диапазон длин волн является более эффективным источником колебательно-возбужденных молекул кислорода в отличие от фотолиза озона в полосах Хаггинса, Шапюи и Вульфа [1, 7]. Молекулы  $O_2(X, v \leq 30)$  также могут образоваться в относительно медленной химической реакции [1, 8]:

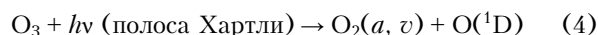


Помимо прямых процессов (1), (2), важным источником образования молекул  $O_2(X, v)$  в мезосфере и нижней термосфере является непрямой процесс

переноса энергии от возбужденных атомов  $O(^1D)$  молекулам кислорода. Атомы  $O(^1D)$  образуются, во-первых, в результате фотолиза молекулярного кислорода в континууме Шумана–Рунге и в линии Лайман-альфа Н:



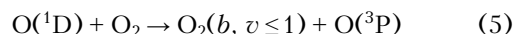
во-вторых, в результате фотолиза озона в полосе Хартли в синглетном канале



с квантовым выходом около 90%.

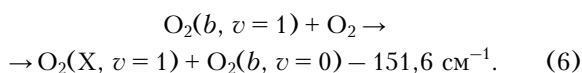
Энергии атома  $O(^1D)$  достаточно для возбуждения молекул  $O_2(X, v \leq 11)$ , однако механизм переноса энергии с этого электронного уровня довольно сложный и связан с реакциями столкновения возбужденного атома с  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $O_3$ ,  $O(^3P)$  и другими компонентами атмосферы. В процессе возбуждения молекул  $O_2(X, v)$  косвенно участвуют электронно-колебательно-возбужденные молекулы  $O_2(b, v)$  и  $O_2(a, v)$ . В связи с этим профиль концентрации молекул  $O_2(X, v)$  сильно стратифицирован по высоте и зависит от зенитного угла Солнца.

Схематично процесс переноса энергии происходит следующим образом. В реакции

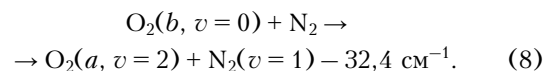
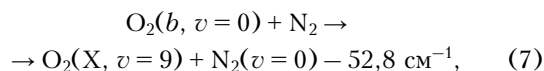


образуются, главным образом, молекулы  $O_2(b, v = 1)$  с квантовым выходом не менее 77% [9].

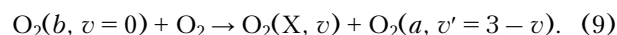
Заметим, что даже при температуре газа, характерной для мезосферы, теоретически возможно образование в этой реакции молекул  $O_2(b, v = 2)$  [10]. Далее молекулы  $O_2(b, v \leq 1)$  теряют энергию при столкновении с молекулами  $O_2$ ,  $N_2$  и  $O(^3P)$ , константы скорости которых измерены в последнее десятилетие. Среди них доминирует очень быстрая реакция  $E-V$ -обмена [11]:



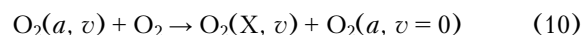
В свою очередь, молекула  $O_2(b, v = 0)$  тушится, главным образом, молекулой  $N_2$ . Возможны два почти равнозначных квазирезонансных канала тушения  $O_2(b, v = 0)$  [1]:



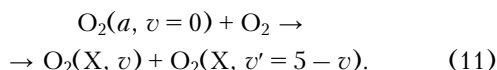
При столкновении с молекулярным кислородом возможно образование  $O_2(X, v = 0-3)$  в квазирезонансном процессе:



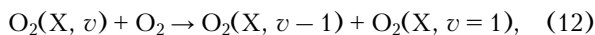
Перенос энергии с уровней молекулы  $O_2(a, v)$  также приводит к образованию  $O_2(X, v)$ . Среди этих процессов доминируют  $E-V$ -обмен



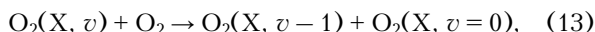
и  $E-V$ -релаксация



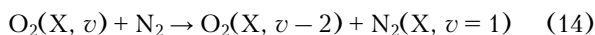
В окончательном формировании высотных профилей  $\text{O}_2(X, v)$  определяющую роль играют процессы  $V-V$ -обмена



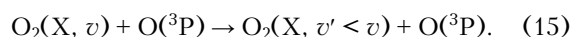
$V-T$ -обмена



двухквантового  $V-V'$ -обмена



и очень быстрая реакция столкновения молекул  $\text{O}_2(X, v)$  с атомарным кислородом



Константа последней реакции была впервые теоретически рассчитана только в 2007 г. [2, 3]. На эту реакцию стоит обратить особое внимание, так как начиная с 1969 г. [12] считалось, что реакция (15) идет по типу  $V-T$ -тушения и в результате образуются только молекулы  $\text{O}_2(X, v=0)$ . Однако предложенная Esposito et al. [2] модель описывает не только тушение  $\text{O}_2(X, v \leq 46)$ , но  $V-V'$ -обмен с переносом энергии на все нижележащие уровни  $\text{O}_2(X, v' < v)$ . Иными словами, константа скорости этой реакции зависит одновременно от уровня начального  $v$  и конечного  $v'$  колебательного возбуждения (или соответственно от величины кванта колебательного возбуждения  $\Delta v = v - v'$ ). Кроме того, константа скорости реакции (15) довольно сильно зависит от температуры газа. Причем при возрастании температуры константа скорости реакции  $K_{15}$  также растет. С разрешения авторов [2] мы используем разработанную ими интерполяцию значений константы скорости  $K_{15}$  в зависимости от указанных параметров для значений  $v \leq 30$ .

На рис. 1 представлен график зависимости значений  $K_{15}$  от перечисленных параметров для температуры  $T = 200$  К. Наибольшее значение эта константа скорости принимает для реакции тушения  $\text{O}_2(X, v=1)$  (при  $\Delta v = 1$ ); далее, при возрастании  $v$  и  $\Delta v$  величина константы скорости медленно спадает. В районе  $\Delta v = 10$  и  $20$  наблюдаются небольшие пики в значениях константы скорости. Этот факт, вероятно, является следствием применяемой авторами интерполяции, так как не мотивирован какими-либо физическими процессами. Проверка показала, что эти особенности не влияют на окончательный расчет [ $\text{O}_2(X, v=1)$ ].

В связи с новыми данными по константе скорости реакции (15) была существенно модифицирована модель расчета высотных профилей  $\text{O}_2(X, v)$ , описанная нами в работе [1]. Реакция (15) теперь должна учитываться не только в членах кинетического уравнения, связанных с гибелью  $\text{O}_2(X, v)$ , но также в членах кинетических уравнений, связанных с производством  $\text{O}_2(X, v')$ . На некоторых высотах, где относительное содержание атомарного кислорода

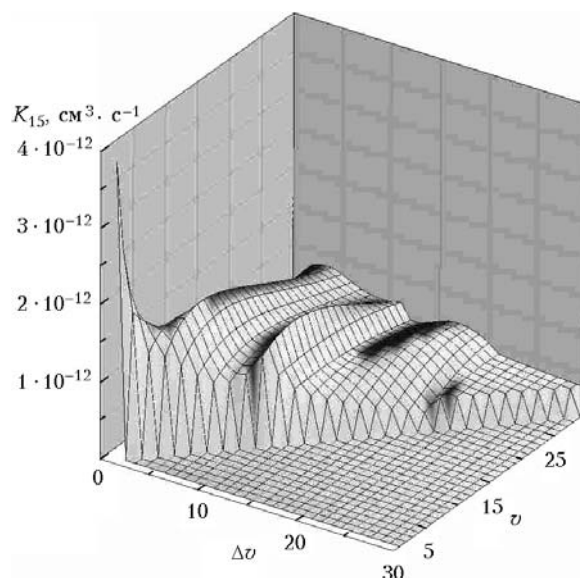
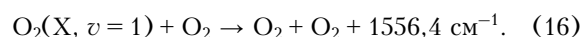


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции (15) от  $v$  и  $\Delta v$  для температуры  $T = 200$  К согласно [2]

возрастает (например, выше мезопаузы) вклад реакции (15) как в образование, так и в тушение  $\text{O}_2(X, v)$  становится очень значительным. Так как реакция (15) затрагивает все уровни  $\text{O}_2(X, v=1 \div 35)$ , то это существенно усложнило матрицу кинетических уравнений для расчета концентраций  $\text{O}_2(X, v)$ . В результате  $V-V'$ -обмена происходит последовательное понижение уровня колебательного возбуждения. В итоге это приводит к тому, что появляются дополнительные источники образования  $\text{O}_2(X, v=1)$  с каждого из вышележащих уровней  $\text{O}_2(X, v \geq 1)$ . Кумулятивный эффект от каскадных процессов заселения  $\text{O}_2(X, v=1)$ , как показали наши расчеты, наиболее существен на высотах вблизи и выше мезопаузы.

Еще одним новшеством нашей модели стало использование новых значений для константы скорости реакции тушения  $\text{O}_2(X, v=1)$  [13]:



«Особенность» этих данных выражается в исключительно сильной зависимости константы скорости этой реакции  $K_{16}$  от температуры (рис. 2).

В стратоплаузе и в нижней части мезосферы, где температура выше 200 К, новое значение константы  $K_{16}$  стало существенно больше, чем ранее принятое [5], что привело к уменьшению концентрации  $\text{O}_2(X, v=1)$  по сравнению с результатами расчетов в [1]. Обратная картина наблюдается в районе мезопаузы. При очень низких температурах константа скорости (16) по данным [13] стала существенно ниже и, соответственно, концентрация  $\text{O}_2(X, v=1)$  выросла. Блок-схема процессов, приводящих к заселению уровней  $\text{O}_2(X, v \leq 35)$ , рассмотренных в нашей модели, представлена на рис. 3.

Полный список реакций с константами скоростей и квантовыми выходами продуктов в этих реакциях, использованных в новой модели распределения  $\text{O}_2(X, v)$ , представлен в табл. 1.

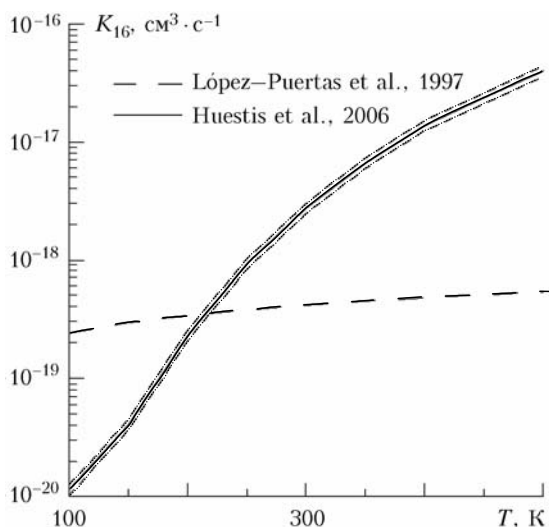


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции (16) от температуры. Доверительный интервал  $\pm 30\%$  для значений  $K_{16}$  обозначен короткими штрихами

Обращаем внимание на то, что константы скорости и квантовые выходы продуктов ряда реакций, представленных в табл. 1, уточнены по сравнению с [1], исходя из результатов работ, опубликованных в 2006–2008 гг. Константы скорости реакций заселения и тушения более высоких электронно-колебательно-возбужденных уровней молекул кислорода ( $O_2(a, v = 0 \div 5)$  и  $O_2(b, v = 0 \div 2)$ ), показанных на рис. 3, обсуждались в работах [1, 25, 26].

## 2. Расчет высотных профилей концентрации $O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$

В рамках нашей модели решалась полная система кинетических уравнений для 45 компонент –  $O(^1D)$ ,  $O_2(b, v = 0 \div 2)$ ,  $O_2(a, v = 0 \div 5)$  и  $O_2(X, v = 1 \div 35)$ . Для каждой из них было составлено кинетическое уравнение вида

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_{k=1, k \neq i}^{45} n_k p_i^k + \sum_l F_i^l - n_i \sum_m q_i^m, \quad (17)$$

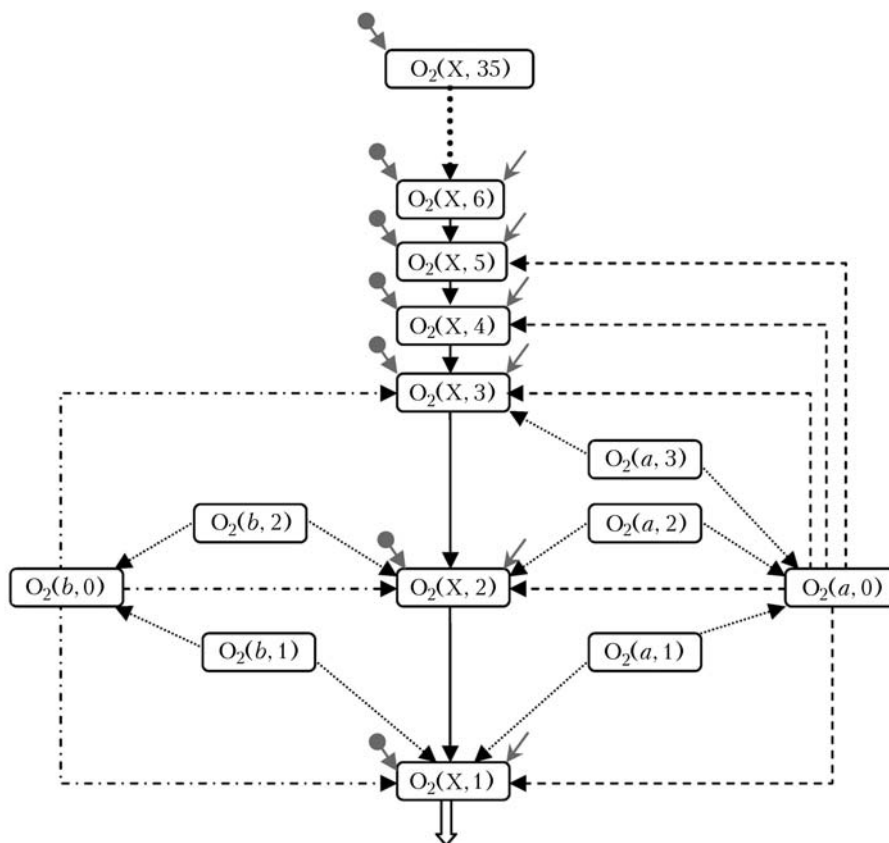


Рис. 3. Схема заселения уровня  $O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1)$  в результате фотолиза  $O_2$  и  $O_3$  в земной атмосфере. Краткая нотация уровней:  $O_2(X, v) = O_2(X^3\Sigma_g^-, v)$ ,  $O_2(a, v) = O_2(a^1\Delta_g, v)$ ,  $O_2(b, v) = O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ . Типы фотохимических процессов обозначены видом линий: стрелки с шаровидным началом – фотолиз озона в полосах Хартли, Шапшюи, Хаггинса и Вульфа; сплошные линии – одноквантовые реакции  $VV$ -обмена  $O_2(X, v) + O_2 \rightarrow O_2(X, v-1) + O_2(X, 1)$  и  $VT$ -обмен  $O_2(X, v) + M$  [где  $M = O_2, N_2, O(^3P)] \rightarrow O_2(X, v-1) + M$  релаксации молекул  $O_2(X, v = 2 \div 35)$ ; широкая незаполненная стрелка для  $O_2(X, 1)$  обозначает  $VT$ -тушение  $O_2(X, 1) + M \rightarrow O_2(X, 0) + M$ ; косые серые стрелки для  $O_2(X, v)$  обозначают процессы многоквантовых  $VT$ -переходов в реакции  $O_2(X, v) + O(^3P) \rightarrow O_2(X, v-v') + O(^3P)$ ; штрихпунктирная линия обозначает квазирезонансный  $EE'$ -перенос энергии  $O_2(b, 0) + O_2 \rightarrow O_2(a, v) + O_2(X, 3-v)$ ; штриховая линия – квазирезонансный  $EV$ -обмен  $O_2(a, 0) + O_2 \rightarrow O_2(X, v) + O_2(X, 5-v)$ ; пунктирная линия квазирезонансный  $EE$ -обмен  $O_2(a, v) + O_2 \rightarrow O_2(X, v) + O_2(a, 0)$  и  $O_2(b, v) + O_2 \rightarrow O_2(X, v) + O_2(b, 0)$  соответственно для первого и второго синглетного состояния молекулы кислорода

Реакции образования и тушения молекул  $O_2(X, v)$ 

Реакция	Значения $K$ и $F$ (экспериментальные и рассчитанные)	Ссылка	Интерполяция значений $K$
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(X, v) + O(^3P)$	$F_1(v = 0\div 35)$ для фотолиза озона в полосе Хартли	[14]	—
$O_3 + O \rightarrow O_2(X, v = 0\div 30) + O_2$	$K_2 = (5,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-12} \times \exp(-(1959 \pm 200)/T)$ , $T = 220\div 400$ К, $F_2(v = 0\div 30)$	[7, 8]	—
$O_2(X, v) + O \rightarrow O_2(X, v' < v) + O$	$K_{15}(v = 1\div 30)$ , $T = 50\div 10000$ К	[2]	—
$O_2(X, v) + N_2 \rightarrow O_2(X, v - 2) + N_2(X, v = 1)$	$K_{14}(v = 12\div 26)$	[15]	$K_{14}^*(v = 12\div 17) = 3,6 \cdot 10^{-19} \exp(0,66v)$ , $K_{14}^*(v = 18\div 26) = 4,5 \cdot 10^{-13} \exp(-0,173v)$
$O_2(X, v) + O_2 \rightarrow O_2(X, v - 1) + O_2(X, v = 1) \rightarrow O_2(X, v - 1) + O_2(X, v = 0)$	$K_{12}(v = 2) = (2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$ $K_{12}(v = 3) = (4,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-13}$	[16]	$K_{12}^*(v = 4\div 20) = 2,0 \cdot 10^{-12} \exp(-0,31v)$ , $K_{13}^*(v > 20) = 6,0 \cdot 10^{-17} (T/300) \exp(0,2v)$
	$K_{12}, K_{13}$ для $v = 4\div 30$	[15, 17]	
	$K_{12}, K_{13}$ для $v = 19\div 26$	[18]	
	$K_{12}, K_{13}$ для $v = 18\div 25$	[19]	
	$K_{12}, K_{13}$ для $v = 8\div 22$	[20]	
	$K_{12}, K_{13}$ для $v = 18\div 23$	[21]	
	$K_{12}(v = 8\div 11)$	[22]	
	$K_{12}(v = 9) = (14 \pm 1,2) \cdot 10^{-14}$	[23]	
	$K_{12}(v = 10) = (9,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-14}$		
	$K_{12}(v = 11) = (6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$		
	$K_{12}(v = 12) = (5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-14}$		
	$K_{12}(v = 13) = (4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$		
	$K_{12}(v = 4) = (7,1) \cdot 10^{-13}$	[24]	
$K_{12}(v = 5) = 2,0 \cdot 10^{-13}$			
$O_2(X, v = 1) + M \rightarrow O_2 + M$	$K_{16} = 4,2 \cdot 10^{-19} \cdot (T/300)^{0,5}$ для $M = O_2$ или $N_2$	[5]	
	$K_{16} = 1 \cdot 10^{-20} + 7,7 \cdot 10^{-11} \times \exp(-115/T^{1/3}) + 5,3 \cdot 10^{-7} \times \exp(-199/T^{1/3})$ (доверительный интервал $\pm 30\%$ ), для $M = O_2$ , $T = 50\div 10000$ К	[13]	

Примечание.  $K$  — константа скорости реакции в  $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $F$  — квантовый выход продуктов реакции. Погрешность и интервалы температур взяты из приведенных источников. Если интервал рекомендуемых температур не указан, значения констант скорости бинарных реакций приведены для комнатной температуры. Интерполяции значений констант скорости реакций  $K^*$  в зависимости от колебательного числа  $v$  предложены нами на основе результатов экспериментов и рассчитанных значений (как правило, интерполяции проходят внутри доверительного интервала  $3\sigma$ ).

где  $p_i^k$  — скорость образования  $i$ -й возбужденной компоненты за счет переноса энергии от  $k$ -й компоненты (если такой переход невозможен, то  $p_i^k = 0$ );  $F_i^l$  — скорость образования  $i$ -й компоненты за счет фотодиссоциации  $O_2$  или  $O_3$  либо за счет химических реакций;  $q_i^m$  — скорости тушения  $n_i$ -компоненты за счет радиационного тушения либо столкновительной деактивации. В расчетах использованы данные из табл. 1, причем для унификации метода решения (17) значения  $K_{13}^*$  экстраполированы в область  $v = 31\div 35$ .

Система уравнений (17) может быть представлена в виде матричного уравнения

$$\partial \mathbf{n} / \partial t = \mathbf{A} \mathbf{n} + \mathbf{F}. \quad (18)$$

В (18) коэффициенты матрицы  $\mathbf{A}$ , описывающие процессы переноса энергии между уровнями и процессы тушения  $i$ -х компонент, могут быть вычислены в явном виде.  $\mathbf{F}$  описывает, как и в (17), скорость образования  $\mathbf{n}$  за счет фотодиссоциации и химических реакций. Матрица  $\mathbf{A}$  сильно разреженная, не более 30% ее элементов являются ненулевыми. Для решения уравнения (18) матрица  $\mathbf{A}$  структурируется по методу, представленному в работе [27]. Суть метода сводится к приведению матрицы к блочно-диагональному виду.

В данной статье рассмотрен стационарный случай уравнения (18):

$$\mathbf{n} = -\mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{F}. \quad (19)$$

Это позволило нам рассчитать распределение концентрации молекул  $O_2(X, v = 1 \div 35)$  для интервала высот 50–120 км, используя модифицированный метод Гаусса для структурированной матрицы  $\mathbf{A}$ . Данные по составу основных компонентов атмосферы, вертикальному профилю температуры и измеренному вертикальному профилю  $O_2(a, v = 0)$  взяты из базы данных спутникового эксперимента TIMED/SABER. Из всех сканов отобраны данные для промежутка времени от 15 февраля до 20 марта 2002 г., в интервале широт от 30,2 до 47,7° (табл. 2).

Таблица 2

Параметры событий TIMED/SABER

Номер события	Широта, град	Долгота, град	Дата	SZA, град	F*
29_01305	42,2	286,6	05.03.2002	70,08	172,2
31_01378	42,7	297,2	10.03.2002	60,07	179,3
32_01218	47,7	259,9	27.02.2002	85,03	198,6
35_01238	41,1	129,1	01.03.2002	79,89	187,7
36_01278	44,4	228,7	04.03.2002	75,04	174,9
36_01468	43,3	251,1	16.03.2002	49,97	184,6
37_01337	41,2	222,1	08.03.2002	64,94	176,8
38_01176	42,6	209,1	25.02.2002	90,07	210,6
38_01408	40,9	281,7	12.03.2002	55,00	178,4
38_01491	34,2	47,0	18.03.2002	39,99	178,1
39_01480	38,9	316,7	17.03.2002	45,00	184,4
40_01498	30,2	235,5	18.03.2002	36,01	178,1

\* Параметр солнечной активности.

В этот период зенитный угол Солнца варьировался от 36,01 до 90,07°. Помимо заселенностей 35 уровней  $O_2(X, v)$  рассчитывались также заселенности уровней  $O(^1D)$ ,  $O_2(b, v = 0 \div 2)$  и  $O_2(a, v = 0 \div 5)$ . Методика расчета скорости фотодиссоциации  $O_2$  и  $O_3$  в зависимости от длины волны солнечного излучения подробно описана нами в работе [26]. Результаты расчетов  $O_2(a, v = 0)$  и  $O(^1D)$  сопоставлялись с результатами эксперимента TIMED/SABER для каждого из рассмотренных событий. Пример расчетов распределения  $O_2(X, v = 1 \div 35)$  для высот 60, 80, 100, 120 км представлен на рис. 4. На основе результатов этих расчетов можно сделать следующие выводы.

а) Заселенность уровней  $O_2(X, v)$  резко падает с увеличением  $v$ .

б) На приведенных распределениях  $O_2(X, v)$  наблюдается ряд характерных особенностей. Резкий спад заселенностей при  $v \geq 30$  связан с тем, что из числа процессов возбуждения выпадает реакция (2), причем на высотах ниже 80 км спад объясняется существенным снижением относительного содержания атомарного кислорода, а на высотах выше 100 км ничтожной становится концентрация озона. На высотах выше 85 км основной источник молекул  $O_2(X, v = 1)$  — перенос энергии от атомов  $O(^1D)$  мо-

лекулам  $O_2(X, v)$  через промежуточное возбуждение молекул  $O_2(b, v)$  и  $O_2(a, v)$ .

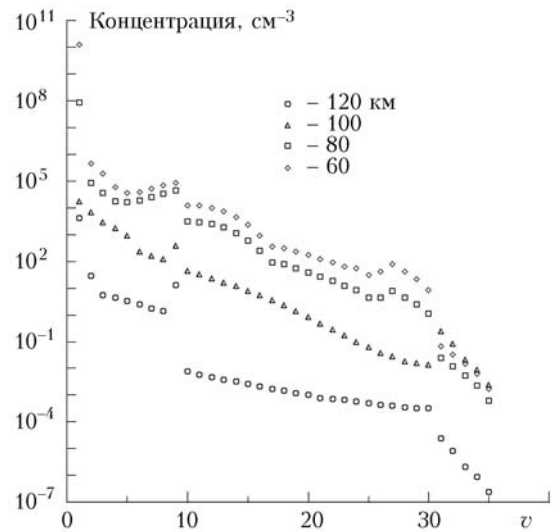


Рис. 4. Распределение заселенностей уровней  $O_2(X, v)$  в зависимости от колебательного числа для эксперимента TIMED/SABER (скан 37\_01337) на высотах 60–120 км

Атомы  $O(^1D)$  образуются, главным образом, за счет фотодиссоциации молекул  $O_2$  в полосе Шумана–Рунге. С уменьшением значений колебательного числа  $v$  заселенность  $O_2(X, v)$  медленно возрастает, однако при  $v \leq 10$  заселенность  $O_2(X, v)$  растет скачкообразно и почти не меняется вплоть до  $v = 3$ . Этот скачок заселенности  $O_2(X, v = 3 \div 9)$  связан с непрямыми процессами передачи энергии от молекул  $O_2(b, v)$  и  $O_2(a, v)$  молекулам  $O_2(X, v)$ .

Заметный дополнительный острый пик заселенностей  $O_2(X, v = 9)$ , наблюдаемый на высотах выше 90 км, связан с высокой эффективностью реакции переноса энергии (7). На более низких высотах вклад этой реакции «затеняется» неселективным процессом заселения  $O_2(X, v = 1 \div 35)$  в результате фотолиза озона в триплетном канале. В целом этот факт подтверждает важнейшую роль не прямых процессов заселения ниже лежащих уровней  $O_2(X, v)$  и особенно это касается нижних уровней  $O_2(X, v)$ . Максимальное заселение  $O_2(X, v)$  наблюдается для  $v = 1$  и частично для  $v = 2$ .

На рис. 5 представлено высотное распределение заселенностей уровней  $O_2(X, v = 1)$  и  $O_2(X, v = 2)$  для некоторых значений зенитного угла Солнца. В формировании этих высотных профилей помимо прямых механизмов заселения этих уровней существенный вклад также обеспечивают процессы каскадной передачи энергии со всех вышележащих уровней  $v \leq 35$  в результате столкновений  $O_2(X, v)$  с молекулами  $O_2$ ,  $N_2$  и атомами кислорода (см. рис. 3).

Как видно из табл. 1, константы скоростей большинства этих реакций очень высокие (порядка  $0,1-0,001$  от газокинетической константы скорости столкновений), в то время как константа скорости  $V-T$ -релаксации  $O_2(X, v = 1)$  не превышает  $10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

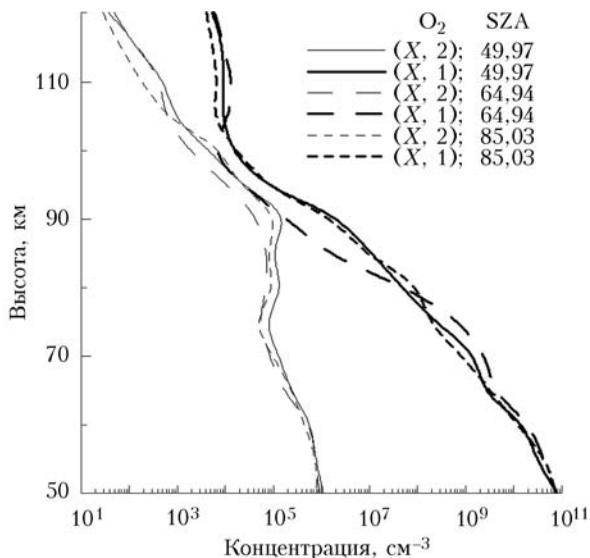


Рис. 5. Распределение заселенности уровней  $O_2(X, v = 1)$  и  $O_2(X, v = 2)$  в зависимости от высоты для зенитных углов Солнца  $SZA = 50-85^\circ$

Как обычно в сложных кинетических механизмах, концентрация конечного продукта зависит от скорости наиболее медленного процесса. Изменение величины константы скорости реакции (16) сказывается только на высотах ниже 70 км, ее увеличение (см. рис. 2) приводит к соответствующему уменьшению значений  $[O_2(X, v = 1)]$ .

в) Точность расчетов высотных профилей  $O_2(X, v)$  зависит от погрешностей параметров модели. Возможные источники ошибок следующие: вариации скорости фотодиссоциации; неопределенность параметров модели атмосферы (плотность и температура газа); неопределенность в значениях констант, входящих в кинетическую модель. Первые два фактора обычно считаются гораздо менее значимыми для результатов расчета, чем возможная неопределенность в значениях констант скоростей реакций. В табл. 3 мы, путем численного эксперимента для одного из

Таблица 3

Чувствительность рассчитанного вертикального профиля  $[O_2(X, v = 1)]$  к вариации констант скоростей аэрономических реакций

H, км	$[O_2(X, v = 1)], \text{см}^{-3}$			Относительное изменение $[O_2(X, v = 1)]$	
	Эталон	$K(-10\%), \%$	$K(+10\%), \%$	$K(-10\%), \%$	$K(+10\%), \%$
120	5,52E+03	4,85E+03	6,21E+03	-12,2	12,4
110	9,59E+03	8,49E+03	1,07E+04	-11,4	11,6
100	2,08E+04	1,92E+04	2,25E+04	-7,7	8,0
90	2,38E+06	2,18E+06	2,60E+06	-8,5	9,1
80	5,25E+07	4,67E+07	5,88E+07	-11,0	11,9
70	1,36E+09	1,21E+09	1,53E+09	-11,2	11,9
60	1,42E+10	1,29E+10	1,56E+10	-9,5	10,0
50	8,02E+10	7,59E+10	8,46E+10	-5,3	5,4

Примечание.  $5,52E + 03$  означает  $5,52 \cdot 10^3$ .

типичных событий, нашли величину отклонения рассчитанного профиля концентрации  $O_2(X, v = 1)$  при увеличении (уменьшении) значения констант скорости всех реакций (более 120 аэрономических процессов) на  $\pm 10\%$ .

Как видно из табл. 3, полная фотохимическая модель обладает почти линейной зависимостью от вариаций констант скоростей. Другими словами, не наблюдается накопления погрешностей значений констант скорости всех реакций, учитываемых в модели, и обусловлено это тем, что все эти процессы жестко взаимосвязаны между собой. Для подтверждения этого вывода численный эксперимент был также проведен для вариаций констант скорости всех реакций на величину  $\pm 5, \pm 15$  и  $\pm 20\%$  для нескольких событий. Результаты были идентичными.

г) На рис. 5 можно отметить две интересные особенности.

*Во-первых*, в районе выше мезопаузы (высоты 85–100 км) концентрация  $O_2(X, v = 2)$  приближается по величине к концентрации  $O_2(X, v = 1)$ . И та, и другая компоненты могут являться дополнительными источниками накачки колебательно-возбужденных уровней молекулы воды [4]. С учетом удвоенной энергии колебательного кванта  $O_2(X, v = 2)$  вклад этой молекулы в накачку уровня  $H_2O(010)$  может оказаться существенным, хотя ранее такой канал игнорировался. *Во-вторых*, в течение светового дня все рассмотренные нами вертикальные профили  $O_2(X, v = 1)$  менялись слабо в зависимости от зенитного угла Солнца за исключением случая с  $SZA = 64^\circ$ . Нами была обнаружена причина такого «аномального» снижения содержания  $O_2(X, v = 1)$  для этого зенитного угла в интервале высот от 80 до 95 км. Дело в том, что по данным TIMED/SABER профиль концентрации атомарного кислорода на этих высотах для события 37\_01337 оказался существенно выше по сравнению со всеми остальными рассмотренными событиями (см. табл. 2 и рис. 6). Этот факт оказался причиной снижения концентрации  $O_2(X, v = 1)$  за счет реакции (15).

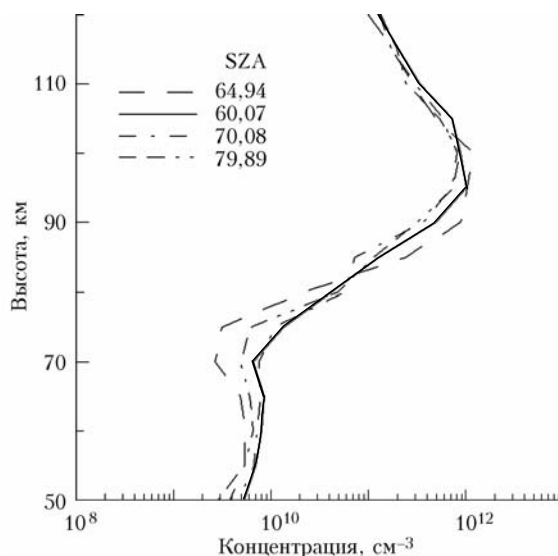


Рис. 6. Высотные профили атомарного кислорода, полученные в эксперименте TIMED/SABER в зависимости от SZA

Расчеты показали, что в момент прихода сумерек вертикальные профили  $O_2(X, v = 1)$  на высотах ниже 70 км начинают отличаться от среднедневных. Это имеет простое объяснение. При заходе Солнца за горизонт уменьшается скорость гибели озона на этих высотах, что приводит к некоторому увеличению концентрации  $O_2(X, v = 1)$ , так как постоянная времени жизни  $O_2(X, v = 1)$  за счет реакции (16) очень велика. Стоит подчеркнуть, что в рассматриваемом интервале высот реакция (15) не важна из-за малого относительного содержания атомарного кислорода.

### 3. Расчет RQO

В работе [5] без рассмотрения какой-либо кинетической схемы переноса энергии между уровнями молекулы  $O_2(X, v)$  было высказано предположение, что эффективное число квантов  $O_2(X, v = 1)$ , образующихся при фотолизе озона только в полосе Хартли, приблизительно равно 4,0 и не зависит от высоты в мезосфере и нижней термосфере. В [4] мы опубликовали первый прямой расчет высотного распределения этой величины.

В настоящей статье, используя модифицированную версию нашей модели YM2006 кинетики электронно-колебательных продуктов фотодиссоциации озона и  $O_2$  в мезосфере, мы определяем параметр RQO как итоговую эффективность образования квантов  $O_2(X, v = 1)$  в результате фотолиза озона в полосах Хартли, Хаггинса, Шапюи и Вульфа. С учетом того что  $O_2(X, v \geq 1)$  образуются не только в результате фотолиза озона в триплетном канале (1), но и в результате переноса энергии от атомов  $O(^1D)$ , образующихся в синглетном канале (4), и молекул  $O_2(b, v)$  и  $O_2(a, v)$ , речь должна идти о результирующем квантовом выходе  $O_2(X, v = 1)$  с учетом всех возможных процессов переноса энергии. В английской нотации мы дали этому параметру название RQO – Resulting Quantum Output и рассчитываем его по формуле

$$RQO = \frac{[O_2(X, v = 1)]q(X, v = 1)}{(J_H + J_{Ch} + J_{Hu} + J_W)[O_3]} \quad (20)$$

где  $[O_2(X, v = 1)]$  – итоговая концентрация  $O_2(X, v = 1)$ , рассчитанная по нашей полной модели, но без вклада фотодиссоциации  $O_2$ ;  $q(X, v = 1)$  – фактор тушения  $O_2(X, v = 1)$  в результате столкновения с  $O(^3P)$ ,  $O_2$  и  $N_2$ ;  $J_H, J_{Ch}, J_{Hu}, J_W$  – скорость фотодиссоциации озона в полосах Хартли, Шапюи, Хаггинса и Вульфа.

Примеры расчета RQO для нескольких значений SZA (рис. 7) показывают, что в течение светового дня высотный профиль RQO имеет «замечательное» свойство: он слабо зависит от SZA во всем интервале высот (сплошные и штриховая линии), максимальная вариация достигается в районе мезопазузы и не превышает 10–11%.

Такой вывод базируется на всем массиве обработанных данных и обосновывается довольно случайным выбором событий, использованных нами для анализа модели (см. табл. 2). Искажения профиля

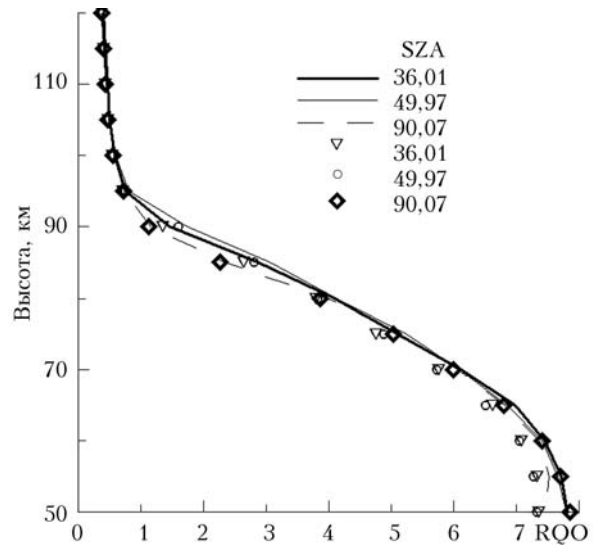


Рис. 7. Высотный профиль RQO для различных SZA, рассчитанный по полной модели YM2006 (линии) и без учета фотолиза в полосах Хаггинса, Шапюи и Вульфа (символы)

RQO наступают при приближении сумерек, начиная с более низких высот. На первый взгляд, на низких высотах влияние на RQO должна оказывать эффективность тушения  $O_2(X, v = 1)$  атмосферными компонентами. Однако, несмотря на то что за последние два года константа скорости реакции (16) претерпела резкие изменения по сравнению с началом 2000-х гг. (см. разд. 1 и рис. 2), расчеты показали, что RQO слабо зависит от  $K_{16}$ . На высотах ниже 70 км концентрация  $O_2(X, v = 1)$  приблизительно обратно пропорциональна скорости тушения этих молекул в реакции (16). Основной причиной того, что значения RQO на высоте ниже 70 км равны 7–8 (а не 4, как предполагали в [5]), являются каскадные механизмы заселения уровня  $O_2(X, v = 1)$ , рассмотренные в настоящей статье.

До последнего времени вклад фотолиза озона в интервале длин волн выше 310 нм на образование молекул  $O_2(X, v = 1)$  не оценивался. Здесь мы впервые при расчете RQO учитываем дополнительный вклад фотолиза озона в полосах Шапюи, Хаггинса и Вульфа в интервале от 310 до 900 нм. Распределение по колебательным числам молекул  $O_2(X, v)$ , образующихся в результате фотолиза озона в этих полосах, до сих пор не исследовалось ни экспериментально, ни теоретически. Мы рассмотрели три предположения о квантовых выходах продуктов в этом процессе: а) вся энергия фотокванта переходит в колебательные кванты молекулы  $O_2(X, v = 1)$ ; б) энергия распределяется между всеми возможными образующимися в этой реакции колебательными состояниями молекулы  $O_2(X, v)$  равномерно; в) вся энергия передается максимально возможному колебательному состоянию молекулы кислорода для данной длины волны фотокванта. Заметим, что второе и третье предположения дают в итоге схожий результат благодаря механизмам каскадного перезаселения ниже лежащих колебательных уровней. Чтобы получить оценку максимального вклада фотолиза в полосах



Шапью, Хаггинса и Вульфа в механизм образования молекул  $O_2(X, v = 1)$ , мы в публикуемых результатах воспользовались третьим предположением. На рис. 7 символами показан вариант расчета RQO без учета продуктов фотолиза озона солнечным излучением в интервале длин волн от 310 до 900 нм.

Вклад в RQO фотолиза в полосе Вульфа оказался меньше 0,15%, и в дальнейшем мы его не обсуждаем. Более интересен эффект учета полос Шапью и Хаггинса. На первый взгляд, казалось, что добавка за счет фотолиза озона в этих полосах должна привести к увеличению RQO на всех высотах из-за роста концентраций  $O_2(X, v)$ . Действительно, на высоте выше 95 км эта добавка достигает 7%. Еще больший прирост наблюдается в районе мезопаузы: 8–9% (см. рис. 7). Это связано также с тем, что константа скорости реакции (15) спадает с уменьшением температуры, что характерно для мезопаузы. Однако ниже 70 км, хотя итоговая концентрация  $O_2(X, v = 1)$  увеличивается, «добавка» к RQO уменьшается до 5–7%. Более того, в сумерках в районе 50–60 км значение RQO становится даже ниже, чем дневные значения. Причина этого «необычного» эффекта кроется в том, что в сумерках относительная доля фотолиза в полосе Хартли по отношению к полной скорости фотодиссоциации озона начинает спадать за счет увеличивающейся оптической толщи атмосферы.

### Заключение

1. Рассмотрена наиболее полная на данный момент модель фотодиссоциации  $O_3$  и  $O_2$  в мезосфере и нижней термосфере Земли. Кроме прямых процессов образования  $O_2(X, v \leq 35)$  в результате фотолиза озона, последовательно учтены процессы заселения молекул  $O_2(X, v \leq 9)$  за счет переноса энергии с уровней  $O(^1D)$ ,  $O_2(b, v \leq 2)$  и  $O_2(a, v \leq 5)$ .

2. Рассчитаны высотные профили заселения уровней  $O_2(X, v \leq 35)$  в интервале высот 50–120 км в зависимости от зенитного угла Солнца в диапазоне от  $36,0$  до  $90,1^\circ$  для серии экспериментов TIMED/SABER в интервале широт от  $30,2$  до  $47,7^\circ$  с.ш. в период весеннего равноденствия. В расчетах учитывалось, что квантовый выход образования  $O_2(X, v)$  при фотолизе озона зависит от длины волны солнечного излучения в интервале длин волн 200–900 нм (полосы Хартли, Шапью, Хаггинса и Вульфа).

3. Впервые рассмотрен вклад новой реакции тушения  $O_2(X, v)$  атомарным кислородом с учетом не только тушения  $O_2(X, v)$ , но и переноса энергии на все нижележащие уровни  $O_2(X, v' < v)$ .

4. Концентрация молекул  $O_2(X, v = 1)$  на высотах ниже 70 км напрямую зависит от эффективности тушения этих молекул молекулярным кислородом и азотом. В районе мезопаузы и выше основным фактором, влияющим на высотный профиль концентрации молекул  $O_2(X, v = 1)$ , становится процесс столкновения колебательно возбужденных молекул кислорода с атомарным кислородом.

5. Показано, что в интервале высот от 85 до 100 км концентрация молекул  $O_2(X, v = 2)$  приближается к концентрации молекул  $O_2(X, v = 1)$ .

6. Рассчитанные высотные профили результирующего квантового выхода молекул  $O_2(X, v = 1)$  в результате фотолиза озона в полосах Хартли, Шапью, Хаггинса и Вульфа имеют слабые вариации в течение светового дня.

7. Относительный вклад в RQO фотодиссоциации озона в полосах Шапью, Хаггинса и Вульфа по сравнению с полосой Хартли сильно стратифицирован и не превышает 5–9%.

Авторы выражают признательность за поддержку данного исследования Fabrizio Esposito (Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, Bari, Italy), А.Г. Феофилову и А.А. Кутепову (The Catholic University of America, Washington, USA), В.А. Кулешовой, И.В. Олемскому, Р.О. Мануйловой и А.О. Семенову (Санкт-Петербургский государственный университет, Россия).

Работа поддержана РФФИ (грант № 09-05-00694-а).

1. 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. N 11. P. 2823–2839.
2. Esposito F., Armehise I., Capitta G., Capitelli M.  $O-O_2$  state-to-state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // Chem. Phys. 2008. V. 351. N 1–3. P. 91–98.
3. Ivanov M.V., Schinke R., McBane G.C. Theoretical investigation of vibrational relaxation of  $NO(^2\Pi)$ ,  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , and  $N_2(^1\Sigma)$  in collisions with  $O(^3P)$  // Mol. Phys. 2007. V. 105. N 9. P. 1183–1191.
4. Мануйлова Р.О., Янковский В.А., Семенов А.О., Гусев О.А., Кутепов А.А., Сулакишина О.Н., Борков Ю.Г. Неравновесное излучение средней атмосферы в ИК-полосах водяного пара // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14. № 10. С. 940–943.
5. López-Puertas M., Dudhia A., Shepherd M.G., Edwards D.P. Evidence of non-LTE in the  $CO_2$  15  $\mu m$  weak bands from ISAMS and WINDII observations // Geophys. Res. Lett. 1997. V. 24. N 4. P. 361–364.
6. López-Puertas M., Taylor F.W. Non-LTE radiative transfer in the atmosphere. Singapore: World Science Pub., 2001. 450 p.
7. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of  $O_x$ ,  $HO_x$ ,  $NO_x$ , and  $SO_x$  species // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 6. P. 1461–1738.
8. Balakrishnan N., Billing G.D. Quantum-classical reaction path study of the reaction  $O(^3P) + O_3(^1A_1) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma_g^-)$  // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. N 23. P. 9482–9494.
9. Kalogerakis K.S., Pejakovic D.A., Copeland R.A., Slinger T.G. Relative yield of  $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0$  and  $1)$  in  $O(^1D) + O_2$  collisions // EOS Trans. AGU. 2005. V. 86(52). Fall Meet. SA11A-0220.
10. 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. физ. 1991. Т. 10. № 3. С. 291–306.
11. Slinger T.G., Copeland R.A. Energetic oxygen in the upper atmosphere and the laboratory // Chem. Rev. 2003. V. 103. N 12. P. 4731–4765.
12. Breig E.L. Statistical model for the vibrational deactivation of molecular by atomic oxygen // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 10. P. 4539–4547.

13. *Huestis D.L.* Vibrational Energy Transfer and Relaxation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O\* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. N 21. P. 6638–6642.
14. *Svanberg M., Pettersson J.B.C., Murtagh D.* Ozone photodissociation in the Hartley band: A statistical description of the ground state decomposition channel O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) + O(<sup>3</sup>P) // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. N 22. P. 8887–8896.
15. *Slanger T.G.* Studies on highly vibrationally-excited O<sub>2</sub>. 32nd Thermophysics Conference, June 23–25, 1997. Atlanta, GA. AIAA-97-2502.
16. *Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G.* Vibrational energy transfer in O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 2, 3) + O<sub>2</sub> collisions at 330 K // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. 044303, doi:10.1063/1.1982788. 9 p.
17. *Coletti C., Billing G.D.* Vibrational energy transfer in molecular oxygen collisions // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 356. N 1. P. 14–22.
18. *Rogaski C.A., Mack J.A., Wodtke A.M.* State-to-state rate constants for relaxation of highly vibrationally excited O<sub>2</sub> and implications for its atmospheric fate // *Faraday Discuss.* 1995. N 100. P. 229–251.
19. *Price J.M., Mack J.A., Rogaski C.A., Wodtke A.M.* Vibrational-state-specific self-relaxation rate constant. Measurements of highly vibrationally excited O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 19–28) // *Chem. Phys.* 1993. V. 175. N 1. P. 83–98.
20. *Park H., Slanger T.G.* O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 8–22) 300 K quenching rate coefficients for O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>(X) vibrational distribution from 248 nm O<sub>3</sub> photodissociation // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. N 1. P. 287–300.
21. *Hickson K.M., Sharkey P., Smith I.W.M., Symonds A.C., Tuckett R.P., Ward G.N.* Formation and Relaxation of O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) in high vibrational levels (18 ≤ v ≤ 23) in the photolysis of O<sub>3</sub> at 266 nm // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. V. 94. N 4. P. 533–540.
22. *Klatt M., Smith I.W.M., Symonds A.C., Tuckett R.P., Ward G.N.* State-specific rate constants for the relaxation of O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 8–11) in collisions with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and He // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. N 2. P. 193–199.
23. *Watanabe S., Usuda S., Fujii H., Hatano H., Tokue I., Yamasaki K.* Vibrational relaxation of O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v = 9–13) by collisions with O<sub>2</sub> // *Phys. Chem. & Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 31. P. 4407–4413.
24. *Ahn T.S., Adamovich I., Lempertand W.R.* Stimulated Raman scattering measurements of V–V transfer in oxygen // *Chem. Phys.* 2006. V. 323. N 2–3. P. 532–544.
25. *Кулешова В.А., Янковский В.А.* Модель электронно-колебательной кинетики фотолиза O<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> в средней атмосфере Земли: анализ чувствительности // *Оптика атмосф. и океана.* 2007. Т. 20. № 7. С. 599–609.
26. *Янковский В.А., Кулешова В.А., Мануйлова Р.О., Семенов А.О.* Восстановление содержания озона в мезосфере на основе новой модели электронно-колебательной кинетики продуктов фотолиза O<sub>3</sub> и O<sub>2</sub> // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 2007. Т. 43. № 4. С. 557–569.
27. *Олемской И.В.* Модификация алгоритма выделения структурных особенностей // *Вестн. С.-Петербург. ун-та.* 2006. Сер. 10. Вып. 2. С. 46–55.

**V.A. Yankovskii, A.S. Babaev. Photolysis of O<sub>3</sub> at Hartley, Chappuis, Huggins, and Wulf bands in the middle atmosphere: a vibrational kinetics of oxygen molecules O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>, v ≤ 35).**

Advanced version of the full model of photodissociation of O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in mesosphere and thermosphere (Yankovsky V.A., Manuilova R.O., *Optics of atmosphere and ocean*, 2003, V. 16, N 7, P. 582) were used for calculation of vertical profiles of concentration of vibrational excited molecules of O<sub>2</sub>(X, v) in ground electronic state for values v = 1–35. A new, recently appeared data for rate constants of reactions O<sub>2</sub>(X, v ≤ 30) + O(<sup>3</sup>P) → O<sub>2</sub>(X, v' < v) + O(<sup>3</sup>P), were included for the first time in this model. This reactions play significant role not only in quenching of molecules of O<sub>2</sub>(X, v) but also in production of underlying vibrational states of O<sub>2</sub> molecules. In addition to direct processes of production of O<sub>2</sub>(X, v ≤ 35) from O<sub>3</sub> photolysis, the processes of population of O<sub>2</sub>(X, v ≤ 9) molecules by energy transfer from O(<sup>1</sup>D), O<sub>2</sub>(b, v ≤ 2) и O<sub>2</sub>(a, v ≤ 5) were used in the model. The resulting quantum output (RQO) for molecules of O<sub>2</sub>(X, v = 1) in reaction of ozone photolysis in spectral bands of not only Hartley, but also of Chappuis, Huggins, and Wulf in interval of 200–900 nm was calculated. Inclusion of new processes caused an increase of RQO by 5–9% in mesosphere. Vertical profiles of RQO and population of O<sub>2</sub>(X, v ≤ 35) in heights of 50–120 km depending on SZA in a range from 36.0 to 90.1 degrees for the series of experiments TIMED/SABER in interval of latitudes from 30.2 to 47.7 degrees North in a period of vernal equinox was shown.