

В.А. Кулешова, В.А. Янковский

Модель электронно-колебательной кинетики фотолиза O_2 и O_3 в средней атмосфере Земли: анализ чувствительности

Научно-исследовательский институт им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Петродворец

Поступила в редакцию 3.10.2006 г.

Исследована чувствительность современной модели электронно-колебательной кинетики фотолиза O_2 и O_3 [Янковский В.А., Мануйлова Р.О. // Оптика атмосф. и океана. 2003. V. 16. № 7. P. 582–586] к вариациям состава базовых компонент мезосферы и нижней термосферы и константам скоростей реакций как в прямой задаче расчета вертикальных профилей концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0\div 2)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v = 0\div 5)$, так и в обратной задаче восстановления вертикального профиля озона из интенсивностей эмиссий в атмосферной полосе (0–0) (762 нм) и инфракрасной атмосферной полосе (0–0) (1,27 мкм) полос молекулы O_2 . Показана взаимосвязь погрешности расчетов вертикальных профилей концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0\div 2)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v = 0\div 5)$, восстановленного вертикального профиля озона, а также других выходных параметров модели со значениями коэффициентов чувствительности модели к входным параметрам и относительными погрешностями этих параметров. Найдены группы ключевых атмосферных параметров и аэрономических реакций для каждой из задач. Также впервые обнаружена зависимость восстановления вертикального профиля O_3 от профиля концентрации CO_2 на высотах 65–90 км из интенсивности эмиссии Атм (0–0) O_2 .

Введение

Современная фотохимическая модель диссоциации озона и молекулярного кислорода УМ-2003 была опубликована в 2003 г. Данная статья продолжает цикл работ [1–3], посвященных изучению свойств новой модели, которая в отличие от предыдущих моделей [4, 5] учитывает образование электронно-колебательно возбужденных молекул кислорода как при фотодиссоциации O_2 и O_3 , так и в процессах обмена энергией между продуктами фотолиза. Схема процессов в модели УМ-2003 представлена на рис. 1.

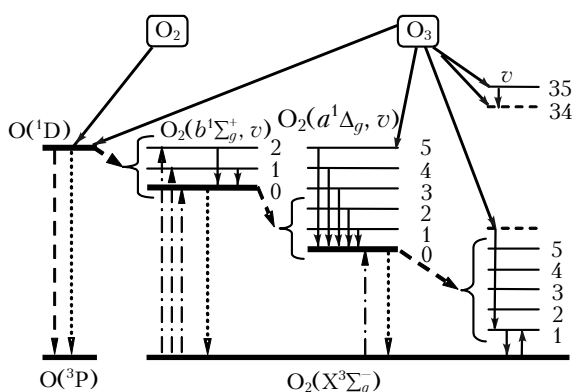


Рис. 1. Схема образования дневных эмиссий $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 0)$ в средней атмосфере в модели УМ-2003: жирные сплошные линии – фотолитическое заселение; жирные штриховые – столкновительное тушение; тонкие сплошные – процессы ЕЕ обмена; штрихпунктирные – резонансное фотовозбуждение; пунктирные – радиационное тушение

В этой модели впервые учтены резонансное поглощение солнечного излучения в полосах 688 и 629 нм молекулами кислорода, приводящее к заселению электронно-колебательно возбужденных состояний молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1, 2)$ соответственно, и образование электронно-колебательно возбужденных молекул $O_2(a^1\Delta_g, v = 0\div 5)$ при фотолизе озона в полосе Хартли. Так как модель учитывает более ста различных аэрономических реакций (фотолитическое и резонансное заселение, радиативное тушение и столкновительный перенос энергии между уровнями молекулы кислорода), то встает вопрос о чувствительности модели к вариациям кинетических параметров: концентрациям атмосферных компонент, температуре газа, константам скоростей химических реакций, которые известны с различной степенью неопределенности.

Анализ чувствительности предыдущих моделей фотодиссоциации O_2 и O_3 проводился в ряде работ [4–7], однако эти исследования были неполными.

В работе [4] проводился анализ чувствительности одной из первых моделей фотодиссоциации озона в условиях сумерек к вариациям потока солнечной радиации при различных зенитных углах Солнца. Анализ чувствительности модели к вариациям констант скоростей реакций проведен не был, кроме этого в работе не был учтен ряд процессов, важных для фотохимии атмосферы (фотодиссоциация молекулярного кислорода в континууме Шумана–Рунге и линии Лайман- α , приводящая к возбуждению атомов $O(1D)$, что имеет ключевое значение для высот более 80 км; тушение второго синглетного уровня

молекулы кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ атомарным кислородом).

Модель фотодиссоциации O_2 и O_3 для дневных условий [5] по сравнению с предыдущей моделью была дополнена процессами фотолиза молекулярного кислорода, что позволило объяснить относительное увеличение концентрации озона в мезосфере и нижней термосфере Земли. Были получены вклады различных источников в общее содержание молекул $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$, и исследована чувствительность восстанавливаемого профиля озона к вариациям атмосферных компонент на различных широтах, причем модель также не была полной, так как не включала в себя триплетный канал фотолиза озона, процесс резонансного заселения первого синглетного уровня молекулы кислорода $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ и тушение атомов $O(^1D)$ атомарным кислородом.

В работе [6] проведен анализ локальной чувствительности химической модели тропосферного озона с учетом межфазовых переходов (газ—жидкость) в зависимости от вариации атмосферных параметров. Модель имеет множество неопределенностей как в химическом механизме, так и во входных параметрах (концентрации базовых компонентов атмосферы), однако авторы сумели представить результаты исследования чувствительности не только от отдельных варьируемых параметров, но и от комбинации нескольких параметров одновременно. Наряду со стандартным методом исследования чувствительности с помощью относительных коэффициентов погрешностей авторы использовали метод безразмерных погрешностей.

В работе [7] исследовалась чувствительность двумерной модели озона в средней атмосфере (10–80 км) для ночных условий в зависимости только от вариации скоростей химических реакций. В качестве параметра, характеризующего чувствительность, использовался безразмерный коэффициент чувствительности. Была предложена формула, связывающая погрешность восстановления озона с факторами чувствительности модели к отдельным реакциям и заданными вариациями констант скоростей реакций (5 либо 10%). В результате анализа была выявлена группа ключевых реакций, к которым восстановление вертикального профиля озона наиболее чувствительно.

В [8] предложена методика исследования чувствительности модели свечения атомов $O(^1D)$ в линии 630 нм в сумеречных условиях в зависимости от трех параметров:

а) плотности нейтральных компонент атмосферы (путем удвоения и уменьшения вдвое соответствующих концентраций);

б) нейтрального меридионального ветра;

в) вариаций интенсивности солнечного потока.

Анализ чувствительности модели к вариациям констант скоростей реакций также не был проведен.

В работе [9] исследовались вариации восстанавливаемого профиля стратосферного озона в зависимости от различных экспериментально измеренных квантовых выходов атомов $O(^1D)$ в полосе Хартли.

Анализ чувствительности новой модели УМ-2003 не проводился, поэтому цель данной работы — исследование чувствительности этой модели к вариациям:

1) концентраций атмосферных составляющих,

2) температуры газа,

3) констант скоростей химических реакций,

как для прямой задачи расчета концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 0)$, так и для обратной задачи восстановления вертикального профиля озона из интенсивностей эмиссий атмосферной полосы (Атм (0–0), 762 нм) и инфракрасной атмосферной полосы (ИК Атм (0–0), 1,27 мкм) молекулы O_2 .

1. Параметры, характеризующие чувствительность

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. Входные параметры обозначим x_i , искомую функцию — f , вариация которой при малых изменениях входных параметров может быть представлена в виде

$$df = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i. \quad (1)$$

Здесь суммирование проведено по всем входным параметрам.

Из формулы (1) получим относительную погрешность определения f в зависимости от относительных погрешностей задания входных параметров x_i :

$$\frac{df}{f} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{dx_i}{f} = \sum_i \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x_i} \frac{dx_i}{x_i}, \quad (2)$$

где $\partial \ln f / \partial \ln x_i$ — 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; dx_i/x_i — относительная погрешность δ_i задания входного параметра x_i .

Таким образом, если учесть, что речь идет о небольших вариациях входных параметров, то формула (2) имеет простую физическую интерпретацию. Относительная погрешность определения выходного параметра f связана с относительными погрешностями входных параметров x_i и коэффициентами чувствительности S_i , характеризующими свойства модели фотодиссоциации озона и молекулярного кислорода:

$$\frac{\Delta f}{f} = \sum_i S_i \delta_i. \quad (3)$$

В отличие от подхода, представленного в работе [7], наш подход является более общим, так как в формуле (3) погрешность определения искомого параметра f связана с погрешностями измерения

всех параметров, входящих в модель фотолиза озона и молекулярного кислорода.

Используя метод конечных разностей, формулу (3) можно переписать в следующем виде [7]:

$$S_i = \ln(f'/f) / \ln(x'_i/x_i). \quad (4)$$

Коэффициент чувствительности S_i – безразмерное число, указывающее, насколько искомая функция f зависит от изменения входного параметра x_i , при этом будем полагать, что $|S| > 1,0$ – сильная чувствительность, $0,1 < |S| < 1,0$ – нормальная, $|S| < 0,1$ – слабая.

Альтернативно в литературе используется параметр относительной чувствительности Δ , который определяется как относительное изменение искомого параметра (например, концентрации озона) при варьировании некоторого входного параметра (например, концентрации одной из базовых атмосферных компонент или константы скорости определенной реакции):

$$\Delta = \frac{f'(x'_i) - f(x_i)}{f(x_i)} 100\%, \quad (5)$$

где x_i, x'_i – входной (варьируемый) параметр (исходное значение и его вариация); f, f' – искомая функция (исходное значение и его вариация).

На рис. 2 наглядно представлены оба метода исследования чувствительности с помощью: а) относительной чувствительности Δ , б) коэффициента чувствительности S .

Как видно из рис. 2, метод «а» удобен тем, что, кроме определения числового значения величины зависимости выходного параметра от входного, позволяет также по знаку отклонения определить, в какую сторону произошло отклонение от номинальной величины (уменьшение или увеличение), однако не дает однозначного понимания, является ли данная зависимость сильной или слабой (при большей вариации входного параметра получаем большую вариацию выходного параметра). Метод «б» более универсален и удобен тем, что дает безразмерное число – коэффициент чувствительности S , однозначно характеризующее зависимость искомого параметра f от изменения входного параметра x_i (на рис. 2 представлена зависимость вертикального профиля концентрации молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ при вариации $[N_2]$). Поэтому далее в таблицах мы приводим коэффициент чувствительности S , а на графиках используем относительную чувствительность Δ .

Отметим, что коэффициент чувствительности S_i при малых изменениях x_i связан с относительной чувствительностью Δ следующей формулой:

$$S_i = \ln(\Delta_f + 1) / \ln(\Delta_{x_i} + 1), \quad (6)$$

где

$$\Delta_f = (f'/f) - 1, \quad \Delta_{x_i} = (x'_i/x_i) - 1.$$

Следует заметить, что если вариация какого-либо входного параметра (константы скорости химической

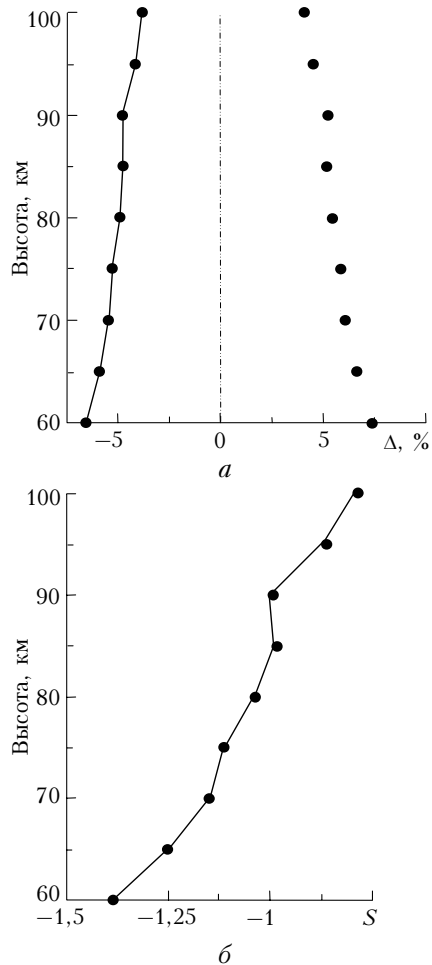


Рис. 2. Чувствительность рассчитываемой концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ в зависимости от вариаций $[N_2]$: а – относительная чувствительность Δ (темные кружки – при уменьшении концентрации, линии с темными кружками – при увеличении); б – безразмерный коэффициент чувствительности S (темные кружки – при уменьшении концентрации, линии – при увеличении)

реакции K_i , концентраций атмосферных составляющих: $[O_2], [N_2], [O(^3P)], [O_3], [CO_2]$, температуры газа T_g) имеет маленький коэффициент чувствительности S_i , то это не значит, что этот параметр неважен и его можно исключить из общего списка процессов модели, так как он может иметь большую относительную погрешность δ_i . Справедливо и обратное утверждение: процессы с большим коэффициентом чувствительности S_i могут иметь настолько маленькую относительную погрешность δ_i , что вклад этих процессов в погрешность определения f может оказаться малым, как следует из формулы (3).

Существует ряд процессов (как будет показано ниже), для которых безразмерная чувствительность определяется как слабая в прямой задаче [расчет профилей $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$, $O_2(a^1\Delta_g, v)$], но в рамках обратной задачи (восстановление O_3) игнорирование этих процессов оказывается недопустимым.

В данной статье в рамках современной модели УМ-2003 проведена полная проверка чувствительности модели в прямой задаче:

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

Выводы сделаны на основании тестирования модели УМ-2003 для различных вариаций атмосферных компонент, однако для определенности и единообразия оценок на графиках и в таблицах, приведенных ниже, использовались вариации входных параметров (табл. 1).

Таблица 1

Значения вариаций δ_i , %, кинетических параметров при исследовании чувствительности модели УМ-2003

$[O_2]$	$[N_2]$	$[O(^3P)]$	$[O_3]$	$[CO_2]$	T_g	K_i
± 5	± 5	± 20	± 20	± 25	± 15	± 20

2. Прямая задача: анализ чувствительности расчета вертикальных профилей концентраций молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v)$

Под прямой задачей понимается возможность расчета заселенностей всех электронно-колебательно возбужденных уровней кислорода $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v)$, рассматриваемых в модели, при известных входных параметрах (концентрация базовых атмосферных составляющих, температура газа, константы скоростей и квантовые выходы реакций). Для уровня $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ рассматриваются 3 колебательных уровня $v = 0 \div 2$, для $O_2(a^1\Delta_g, v)$ – 6 уровней $v = 0 \div 5$ (см. рис. 1).

В данном разделе графики чувствительности представлены только для колебательного уровня $v = 0$ молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ и $O_2(a^1\Delta_g)$, а результаты исследования для $v \geq 1$ представлены в табл. 2.

На рис. 3 приведены значения Δ для концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0)$ в зависимости от вариаций концентраций атмосферных компонент и температуры (см. табл. 1).

Таблица 2

Коэффициенты чувствительности S для прямой задачи расчета концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v)$

Варьируемый параметр	Коэффициент чувствительности		
	$ S > 1,0$	$0,1 < S < 1,0$	$ S < 0,1$
$[O_2]$	$(b, 0)$	$(b, 1-2), (a, 0-5)$	
$[N_2]$	$(b, 0)$	$(b, 1), (a, 0)$	$(b, 2), (a, 1-5)$
$[O]$		$(b, 0,2), (a, 0)$	$(b, 1), (a, 1-5)$
$[CO_2]$			$(b, 0-2), (a, 0-5)$
$[O_3]$		$(b, 0-1), (a, 0-5)$	$(b, 2)$
T_g	$(b, 1-2)$	$(b, 0), (a, 0)$	$(a, 1-5)$
$O(^1D) + O_2 \rightarrow$ продукты		$(b, 0-1)$	
$O_2(b, 2) + O \rightarrow O_2(b, 1) + O$		$(b, 2)$	$(b, 1)$
$O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow O_2(X, 2) + O_2(b, 0)$		$(b, 2)$	$(b, 0)$
$O_2(b, 2) + N_2 \rightarrow O_2(b, 1) + N_2$			$(b, 1-2)$
$O_2(b, 2) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$			$(b, 2)$
$O_2(b, 1) + O \rightarrow O_2(b, 0) + O$			$(b, 0-1)$
$O_2(b, 1) + O_2 \rightarrow O_2(X, 1) + O_2(b, 0)$		$(b, 1)$	$(b, 0)$
$O_2(b, 1) + N_2 \rightarrow O_2(b, 0) + N_2$		$(b, 1)$	$(b, 0)$
$O_2(b, 1) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$			$(b, 0-1)$
$O_2(b, 0) + O \rightarrow$ продукты		$(b, 0)$	$(a, 0)$
$O_2(b, 0) + O_2 \rightarrow$ продукты			$(b, 0), (a, 0)$
$O_2(b, 0) + N_2 \rightarrow$ продукты		$(b, 0)$	$(a, 0)$
$O_2(b, 0) + O_3 \rightarrow$ продукты			$(b, 0), (a, 0)$
$O_2(b, 0) + CO_2 \rightarrow O_2(a, 0) + CO_2$			$(b, 0), (a, 0)$
$O_2(a, v \geq 1) + O \rightarrow O_2 + O$			$(a, 1-5)$
$O_2(a, v \geq 1) + O_2 \rightarrow O_2(X, v) + O_2(a, 0)$		$(a, 1-5)$	$(a, 0)$
$O_2(a, v \geq 1) + N_2 \rightarrow O_2(a, 0) + N_2$			$(a, 0-5)$
$O_2(a, 0) + O \rightarrow O_2 + O$			$(a, 0)$
$O_2(a, 0) + O_2 \rightarrow$ продукты		$(a, 0)$	
$O_2(a, 0) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$			$(a, 0)$
$O_2(a, 0) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$			$(a, 0)$

Примечание. $(b, 0-2)$ – $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0 \div 2)$, $(a, 0-5)$ – $O_2(a^1\Delta_g, v = 0 \div 5)$.

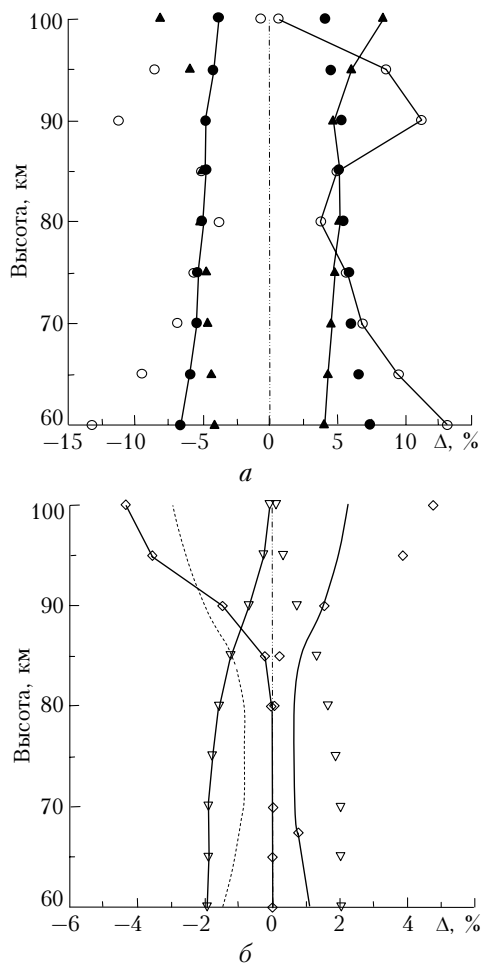


Рис. 3. Относительная чувствительность рассчитываемой концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ в зависимости от вариаций атмосферных параметров. Символы – при уменьшении концентраций атмосферных составляющих (*a* – темные треугольники – $[O_2]$, темные кружки – $[N_2]$, светлые кружки – $[O_3]$; *b* – ромбы – $[O]$, перевернутые треугольники – $[CO_2]$); линии с соответствующими символами – при увеличении; штриховая линия – относительная чувствительность при уменьшении T_g , сплошная – при увеличении

Для удобства восприятия на рис. 3, *a* показаны большие числовые значения относительных чувствительностей Δ , на рис. 3, *b* – маленькие.

На рис. 4 представлены значения Δ для концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ в зависимости от вариаций констант скоростей наиболее существенных реакций (см. табл. 1).

Видно, что относительная чувствительность изменения концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ носит не совсем линейный характер, особенно хорошо это заметно на рис. 3: при уменьшении константы скорости реакции $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2 \rightarrow$ изменение чувствительности концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ существенно больше, чем при увеличении этой константы скорости.

Значения Δ для расчета концентрации $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ в зависимости от вариаций концентраций атмосферных компонент и температуры и от вариаций констант скоростей реакций (см. табл. 1) представлены на рис. 5 и 6.

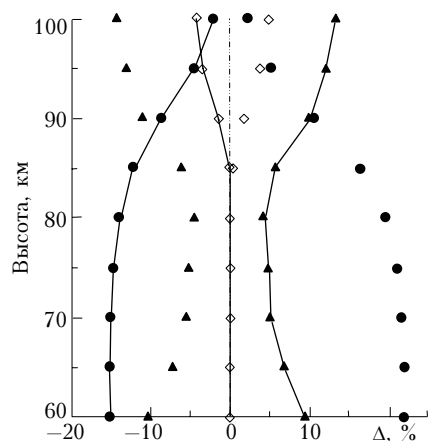


Рис. 4. Относительная чувствительность рассчитываемой концентрации $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ в зависимости от вариаций констант скоростей реакций. Символы – при уменьшении констант скоростей реакций (темные треугольники – $O(^1D) + O_2 \rightarrow$; ромбы – $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + O \rightarrow$; темные кружки – $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2 \rightarrow$); линии с соответствующими символами – при увеличении констант скоростей реакций

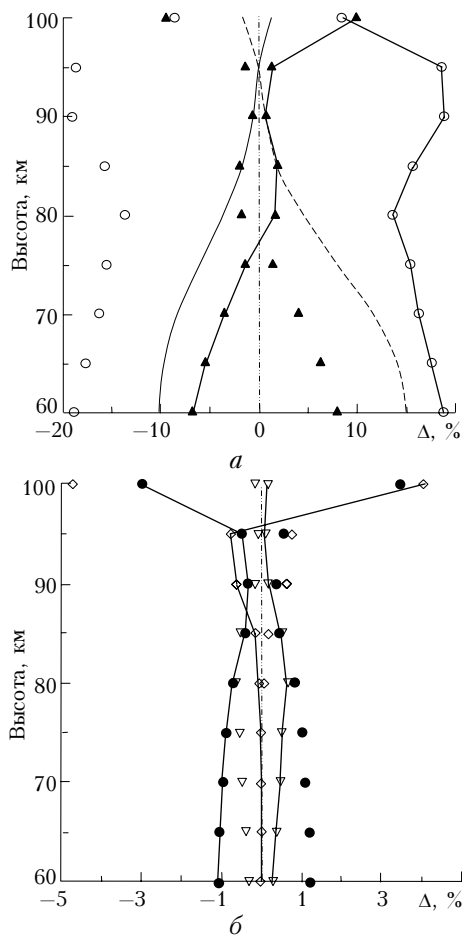


Рис. 5. Относительная чувствительность рассчитываемой концентрации $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ в зависимости от вариаций атмосферных параметров. Символы – при уменьшении концентраций атмосферных составляющих (*a* – темные треугольники – $[O_2]$, светлые кружки – $[O_3]$; *b* – темные кружки – $[N_2]$, ромбы – $[O]$, перевернутые треугольники – $[CO_2]$); линии с соответствующими символами – при увеличении; штриховая линия – относительная чувствительность при уменьшении T_g , сплошная – при увеличении

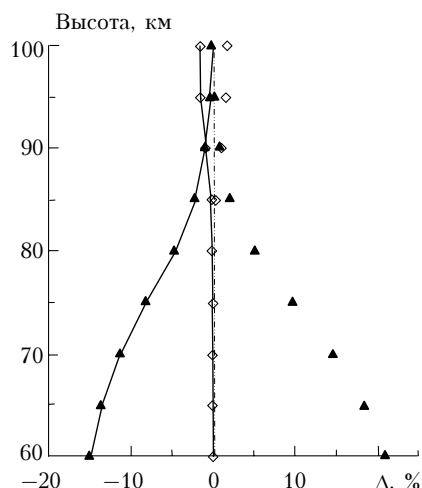


Рис. 6. Относительная чувствительность рассчитываемой концентрации $O_2(a^1\Delta_g, v=0)$ в зависимости от вариаций констант скоростей реакций. Символы — при уменьшении констант скоростей реакций (темные треугольники — $O_2(a^1\Delta_g, v=0) + O_2 \rightarrow$, ромбы — $O_2(a^1\Delta_g, v=0) + O \rightarrow$); линии с соответствующими символами — при увеличении констант скоростей реакций

Проведенное исследование помогло выявить ряд процессов, играющих важную роль при расчете концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v)$. Оказалось, что для прямой задачи расчета $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ существует сильная чувствительность для колебательного уровня $v=0$ в зависимости от вариации концентраций $[O_2]$ и $[N_2]$, а для колебательных уровней $v=1$ и 2 в зависимости от вариации температуры газа T_g . Для прямой задачи расчета концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v)$ процессов с сильной чувствительностью к вариациям атмосферных параметров и констант скоростей обнаружено не было. Подавляющее большинство процессов при расчете $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v)$ имеет либо нормальную, либо слабую чувствительность.

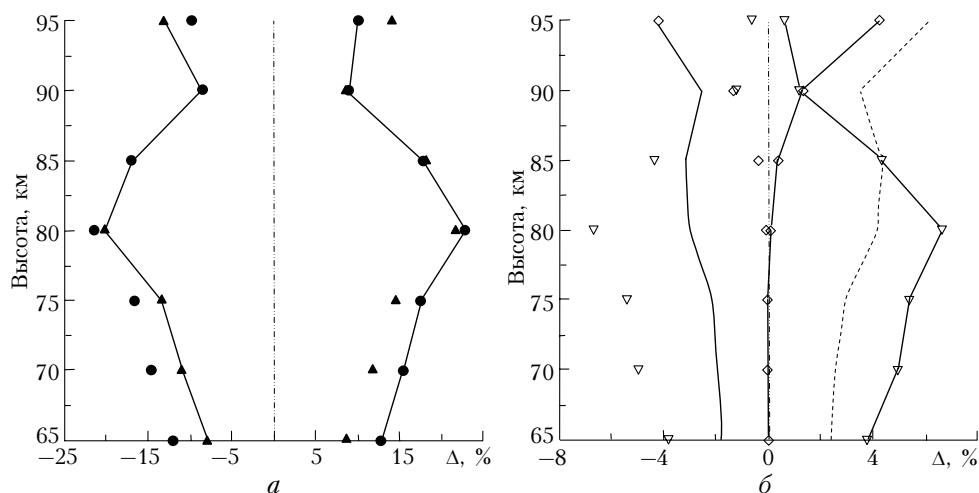


Рис. 7. Относительная чувствительность восстановления вертикального профиля озона из интенсивности эмиссии Атм (0–0) O_2 (762 нм) в зависимости от вариаций атмосферных параметров. Символы — при уменьшении концентраций атмосферных составляющих (а — темные треугольники — $[O_2]$, темные кружки — $[N_2]$; б — ромбы — $[O]$, перевернутые треугольники — $[CO_2]$); линии с соответствующими символами — при увеличении; штриховая линия — относительная чувствительность при уменьшении T_g , сплошная — при увеличении

3. Обратная задача: анализ чувствительности восстановления вертикального профиля O_3 из интенсивностей полос Атм (0–0) и ИК Атм (0–0) молекул O_2

Под обратной задачей понимают возможность расчета одного или нескольких входных параметров модели (в том числе и концентрации малых атмосферных составляющих — $[O_3]$, $[O(^3P)]$) из интенсивностей измеряемых эмиссий (например, эмиссий молекул кислорода), полагая, что остальные входные параметры считаются известными, в том числе модель атмосферы и происходящие в ней процессы.

В данном разделе приведены результаты анализа чувствительности восстановления вертикального профиля озона из измерения интенсивностей эмиссий 762 нм и 1,27 мкм O_2 в зависимости от вариаций атмосферных параметров и констант скоростей реакций.

На рис. 7 и 8 представлены значения Δ для задачи восстановления профиля концентрации озона из интенсивности эмиссии Атм (0–0) (762 нм) полосы O_2 в зависимости от вариаций концентраций атмосферных компонент, температуры и констант скоростей некоторых реакций (см. табл. 1).

На рис. 9 и 10 приведены значения Δ для задачи восстановления профиля концентрации озона из интенсивности эмиссии ИК Атм (0–0) (1,27 мкм) полосы O_2 в зависимости от вариаций концентраций атмосферных компонент, температуры и констант скоростей реакций (см. табл. 1).

Аналогично случаю прямой задачи исследования относительной чувствительности, для обратной задачи восстановления вертикального профиля озона из интенсивностей эмиссий Атм (0–0) (762 нм) и ИК Атм (0–0) (1,27 мкм) полос O_2 нет линейного характера относительной чувствительности при вариации атмосферных параметров и констант скоростей.

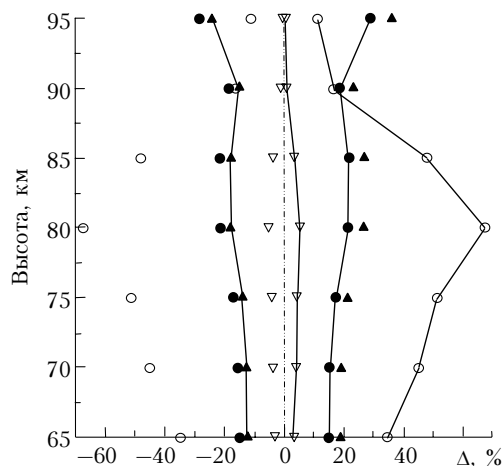


Рис. 8. Относительная чувствительность восстановления вертикального профиля озона из интенсивности эмиссии Атм (0–0) O_2 в зависимости от вариаций констант скоростей реакций. Символы – при уменьшении констант скоростей реакций (темные треугольники – $O(^1D) + O_2 \rightarrow$, темные кружки – $O(^1D) + N_2 \rightarrow$, светлые кружки – $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2 \rightarrow$, перевернутые треугольники – $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + CO_2 \rightarrow$); линии с соответствующими символами – при увеличении констант скоростей реакций

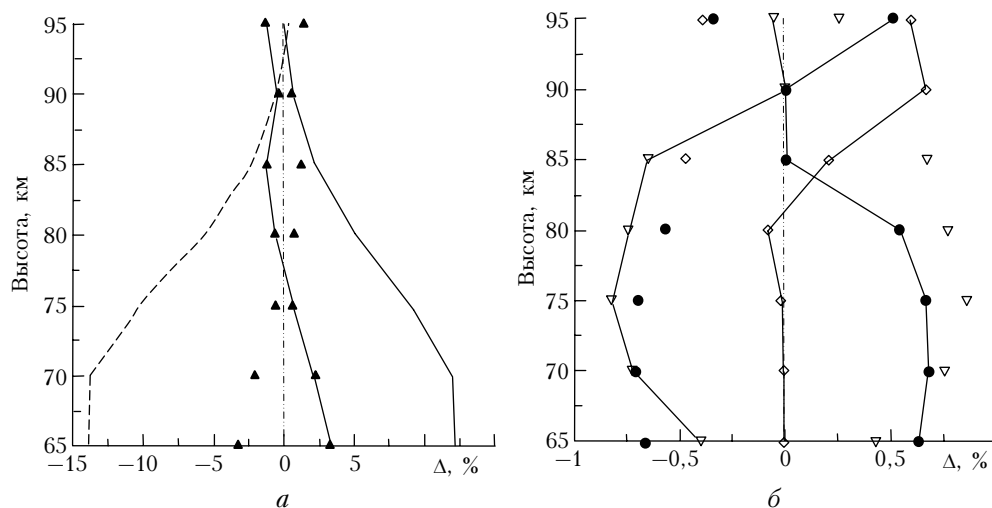


Рис. 9. Относительная чувствительность восстановления вертикального профиля озона из интенсивности эмиссии ИК Атм (0–0) O_2 в зависимости от вариаций атмосферных параметров. Символы – при уменьшении концентраций атмосферных составляющих (а – темные треугольники – $[O_2]$; б – темные кружки – $[N_2]$, ромбы – $[O]$, перевернутые треугольники – $[CO_2]$); линии с соответствующими символами – при увеличении; штриховая линия – относительная чувствительность при уменьшении T_g , сплошная – при увеличении

Таблица 3

Коэффициенты чувствительности S для обратной задачи восстановления вертикального профиля концентрации озона

Варьируемый параметр	Коэффициент чувствительности		
	$ S > 1,0$	$0,1 < S < 1,0$	$ S < 0,1$
1	2	3	4
$[O_2]$	Атм	ИК Атм	
$[N_2]$	Атм	ИК Атм	
$[O]$			Атм, ИК Атм
$[CO_2]$			Атм, ИК Атм
T_g	Атм, ИК Атм		
$O(^1D) + O \rightarrow 2O$	Атм		
$O(^1D) + O_2 \rightarrow$ продукты	Атм		
$O(^1D) + N_2 \rightarrow$ продукты	Атм		
$O_2(b, 2) + O \rightarrow O_2(b, 1) + O$	Атм		
$O_2(b, 2) + O_2 \rightarrow O_2(X, 2) + O_2(b, 0)$	Атм		
$O_2(b, 2) + N_2 \rightarrow O_2(b, 1) + N_2$	Атм		
$O_2(b, 2) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$	Атм		

1	2	3	4
$O_2(b, 1) + O \rightarrow O_2(b, 0) + O$			Атм
$O_2(b, 1) + O_2 \rightarrow O_2(X, 1) + O_2(b, 0)$			Атм
$O_2(b, 1) + N_2 \rightarrow O_2(b, 0) + N_2$			Атм
$O_2(b, 1) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$			Атм
$O_2(b, 0) + O \rightarrow \text{продукты}$			Атм, ИК Атм
$O_2(b, 0) + O_2 \rightarrow \text{продукты}$			Атм, ИК Атм
$O_2(b, 0) + N_2 \rightarrow \text{продукты}$	Атм		ИК Атм
$O_2(b, 0) + O_3 \rightarrow \text{продукты}$			Атм, ИК Атм
$O_2(b, 0) + CO_2 \rightarrow O_2(a, 0) + CO_2$		Атм	ИК Атм
$O_2(a, v \geq 1) + O \rightarrow O_2 + O$			ИК Атм
$O_2(a, v \geq 1) + O_2 \rightarrow O_2(X, v) + O_2(a, 0)$			ИК Атм
$O_2(a, v \geq 1) + N_2 \rightarrow O_2(a, 0) + N_2$			ИК Атм
$O_2(a, 0) + O \rightarrow O_2 + O$			ИК Атм
$O_2(a, 0) + O_2 \rightarrow \text{продукты}$		ИК Атм	
$O_2(a, 0) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$			ИК Атм
$O_2(a, 0) + O_3 \rightarrow O_2 + O_3$			ИК Атм

Примечание. Атм, ИК Атм – восстановление O_3 из интенсивностей эмиссий Атм (0–0) и ИК Атм (0–0) полос O_2 соответственно.

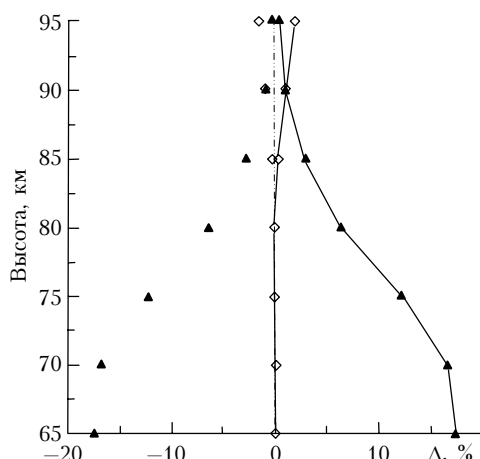


Рис. 10. Относительная чувствительность восстановления вертикального профиля озона из интенсивности эмиссии ИК Атм (0–0) O_2 в зависимости от вариаций констант скоростей реакций. Символы – при уменьшении констант скоростей реакций (треугольники – $O_2(a^1\Delta_g, v=0) + O_2 \rightarrow$, ромбы – $O_2(a^1\Delta_g, v=0) + O \rightarrow$); линии с соответствующими символами – при увеличении констант скоростей реакций

Результаты исследования чувствительности восстановления вертикального профиля O_3 из интенсивностей эмиссий Атм (0–0) и ИК Атм (0–0) полосы O_2 представлены в табл. 3.

Исследование помогло выявить ряд важных процессов при решении обратной задачи восстановления концентрации озона. Восстанавливаемый профиль $[O_3]$ из интенсивности эмиссии Атм (0–0) полосы O_2 очень чувствителен к вариациям вертикальных профилей концентраций $[O_2]$ и $[N_2]$, а также существенно зависит от константы скорости реакции $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2 \rightarrow \text{продукты}$. Для обратной задачи восстановления концентрации озона по интенсивности эмиссии ИК Атм (0–0) полосы O_2 процессов с сильной чувствительностью к вариациям атмосферных параметров и констант скоростей обнаружено не было. Подавляющее большинство процессов

в обеих обратных задачах имеет либо нормальную, либо слабую чувствительность.

4. Обсуждение

В результате проведенного анализа чувствительности модели УМ-2003 выявлены достаточно очевидная зависимость рассчитываемых профилей электронно-колебательно возбужденных молекул кислорода и восстанавливаемых профилей озона из различных эмиссий молекулярного кислорода от вариаций атмосферных составляющих (см. табл. 2 и 3), а также группа из 10 реакций, оказывающих наиболее сильное влияние на расчеты в прямой и обратной задачах. В табл. 4 представлены наиболее современные данные по константам скоростей этих реакций со значениями погрешностей из указанных работ.

Основная группа реакций (табл. 4), выявленных в результате анализа чувствительности модели УМ-2003, имеет значения констант скоростей, измеренных с довольно высокой точностью. Константы скорости реакций $K_1 - K_3$, $K_6 - K_{10}$ измерены с погрешностью, не превышающей 20% (как мы и предполагали в табл. 1), и только константы скоростей реакций K_4 и K_5 имеют погрешности δ , равные 37 и 30% соответственно. Причем вклад реакции $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1) + O_2 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=1) + O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ в прямой задаче существен ($S_4\delta_4 = 0,30$ в районе мезопаузы), в то время как вклад реакции $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + O \rightarrow$ в прямую задачу мал в связи с невысокой чувствительностью модели к этой реакции (максимальное значение $S_5\delta_5 = 0,021$ в районе мезопаузы). Однако необходимо заметить, что величина этой константы скорости до сих пор не измерилась и значение, представленное в табл. 4, по сути, оценочное [13].

Реакция $O(^1D) + O_2 \rightarrow$ является основным источником свечения эмиссии 762 нм в дневной мезосфере и нижней термосфере в переходе $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$. Константа ее скорости реакции K_1 в настоящее время хорошо известна (погрешность

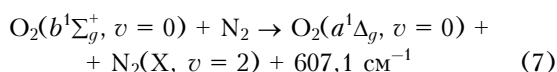
Константы скоростей реакций наиболее значимых для модели УМ-2003

Реакция	Константа скорости реакции K , $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылка
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$K_1 = (3,12 \pm 0,25) \cdot 10^{-11} e^{(70 \pm 10)/T}$	[10]
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$K_2 = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} e^{(115 \pm 10)/T}$	[10]
$\text{O}_2(b, 2) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(X, 2) + \text{O}_2(b, 0)$	$K_3 = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} e^{-(596 \pm 100)/T}$	[11]
$\text{O}_2(b, 1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(X, 1) + \text{O}_2(b, 0)$	$K_4 = (2,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} (T/292)^{1,0 \pm 0,3} e^{-(115 \pm 105)/T}$	[12]
$\text{O}_2(b, 0) + \text{O} \rightarrow \text{продукты}$	$K_5 = (8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-14}$	[13]
$\text{O}_2(b, 0) + \text{N}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$K_6 = (2,03 \pm 0,30) \cdot 10^{-15} e^{-(37 \pm 40)/T}$	[14]
$\text{O}_2(b, 0) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2(a, 0) + \text{CO}_2$	$K_7 = (3,39 \pm 0,36) \cdot 10^{-13}$	[14]
$\text{O}_2(a, v > 1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$K_8 = (3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$	[15]
$\text{O}_2(a, 1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(X, 1) + \text{O}_2(a, 0)$	$K_9 = (5,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-11}$	[15]
$\text{O}_2(a, v = 0) + \text{O}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$K_{10} = (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-18} e^{-(200 \pm 200)/T}$	[13]

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

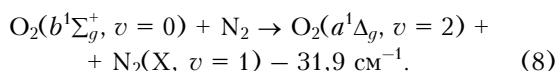
не превышает 8%). Традиционно считается, что в этой реакции образуются молекулы $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$, хотя недавно экспериментально показано в [16], что в этой реакции квантовый выход молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ не превышает 0,2 и молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=1)$ составляет примерно 0,8. Другими словами, основная часть продуктов этой реакции образуется в электронно-колебательно возбужденном состоянии. Только с учетом процессов электронно-колебательной кинетики O_2 , описанных в новой модели УМ-2003, можно рассчитать эффективную скорость образования молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ и вертикальный профиль объемной скорости эмиссии атмосферной полосы 762 нм O_2 . Этот механизм важен как для прямой, так и для обратной задачи.

Реакция тушения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ молекулярным азотом N_2 является одной из ключевых в задаче восстановления озона из интенсивности эмиссии 762 нм ($S_{6\delta_6} = 0,13 \pm 0,48$ в мезосфере). Однако для этой реакции существует проблема определения квантовых выходов продуктов. В рамках модели УМ-2003 электронно-колебательной кинетики O_2 и O_3 должны быть рассмотрены различные возможные пути реакции тушения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ молекулами N_2 . В модели [5] предполагается, что квантовый выход реакции

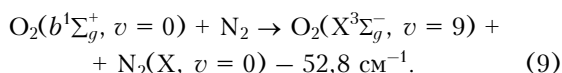


равен 1.

Константа скорости этой реакции практически в 100 раз больше, чем константа реакции дезактивации $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ молекулярным кислородом O_2 . Ввиду относительно большого значения константы скорости этой реакции в работе [17] было сделано предположение, что эта реакция идет по типу квазирезонансного процесса:



Также возможен еще один квазирезонансный процесс:



Пока нет информации о возможных квантовых выходах продуктов этой реакции в каналах (8) и (9). Эти два квазирезонансных процесса существуют одновременно, и мы предполагаем, что они имеют приблизительно одинаковые значения квантовых выходов.

Константы K_8 , K_9 были измерены недавно. Несмотря на то что чувствительность модели к этим реакциям существенна ($S \sim 0,9$), максимальный вклад этих реакций в погрешность для прямой и обратной задач не превышает значения $S\delta < 0,19$. Остальные реакции (см. табл. 2 и 3) имеют маленький коэффициент чувствительности и небольшие погрешности констант скоростей реакций, что не вносит существенных искажений при расчетах в рамках как прямой, так и обратной задач.

Таким образом, из всех 10 реакций (см. табл. 4), выявленных методом анализа чувствительности модели, только две реакции – $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=1) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v=1) + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ – могут существенно увеличить погрешность восстановления вертикального профиля озона. Очевидно, необходимы новые измерения констант скоростей этих реакций.

Выводы

Проведен анализ чувствительности модели электронно-колебательной кинетики фотолиза O_2 и O_3 в средней атмосфере Земли. Получено выражение, связывающее погрешность расчетов выходных параметров модели (в прямой и обратной задачах) со значениями коэффициентов чувствительности модели к входным параметрам и относительными погрешностями этих параметров. В результате проведенного анализа чувствительности сделаны следующие выводы:

1. Вертикальный профиль концентрации $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ сильно зависит от профилей $[\text{O}_2]$ и $[\text{N}_2]$ в отличие от профилей $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$.

2. Вариации $[\text{O}]$ и $[\text{O}_3]$ приводят к незначительным вариациям профилей $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 0)$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$, а вариация $[\text{CO}_2]$ практически не играет роли.

3. Вариации T_g приводят к сильным изменениям профилей концентрации $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$

и к незначительным вариациям профилей $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$.

4. Расчет концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2)$ чувствителен к константам скоростей реакций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=2) + M$ (где $M = O$ или O_2) \rightarrow , концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1)$ — к константам скоростей реакций $O(^1D) + O_2 \rightarrow$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1) + O_2 \rightarrow$, концентраций $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ — к константам скоростей реакций $O(^1D) + O_2 \rightarrow$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + M$ (где $M = O$ или N_2) \rightarrow .

5. Расчет концентраций $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$ чувствителен к константам скоростей реакций $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0) + O_2 \rightarrow$.

6. Точность восстановления профиля концентрации озона из интенсивности эмиссии Атм (0–0) полосы O_2 сильно зависит от вариации концентраций $[O_2]$ и $[N_2]$, кроме того, обнаружена зависимость от вариации вертикального профиля концентрации $[CO_2]$.

7. При восстановлении вертикального профиля концентрации озона из интенсивности эмиссии ИК Атм (0–0) полосы O_2 существенных зависимостей от вариации атмосферных компонент и параметров модели не выявлено.

8. Обнаружена существенная роль реакции $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2 \rightarrow$ для точности восстановления концентрации O_3 из интенсивности эмиссии Атм (0–0) полосы O_2 .

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-05-65318).

1. Янковский В.А., Мануйлова Р.О. Новая самосогласованная модель дневных эмиссий $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ в средней атмосфере. Восстановление вертикального профиля озона из измеренных профилей интенсивности этих эмиссий // Оптика атмосфер. 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. N 11. P. 2823–2839.
3. 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 атмосфер. и океана. 2006. Т. 19. № 7. С. 576–580.
4. Sica R.J. Inferring middle-atmospheric ozone bright profiles from ground-based measurements of molecular oxygen emissions rates. I. Model description and sensitivity to inputs // Can. J. Phys. 1991. V. 69. N 8–9. P. 1069–1075.
5. Mlynarczyk 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.

6. Zhang Y., Bischof C.H., Easter R.C., Wu Po-Ting. Sensitivity analysis of a mixed-phase chemical mechanism using automatic differentiation // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. N 15. P. 18953–18979.
7. Chen L., Rabitz H., Considine D.B., Jackman C.H., Shorter J.A. Chemical reaction rate sensitivity and uncertainty in a two-dimensional middle Atmospheric model // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 13. P. 16201–16214.
8. Melendez-Alvira D.J., Torr D.G., Richards P.G., Swift W.R., Torr M.R., Baldrige T., Rassoul H. Sensitivity of the 6300 \AA twilight airglow to neutral composition // J. Geophys. Res. A. 1995. V. 100. N 5. P. 7839–7853.
9. Taniguchi N., Hayshida S., Takahashi K., Matsumi Y. Sensitivity studies of the recent new data on $O(^1D)$ quantum yields in O_3 Hartley band photolysis in the stratosphere // Atmos. Chem. Phys. 2003. N 3. P. 1293–1300.
10. Ravishankara A.R., Dunlea E.J., Blitz M.A., Dillon T.J., Heard D.E., Pilling M.J., Strekowski R.S., Nicovich J.M., Wine P.H. Redetermination of the rate coefficient for the reactions of $O(^1D)$ with N_2 // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 15. P. 35–38.
11. 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.
12. Pejakovic D.A., Wouters E.R., Phillips K.E., Slanger T.G., Copeland R.A., Kalogerakis K.S. Collisional removal of $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1)$ by O_2 at thermospheric temperatures // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. A03308. doi: 10.1029/2004JA010860.
13. 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. N 4. P. 1461–1738.
14. Dunlea E.J., Talukdar R.K., Ravishankara A.R. Kinetics studies of the reactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with several atmospheric molecules // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. N 17. P. 3912–3920.
15. Slanger T.G., Copeland R.A. Energetic Oxygen in the Upper Atmosphere and the Laboratory // Chem. Rev. 2003. V. 103. N 12. P. 4731–4766.
16. Green J.G., Shi J., Barker J.R. Photochemical kinetics of vibrationally excited ozone produced in the 248 nm photolysis of O_2/O_3 mixtures // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. N 26. P. 6218–6226.
17. Braithwaite M., Davidson J.A., 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. N 2. P. 771–778.

V.A. Kuleshova, V.A. Yankovsky. **Model of electronically-vibrational kinetics of O_2 and O_3 photodissociation in the Earth middle atmosphere: analysis of sensitivity.**

The sensitivity of the modern model of electronically-vibrational kinetics of O_2 and O_3 photodissociation [Yankovsky V.A., Manuilova R.O. // Atmos. Oceanic Opt. 2003. V. 16. N 7. P. 582–586] to variations of the atmospheric main components of the mesosphere and lower thermosphere and also to variations of rate constants of reactions, in which these components participate, was studied. The sensitivity of the calculations of vertical profiles of $[O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-2)]$ and $[O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)]$ molecules and of retrieval of $[O_3]$ vertical profiles from intensity of emissions of Атм (0–0) (762 nm) and IR Атм (0–0) (1,27 μm) bands of O_2 was investigated. The interconnection between the accuracy of calculated vertical profiles of $[O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-2)]$, $[O_2(a^1\Delta_g, v=0-5)]$, of retrieved vertical profile of $[O_3]$ and other output parameters of the model with the value of the sensitivity factors of the model to input parameters and their relative accuracy was shown. The most important atmospheric parameters and aeronomical reactions for each of these tasks were specified. Significant dependence of retrieval of $[O_3]$ vertical profiles from intensity of the atmospheric band of molecular oxygen on the concentration of CO_2 at the altitude range 65–90 km was established.