

Химическое равновесие ночных OH и HO_2 на высотах мезосферы – нижней термосферы

Куликов М.Ю., Беликович М.В., Чубаров А.Г., Дементьева С.О., Фейгин А.М.

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

Приближение фотохимического/химического равновесия

для восстановления неизмеряемых примесей, независимого определения других характеристик атмосферы (например, температуры), валидации данных одновременных наблюдений нескольких примесей, оценки констант химических реакций, известных с большой неопределенностью, оценки источников (эмиссий) и др.

(1) для исследования химии приземного слоя и свободной тропосферы в различных регионах (над мегаполисом, в сельской местности, в горах, над морем) по данным измерений азотных компонент, пероксидных радикалов, озона, аэрозоля и других компонент (*Chameides (1975), Stedman et al. (1975), Crawford et al. (1996), Kondo et al. (1996), Martinez et al., 2000; Brown et al., 2003; Crowley et al., 2010; McLaren et al., 2010; Benton et al., 2010; Sobanski et al., 2016, Platt et al. (1979), Ko et al. (2003), Cantrell et al. (2003), Penkett et al. (1997), Penkett et al. (1998)*)

(2) для исследования химии стратосферы, в том числе, для определения параметров в каталитических циклах разрушения озона (*Ghosh et al., 1997; Avallone et al., 2001, Solomon et al., 2002; Stimpfle et al., 2004; von Hobe et al., 2005; Berthet et al., 2005; Butz et al., 2007; von Hobe et al., 2007; Kremser et al., 2011; Sumińska-Ebersoldt et al., 2012; Wetzal et al., 2012, Pyle et al. (1983), Pyle and Zavody (1985), Pickett and Peterson (1996), Massie and Hunten, 1981, Kondo et al. (1988), Webster et al. (1990), Kawa et al. (1990), Funke et al. (2005), Marchand et al. (2007)*)

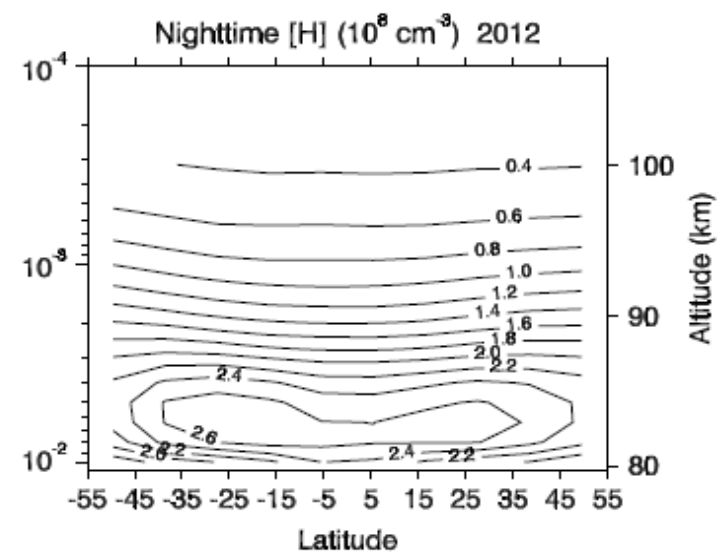
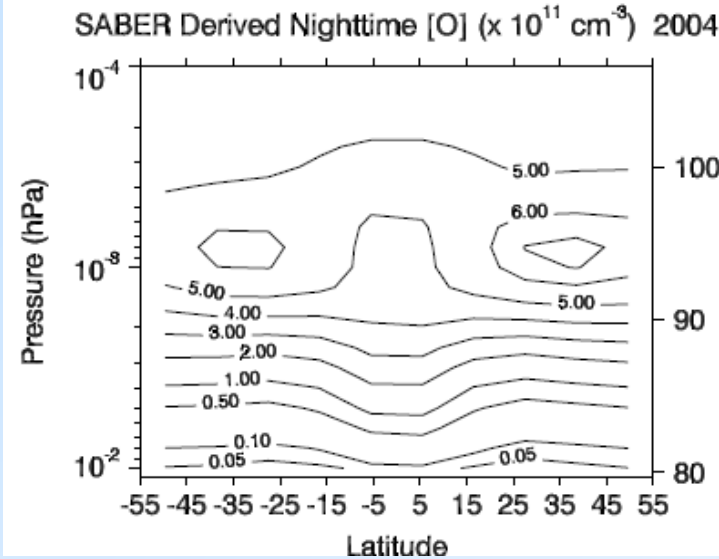
(3) для исследования химии НОх – Ох компонент и атмосферных свечений (OH^* , $\text{O}(^1\text{S})$ и $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$) на высотах мезосферы – нижней термосферы 50-105 км (*Evans and Llewellyn, 1973; Good, 1976; Pendleton et al., 1983; McDade et al., 1985; McDade and Llewellyn, 1988; Evans et al., 1988; Thomas, 1990; Llewellyn et al., 1993; Llewellyn and McDade, 1996; Mlynczak et al., 2007, 2013a, 2013b, 2014; Smith et al., 2010; Siskind et al., 2008, 2015, Russell and Lowe (2003), Marsh et al., 2006; Xu et al., 2010, 2012; Kowalewski et al., 2014), Mlynczak and Solomon (1991, 1993), Grygalashvyly et al., 2014; Grygalashvyly, 2015, Sonnemann et al. (2015), Nikoukar et al., 2007)*)

SABER на спутнике TIMED (2002-н.в.):

значительные массивы данных одновременных профилей, в частности, температуры, концентрации воздуха (M), концентрации озона, объемной скорости эмиссии (VER) возбужденного ОН вблизи длины волны 2 мкм (в результате переходов (9-7) и (8-6)) и вблизи длины волны 1.6 мкм (в результате переходов (5-3) и (4-2))

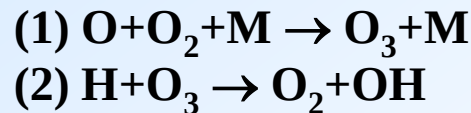
Примеры ночных распределений О и Н, восстановленных по данным SABER/TIMED

Mlynczak, et al., J. Geophys. Res., 2013, Smith et al., J. Geophys. Res., 2010, Mlynczak et al., J. Geophys. Res., 2014



Первое уравнение для восстановления О и Н следует из условия химического равновесия ночного озона:

Баланс ночного озона:



$$k_1 \cdot M \cdot \text{O}_2 \cdot \text{O} = k_2 \cdot \text{H} \cdot \text{O}_3$$

Полагается, что оно выполняется на 80 км и выше!

Второе уравнение следует из условий равновесия OH* на 9-м и 8-м уровнях, источником которых является реакция $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}(v)$:

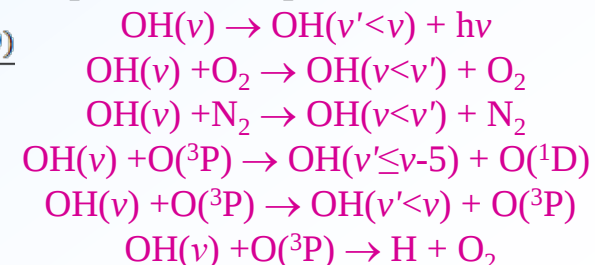
$$OH(v=9) = \frac{k_{12} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_3 \cdot M \cdot f(9)}{a_6(9) \cdot \text{O} + \sum_{v' < 9} (a_1(9, v') + a_2(9, v') \cdot \text{O}_2 + a_3(9, v') \cdot \text{N}_2 + (a_4(9, v') + a_5(9, v')) \cdot \text{O})}$$

$$OH(v=8) = \frac{k_{12} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_3 \cdot M \cdot f(8) + (a_1(9, 8) + a_2(9, 8) \cdot \text{O}_2 + a_3(9, 8) \cdot \text{N}_2 + (a_4(9, 8) + a_5(9, 8)) \cdot \text{O}) \cdot OH(9)}{a_6(8) \cdot \text{O} + \sum_{v' < 8} (a_1(8, v') + a_2(8, v') \cdot \text{O}_2 + a_3(8, v') \cdot \text{N}_2 + (a_4(8, v') + a_5(8, v')) \cdot \text{O})}$$

$$VER_{2\mu m} = a_1(9, 7) \cdot OH(9) + a_1(8, 9) \cdot OH(8)$$

измеряемая объемная скорость эмиссии (volume emission rate) OH* за счет переходов (9-7) и (8-6) (2 мкм)

физико-химических процессы образования и релаксации OH*:



a_{1-6} – константы процессов

Химическое равновесие ночного озона на высотах мезосферы – нижней термосферы (Kulikov et al., J. Geophys. Res., 2018)

Использовались результаты расчета глобальной трехмерной химико-транспортной модели средней атмосферы с динамикой (пространственно-временные поля температуры, давления и всех компонент ветра), взятой из модели COMMA-IAP (Leibniz Institute of Atmospheric Physics). Основные характеристики модели: 118 высотных уровня (привязанных к давлению) в диапазоне высот 0-135 км, 32 точки по широте и 16 точек по долготе. Химический блок модели включает 19 реагирующих компонент, 49 химических реакций и 14 процессов фотодиссоциации.

Примеры годовой глобальной эволюции на двух высотах:

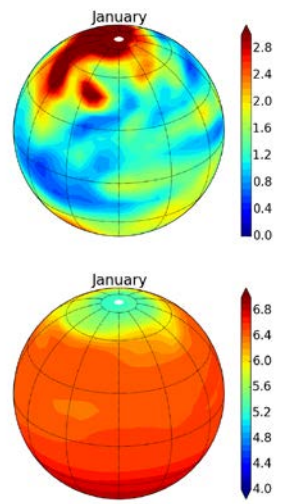
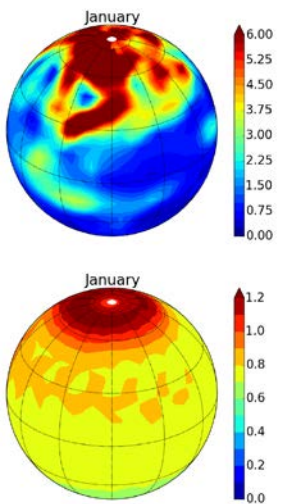
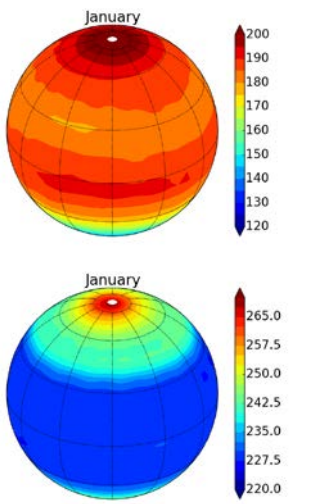
92 км

Температура

O₃

H₂O

60 км



Список реакций модели

1	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	22	$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$	43	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
2	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	23	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	44	$N + OH \rightarrow NO + H$
3	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + 2O$	24	$H + OH + N_2 \rightarrow H_2O + N_2$	45	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$
4	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	25	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	46	$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$
5	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$	26	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	47	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$
6	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	27	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	48	$N + NO \rightarrow N_2 + O$
7	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	28	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	49	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$
8	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	29	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	50	$O_2 + hv \rightarrow 2O$
9	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	30	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	51	$O_2 + hv \rightarrow O + O(^1D)$
10	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	31	$HO_2 + HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$	52	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$
11	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	32	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	53	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$
12	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	33	$OH + CO \rightarrow H + CO_2$	54	$N_2 + hv \rightarrow 2N$
13	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	34	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	55	$NO + hv \rightarrow N + O$
14	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	35	$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	56	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$
15	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	36	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	57	$N_2O + hv \rightarrow N_2 + O(^1D)$
16	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	37	$NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2$	58	$N_2O + hv \rightarrow N + NO$
17	$OH + O \rightarrow H + O_2$	38	$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	59	$H_2O + hv \rightarrow H + OH$
18	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	39	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	60	$CH_4 + hv \rightarrow CH_2 + H_2$
19	$H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	40	$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M$	61	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH$
20	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	41	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	62	$NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O$
21	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	42	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	63	$CO_2 + hv \rightarrow CO + O$

Получены пространственно-временные ряды отношения O_3 / O_{3eq}

Эти ряды были усреднены по зональной координате и времени в течение каждого календарного месяца и определено стандартное отклонение σ_{eq}

Озон в равновесии:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left| \langle O_3 / O_{3eq} \rangle - 1 \right| \leq 10\% \\ & \langle \sigma_{eq} \rangle \leq 10\% \end{aligned} \right.$$

Усредненные по долготе и времени (за месяц) ночные распределения O_3 / O_{3eq}

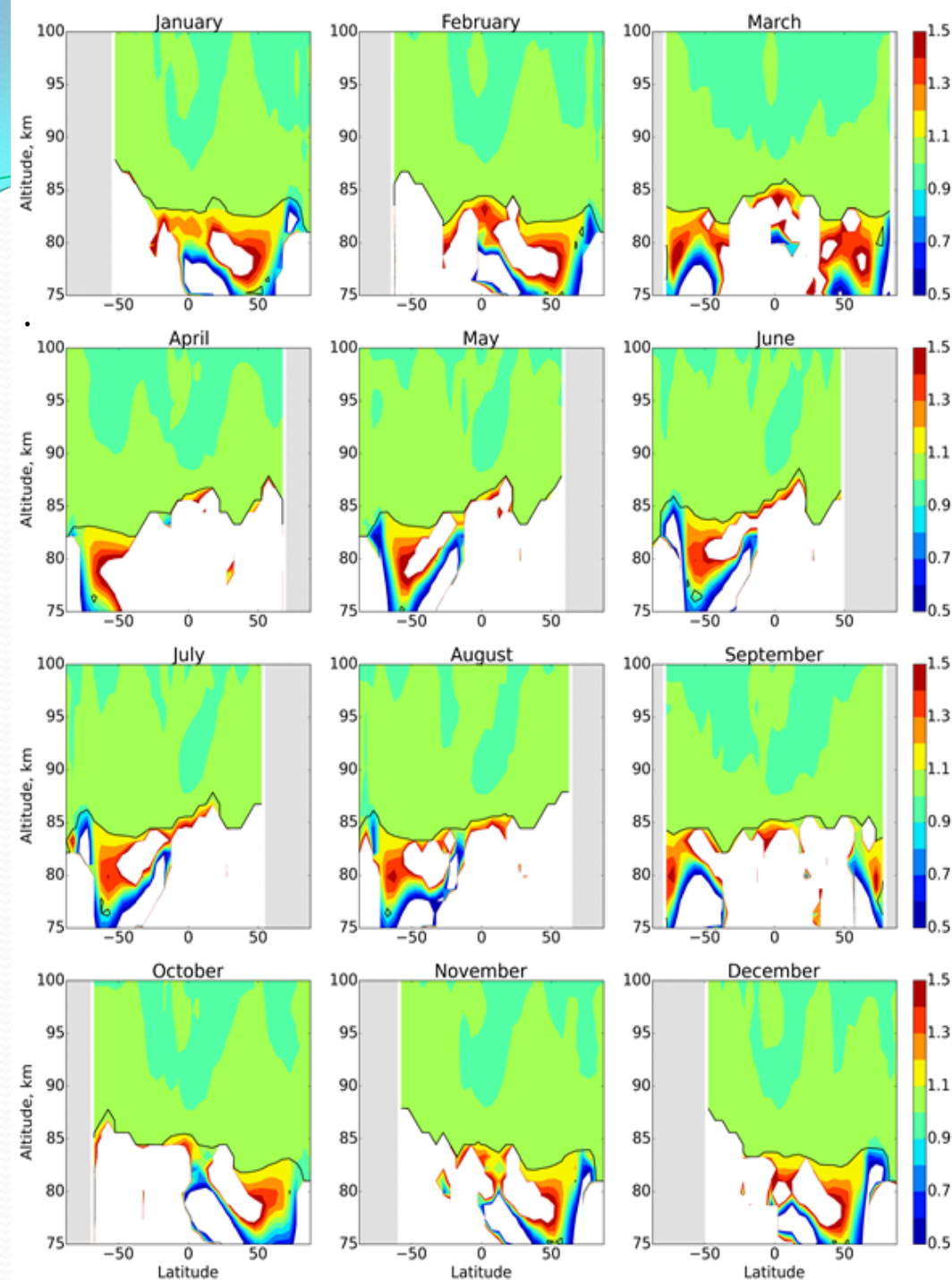
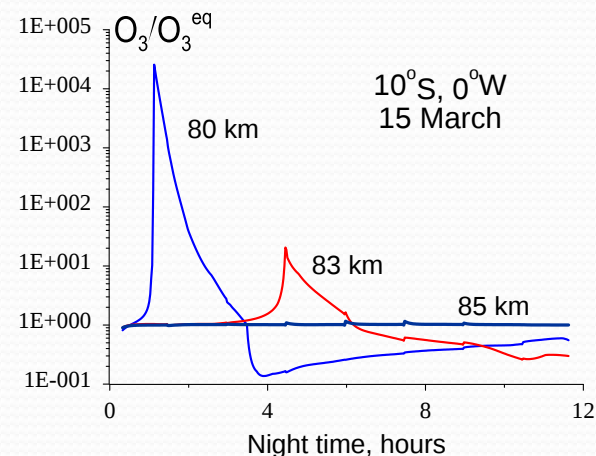
Черными линиями показана кривая равновесия, выше которой одновременно выполняются условия

$$\begin{cases} \left| \langle O_3 / O_{3eq} \rangle - 1 \right| \leq 10\% \\ \langle \sigma_{eq} \rangle \leq 10\% \end{cases}$$

Ночной озон выше 80 км может находиться далеко от своего состояния равновесия!

Нижняя граница области равновесия варьируется в диапазоне высот 81-87 км и существенно зависит от широты и сезона

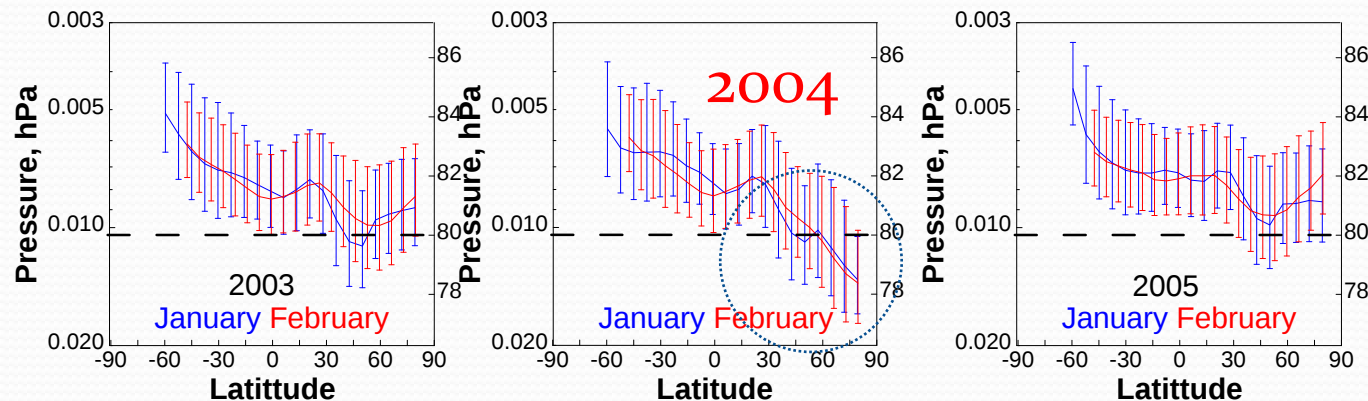
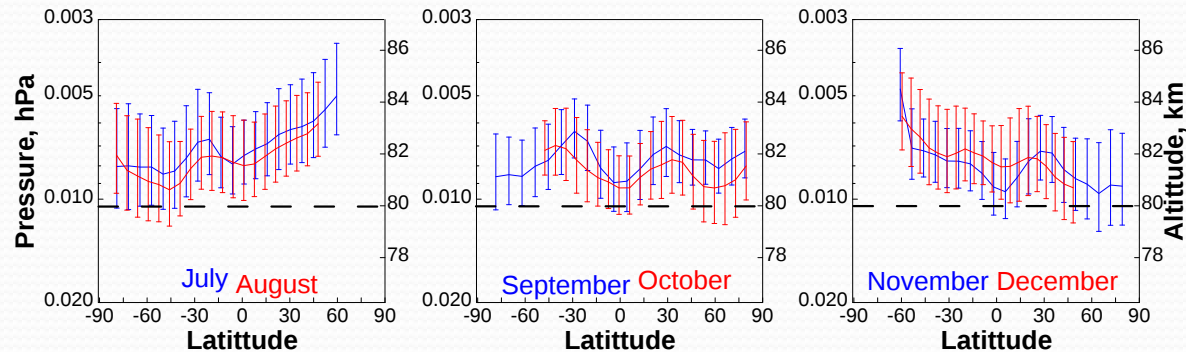
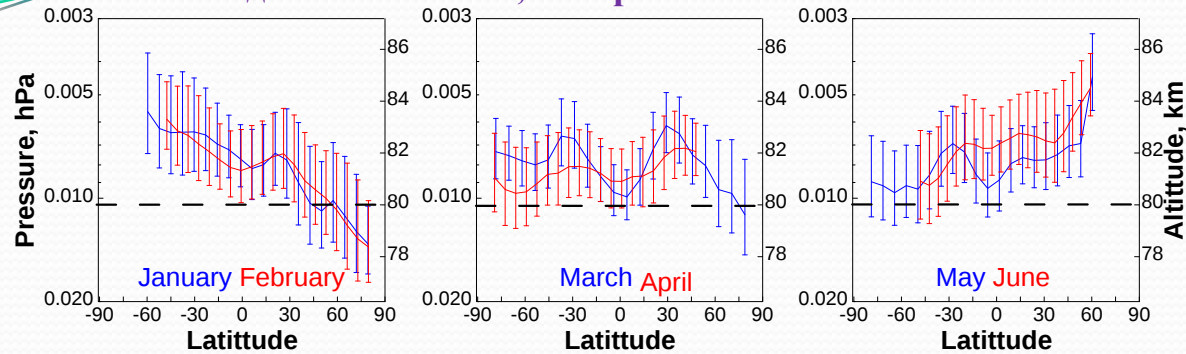
Примеры эволюции отношения ночной концентрации O_3 к мгновенно-равновесной концентрации на разных высотах



Граница равновесия ночного озона по спутниковым данным SABER/TIMED

(Kulikov et al., Geophys. Res. Lett., 2019)

Усредненные (за конкретный месяц) границы равновесия озона по данным SABER, измеренным в 2004



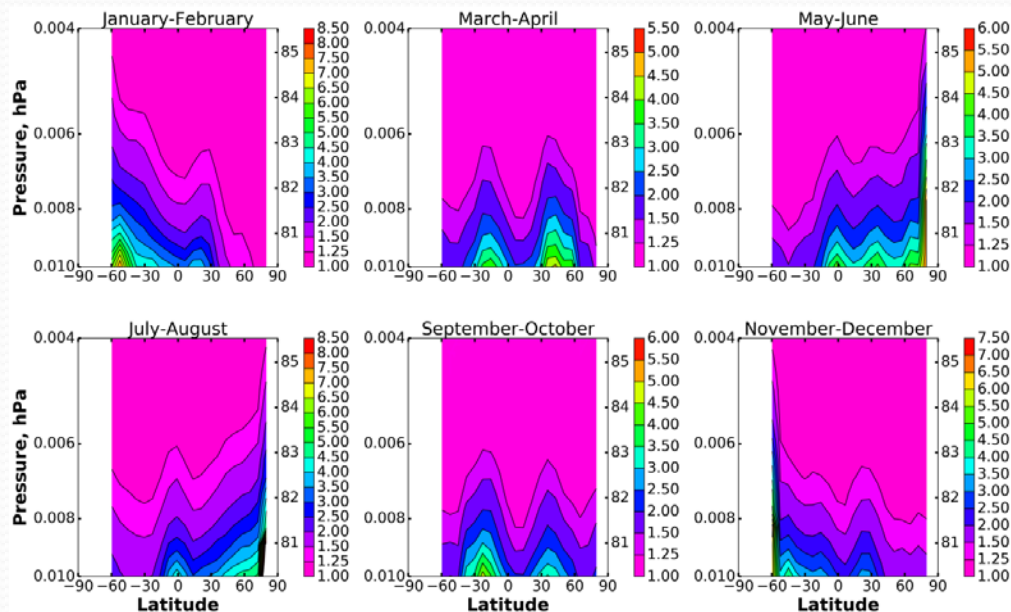
В зависимости от сезона, широты и года граница равновесия ночного озона варьируется в диапазоне 77–86 км, что в целом подтверждает выводы численного анализа

Положение границы равновесия в январе – марте 2004 г. выше 60°N было аномальным и, по-видимому, связано с очень необычной динамикой стратосферного полярного вихря в течение арктической зимы 2003-2004 гг., которая была «remarkable winter in the 50-year record of meteorological analyses». (Manney ACP2005)

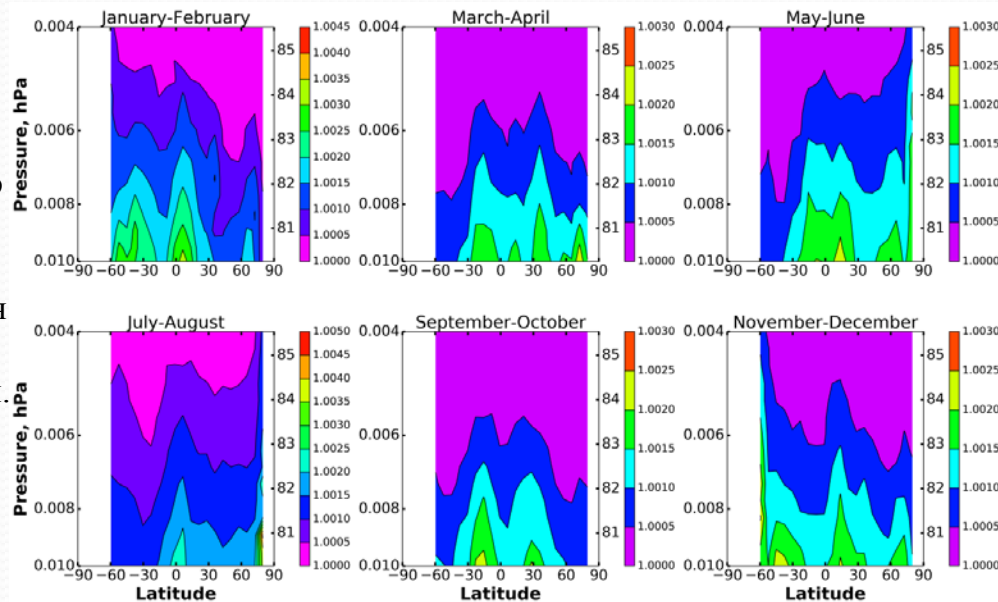
Это означает, что граница равновесия ночного озона является чувствительным индикатором эволюции средней атмосферы.

Влияние границы равновесия ночного озона на качество восстановления распределений ночных концентраций O и N по данным SABER/TIMED

Отношение двух распределений концентрации O, восстановленных по данным SABER за 2004 г. с учетом критерия равновесия ночного озона и без учета этого критерия.



Отношение двух распределений концентрации N, восстановленных по данным SABER за 2004 г. с учетом критерия равновесия ночного озона и без учета этого критерия.



Представленные результаты показывают, что применение условия равновесия озона для восстановления ночных O и N ниже границы равновесия приводит к значительной (до 5-8 раз) недооценке концентрации O в диапазоне высот 80–85 км, но практически не сказывается на качестве восстановления N.

Восстановление ночных O и полного OH (v=0-9) по спутниковым данным SABER/TIMED (Panka et al., Geophys. Res. Lett., 2021)

$$OH(v = 1 - 9) = \frac{k_{12} \cdot H \cdot O_3 \cdot M \cdot f(v) + \sum_{v' > v} (a_1(v', v) + a_2(v', v) \cdot O_2 + a_3(v', v) \cdot N_2 + (a_4(v', v) + a_5(v', v)) \cdot O) \cdot OH(v')}{a_6(v) \cdot O + \sum_{v' > v} (a_1(v, v') + a_2(v, v') \cdot O_2 + a_3(v, v') \cdot N_2 + (a_4(v, v') + a_5(v, v')) \cdot O)}$$

$$OH(0) = \frac{\sum_{v' > 0} (a_1(v', 0) + a_2(v', 0) \cdot O_2 + a_3(v', 0) \cdot N_2 + (a_4(v', 0) + a_5(v', 0)) \cdot O) \cdot OH(v') + k_{18} \cdot O \cdot HO_2 + 2 \cdot k_{14} \cdot H \cdot HO_2}{k_{17} \cdot O}$$

$$VER_{2\mu m} = a_1(9,7) \cdot OH(9) + a_1(8,9) \cdot OH(8)$$

$$VER_{1.6\mu m} = a_1(5,3) \cdot OH(5) + a_1(4,2) \cdot OH(4)$$

↑
измеряемая объемная скорость эмиссии (volume emission rate)
OH* за счет переходов (5-3) и (4-2) (1.6 мкм)

Откуда брать HO₂????

Используется условие равновесия не только OH*, но и для основного состояния OH. Однако, время жизни OH(0) >> времен жизни OH(1-9)
Как хорошо это равновесие выполняется???

Совместное равновесие OH и HO₂ позволяет восстановить все NOx и Oх компоненты (O, H, OH и HO₂), а также скорость ночного химнагрева!)

Kulikov et al. (Atmos. Chem. Phys., 2024):

Исследование химического равновесия ночных OH и HO₂ на высотах мезосферы – нижней термосферы

Общий подход анализа равновесия малых примесей

с привлечением данных глобальной 3D химико-транспортной модели

(Kulikov et al., Ann. Geophys., 2017; Belikovich et al., Adv. Space Res., 2018; Kulikov et al., J. Geophys. Res., 2018; Kulikov et al., Atmos. Chem. Phys., 2018; Kulikov et al., Geophys. Res. Lett., 2019; Kulikov and Belikovich, Ann. Geophys. 2020; Kulikov et al., Geophys. Res. Lett., 2021; Kulikov, et. al., Earth Planets Space, 2022; Kulikov et. al., Adv. Space Res., 2022, 2023; Kulikov et. al., Atmos. Chem. Phys., 2023)

1. Построение пространственно-временных карт химического равновесия.
2. Выделение основных источников и стоков в областях равновесия.
3. Вывод и последующее использование аналитических критериев, позволяющих определять выполнение условия равновесия локально непосредственно по самим данным измерений или результатам восстановления.

Химическая эволюция любой n

$$\frac{dn}{dt} = I_n - S_n$$

источники стоки

Почти всегда $S_n \sim n$

Замена:

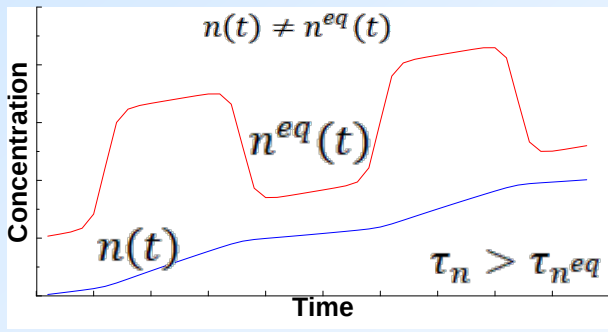
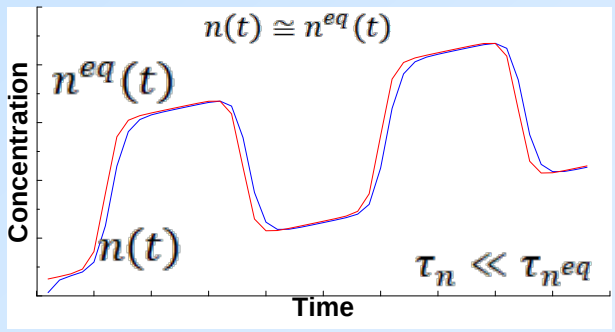
$$\tau_n = \frac{n}{S_n} \quad n^{eq} = \tau_n \cdot I_n$$

мгновенно-равновесная концентрация

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau_n} (n - n^{eq})$$

время жизни

$$\tau_n = \tau_n(t) \quad n^{eq} = n^{eq}(t) \quad \tau_{n^{eq}} = n^{eq} |dn^{eq}/dt|^{-1} - \text{время эволюции равновесной концентрации}$$



Общее решение в квадратурах:

$$n(t) = e^{-\int_0^t \tau_n^{-1} dt} \cdot \left(\int_0^t \tau_n^{-1} \cdot n^{eq} \cdot e^{\int_0^t \tau_n^{-1} dt} dt + n(t=0) \right)$$

$$n(t) = n(t=0) \cdot e^{-\int_0^t \tau_n^{-1} dt} + (n_i^{eq} - \tau_{n_i} \frac{dn_i^{eq}}{dt} + \tau_{n_i} \frac{d}{dt} (\tau_{n_i} \frac{dn_i^{eq}}{dt}) - \tau_{n_i} \frac{d}{dt} (\tau_{n_i} \frac{d}{dt} (\tau_{n_i} \frac{dn_i^{eq}}{dt})) + \dots) \cdot (1 - e^{-\int_0^t \tau_n^{-1} dt})$$

Каскад условий

$$n(t) \cong n^{eq}(t) \quad e^{\int_0^t \tau_n^{-1} dt} \gg 1$$

Первое условие позволяет отстроится от моментов времени (заход и восход Солнца), когда происходит сильная перестройка всей химии, так что n может оказаться далеко от нового положения равновесной концентрации. На практике учитывается отсечкой по зенитному углу Солнца

$$\frac{\tau_n}{n^{eq}} \left| \frac{dn^{eq}}{dt} \right| \equiv \frac{\tau_n}{\tau_{n^{eq}}} \ll 1 \quad \left| \frac{\frac{d}{dt} (\tau_n \frac{dn^{eq}}{dt})}{\frac{dn^{eq}}{dt}} \right| \ll 1 \quad \left| \frac{\frac{d}{dt} (\tau_n \frac{d}{dt} (\tau_n \frac{dn^{eq}}{dt}))}{\frac{d}{dt} (\tau_n \frac{dn^{eq}}{dt})} \right| \ll 1 \quad \dots$$

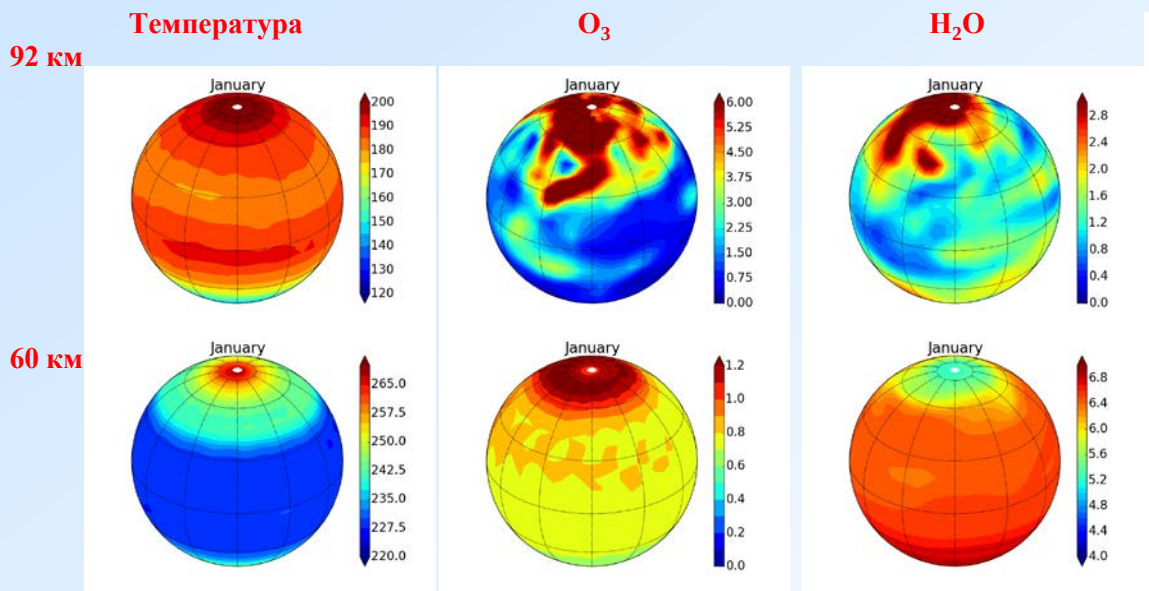
Второе условие – ключевое. Во всех известных нам случаях выполнение этого условия означает автоматическое выполнение всех последующих. Кроме того, это условие определяет точность выполнения равновесия.

$$n(t) \cong n^{eq}(t) \cdot (1 - \text{sign}(\frac{dn^{eq}}{dt}) \frac{\tau_n}{\tau_{n^{eq}}}) \quad \frac{\tau_n}{\tau_{n^{eq}}} \leq 0.1 \quad \left| \frac{n(t)}{n^{eq}(t)} - 1 \right| \leq 0.1$$

Химическое равновесие ночных OH и HO₂ на высотах мезосферы – нижней термосферы (Kulikov et al., Atmos. Chem. Phys., 2024)

Использовались результаты расчета глобальной трехмерной химико-транспортной модели средней атмосферы с динамикой (пространственно-временные поля температуры, давления и всех компонент ветра), взятой из модели COMMA-IAP (Leibniz Institute of Atmospheric Physics). Основные характеристики модели: 118 высотных уровня (привязанных к давлению) в диапазоне высот 0-135 км, 32 точки по широте и 16 точек по долготе. Химический блок модели включает 19 реагирующих компонент, 49 химических реакций и 14 процессов фотодиссоциации.

Примеры годовой глобальной эволюции на двух высотах:



Список реакций модели

1	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	22	$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$	43	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
2	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	23	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	44	$N + OH \rightarrow NO + H$
3	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + 2O$	24	$H + OH + N_2 \rightarrow H_2O + N_2$	45	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$
4	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	25	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	46	$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$
5	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$	26	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	47	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$
6	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	27	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	48	$N + NO \rightarrow N_2 + O$
7	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	28	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	49	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$
8	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	29	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	50	$O_2 + hv \rightarrow 2O$
9	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	30	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	51	$O_2 + hv \rightarrow O + O(^1D)$
10	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	31	$HO_2 + HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$	52	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$
11	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	32	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	53	$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$
12	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	33	$OH + CO \rightarrow H + CO_2$	54	$N_2 + hv \rightarrow 2N$
13	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	34	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	55	$NO + hv \rightarrow N + O$
14	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	35	$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	56	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$
15	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	36	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	57	$N_2O + hv \rightarrow N_2 + O(^1D)$
16	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	37	$NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2$	58	$N_2O + hv \rightarrow N + NO$
17	$OH + O \rightarrow H + O_2$	38	$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	59	$H_2O + hv \rightarrow H + OH$
18	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	39	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	60	$CH_4 + hv \rightarrow CH_2 + H_2$
19	$H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	40	$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M$	61	$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH$
20	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	41	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	62	$NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O$
21	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	42	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	63	$CO_2 + hv \rightarrow CO + O$

Полные выражения для равновесных концентраций OH и HO₂

$$HO_2^{eq} = \frac{k_{20} \cdot H \cdot M \cdot O_2 + k_{22} \cdot OH \cdot O_3 + k_{29} \cdot H_2O_2 \cdot OH + k_{19} \cdot H_2O_2 \cdot O + k_{40} \cdot CHO \cdot O_2 + k_{37} \cdot CH_3O \cdot O_2}{k_{18} \cdot O + k_{23} \cdot O_3 + k_{28} \cdot OH + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H + k_{50} \cdot NO + 2 \cdot (k_{30} + k_{31} \cdot M) \cdot HO_2}$$

$$OH^{eq} = (k_{21} \cdot H \cdot O_3 + k_{18} \cdot O \cdot HO_2 + k_{23} \cdot HO_2 \cdot O_3 + 2 \cdot k_{14} \cdot H \cdot HO_2 + k_{50} \cdot HO_2 \cdot NO + k_{19} \cdot H_2O_2 \cdot O + k_{24} \cdot H \cdot N_2 + k_{51} \cdot NO_2 \cdot H + 2 \cdot k_7 \cdot O(^1D) \cdot H_2O + k_8 \cdot O(^1D) \cdot H_2 + k_9 \cdot O(^1D) \cdot CH_4) / (k_{17} \cdot O + k_{22} \cdot O_3 + k_{28} \cdot HO_2 + 2 \cdot (k_{26} + k_{27} \cdot M) \cdot OH + k_{29} \cdot H_2O_2 + k_{32} \cdot CO + k_{33} \cdot CH_4 + k_{25} \cdot H_2 + k_{25} \cdot N)$$

k_i – константы реакций:

Полученные пространственно-временные ряды отношений OH/OH^{eq} и HO_2/HO_2^{eq} были усреднены по зональной координате и времени в течение каждого календарного месяца и определено стандартное отклонение в каждом случае

OH и HO₂ в равновесии:

$$\begin{cases} | \langle OH/OH^{eq} \rangle - 1 | \leq 0.1 \\ \sigma_{OH/OH^{eq}} \leq 0.1 \end{cases}$$

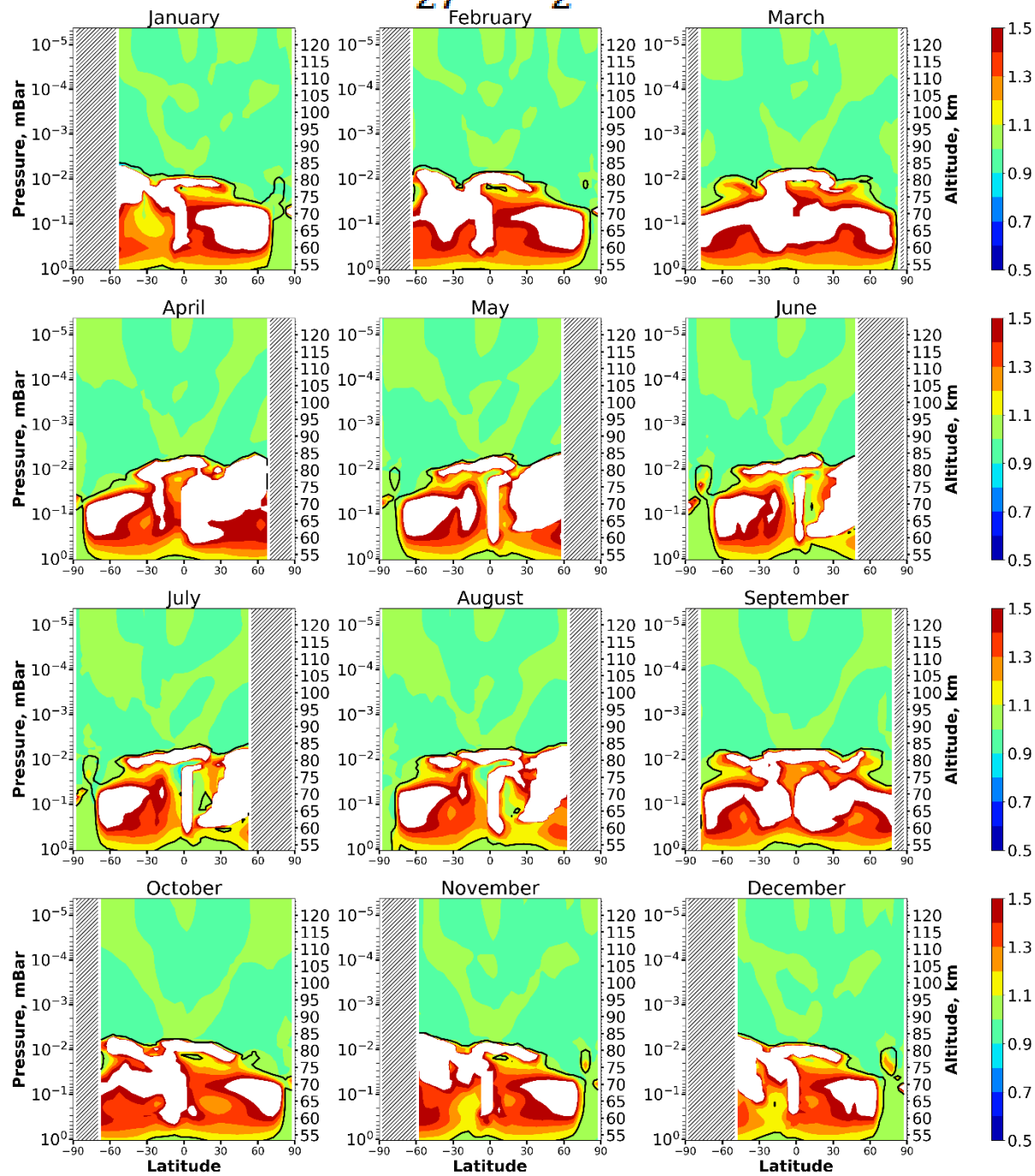
$$\begin{cases} | \langle HO_2/HO_2^{eq} \rangle - 1 | \leq 0.1 \\ \sigma_{HO_2/HO_2^{eq}} \leq 0.1 \end{cases}$$



стандартное отклонение

1	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	24	$H + OH + N_2 \rightarrow H_2O + N_2$	47	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$
2	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	25	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	48	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$
3	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + 2O$	26	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	49	$N + OH \rightarrow NO + H$
4	$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	27	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	50	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$
5	$O(^1D) + N_2O \rightarrow 2NO$	28	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	51	$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$
6	$O(^1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$	29	$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	52	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$
7	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	30	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	53	$N + NO \rightarrow N_2 + O$
8	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	31	$HO_2 + HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$	54	$N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$
9	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	32	$OH + CO \rightarrow H + CO_2$	55	$O_2 + h\nu \rightarrow 2O$
10	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_2O$	33	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	56	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O(^1D)$
11	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	34	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$	57	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$
12	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	35	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	58	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$
13	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	36	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	59	$N_2 + h\nu \rightarrow 2N$
14	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	37	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	60	$NO + h\nu \rightarrow N + O$
15	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	38	$CH_2O \rightarrow H_2 + CO$	61	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$
16	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	39	$CH_2O \rightarrow H + CHO$	62	$N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O(^1D)$
17	$OH + O \rightarrow H + O_2$	40	$CHO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	63	$N_2O + h\nu \rightarrow N + NO$
18	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	41	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	64	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$
19	$H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	42	$NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2$	65	$H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$
20	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	43	$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$	66	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$
21	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	44	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	67	$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_2 + H_2$
22	$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$	45	$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M$	68	$CH_4 + h\nu \rightarrow CH + H_2 + H$
23	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	46	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	69	$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$

$$\langle HO_2/HO_2^{eq} \rangle$$

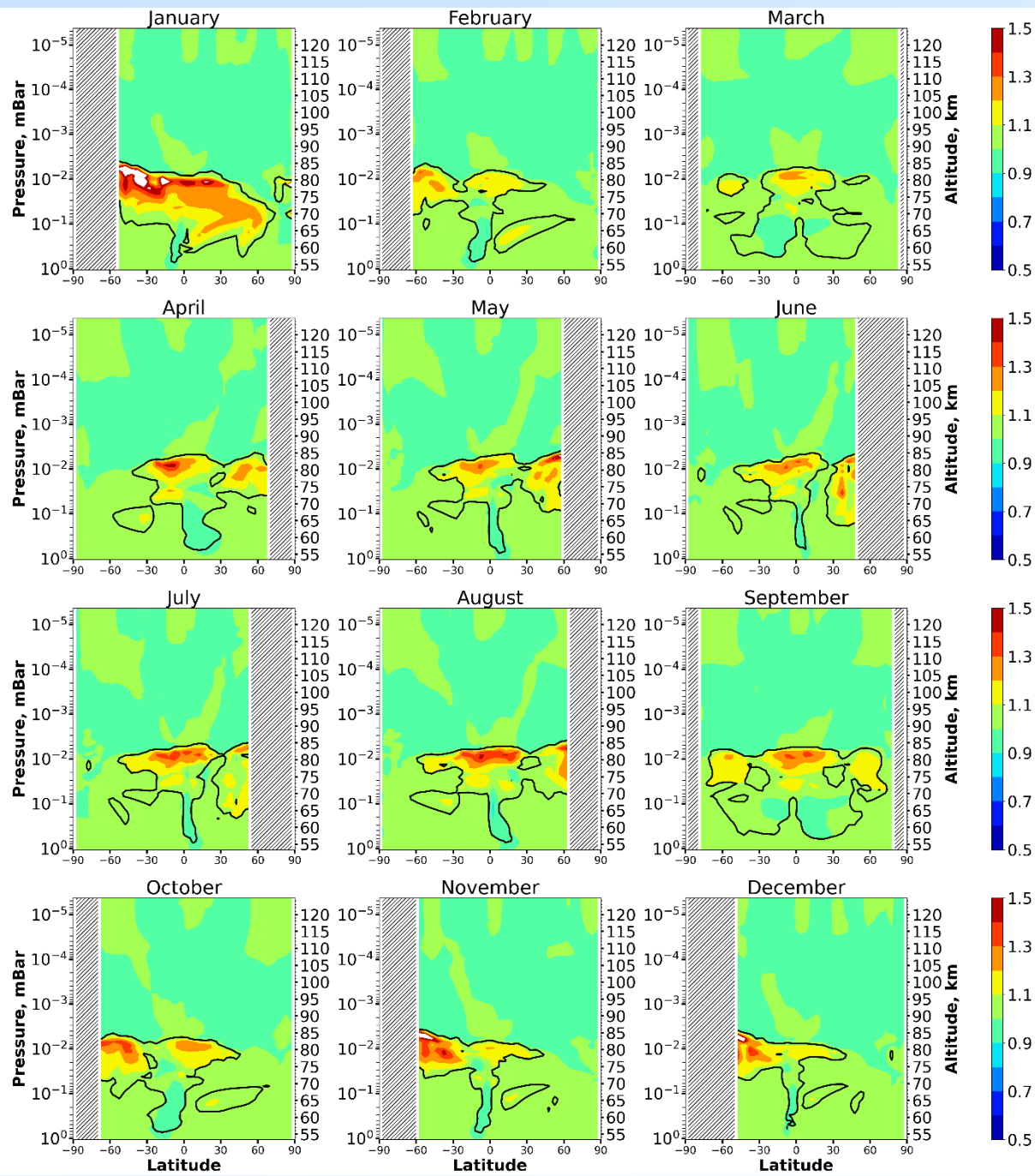


**Пространственно-временные
карты химического
равновесия HO_2**

**Черными линиями указаны
кривая равновесия**

$$|\langle HO_2/HO_2^{eq} \rangle - 1| = 0.1$$

$$\langle OH/OH^{eq} \rangle$$



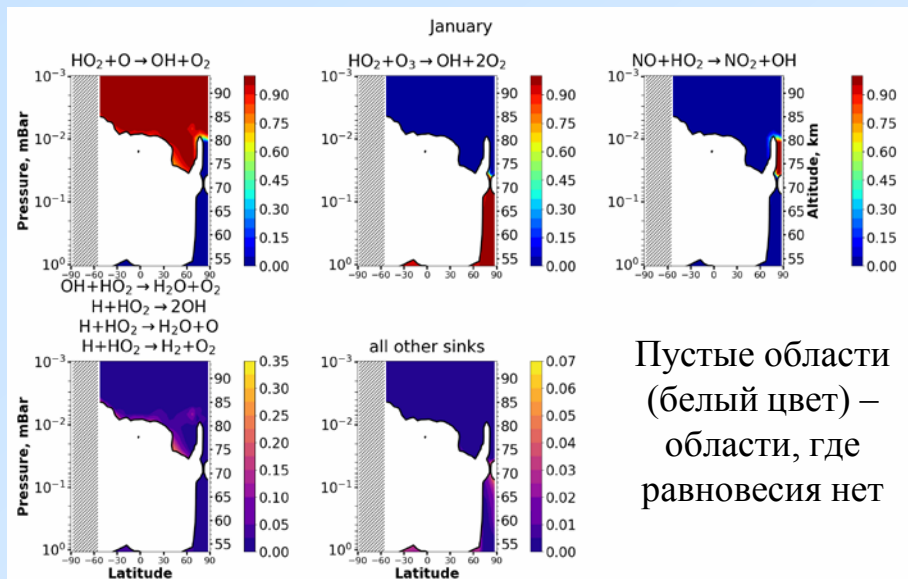
**Пространственно-временные
карты химического
равновесия OH**

**Черными линиями указаны
кривая равновесия**

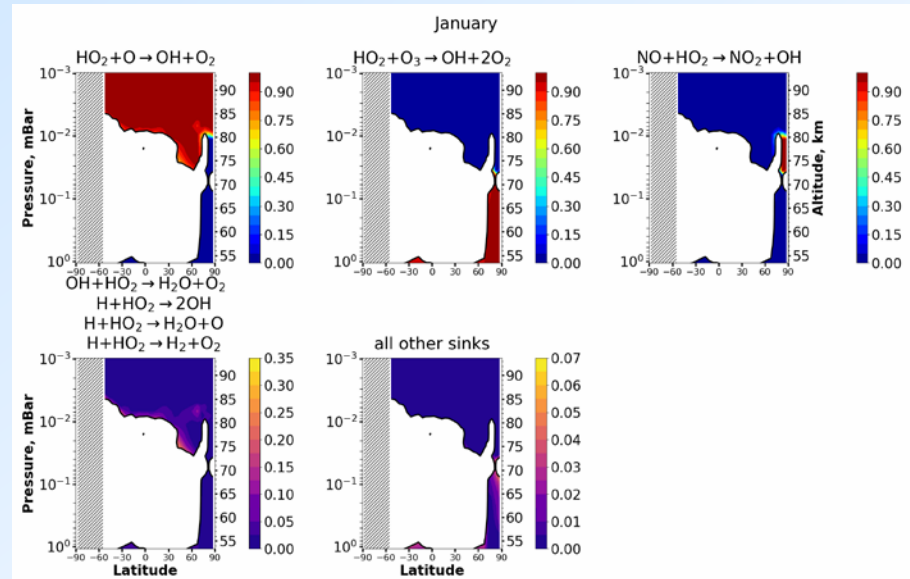
$$|\langle OH/OH^{eq} \rangle - 1| = 0.1$$

Относительный вклад источников и стоков HO_2 в областях равновесия

СТОКИ

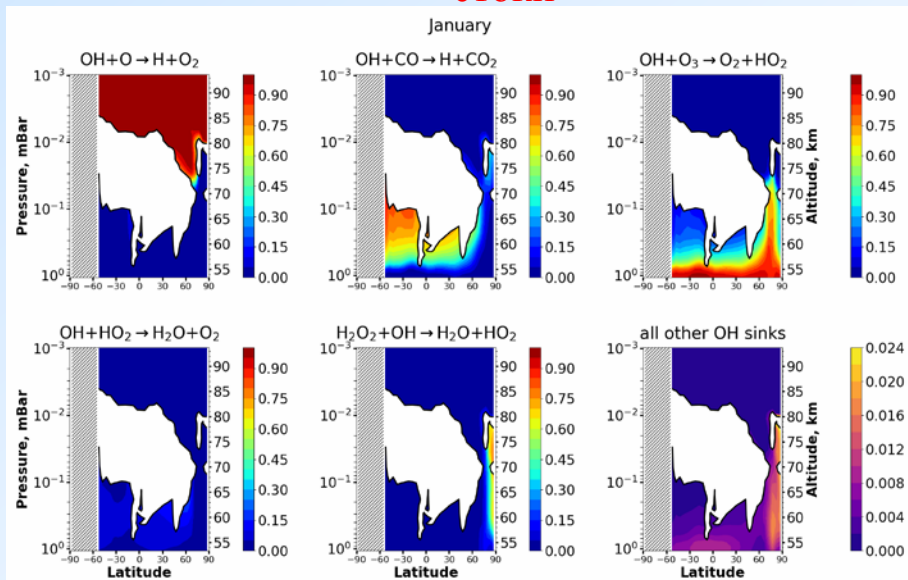


ИСТОЧНИКИ

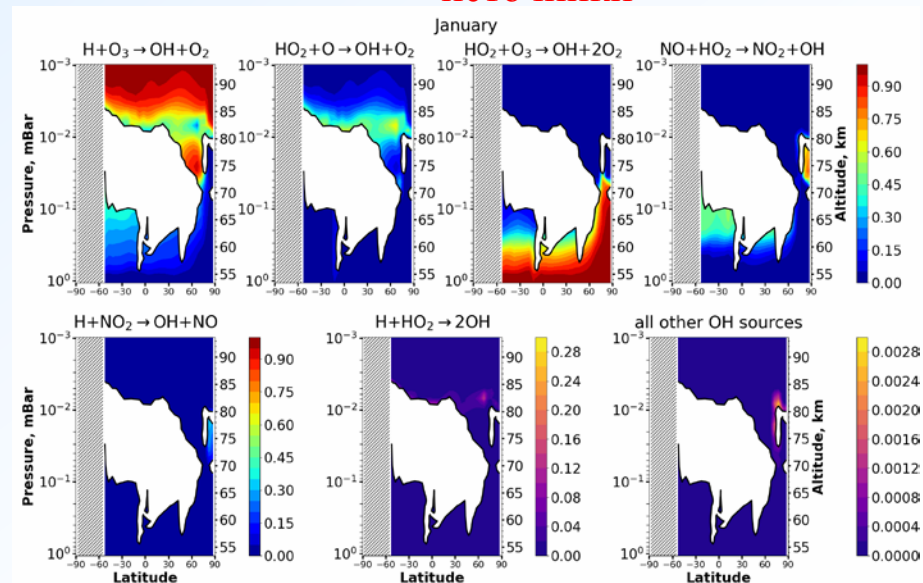


Относительный вклад источников и стоков OH в областях равновесия

СТОКИ



ИСТОЧНИКИ



Равновесные концентрации OH и HO_2

определяются реакциями компонент семейств $\text{HO}_x - \text{O}_x$ между собой и с H_2O_2 , N , NO , NO_2 и CO

Основные источники HO_2 : $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$, $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$

Основные стоки HO_2 : $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$, $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$, $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$, $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$, $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$, $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

$$\text{HO}_2^{eq} = \frac{k_{20} \cdot \text{H} \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 + k_{22} \cdot \text{OH} \cdot \text{O}_3 + k_{29} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH}}{k_{18} \cdot \text{O} + k_{23} \cdot \text{O}_3 + k_{28} \cdot \text{OH} + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot \text{H} + k_{50} \cdot \text{NO}}$$

Основные источники OH : $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$, $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$, $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$, $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$, $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

Основные стоки OH : $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$, $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$, $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$, $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

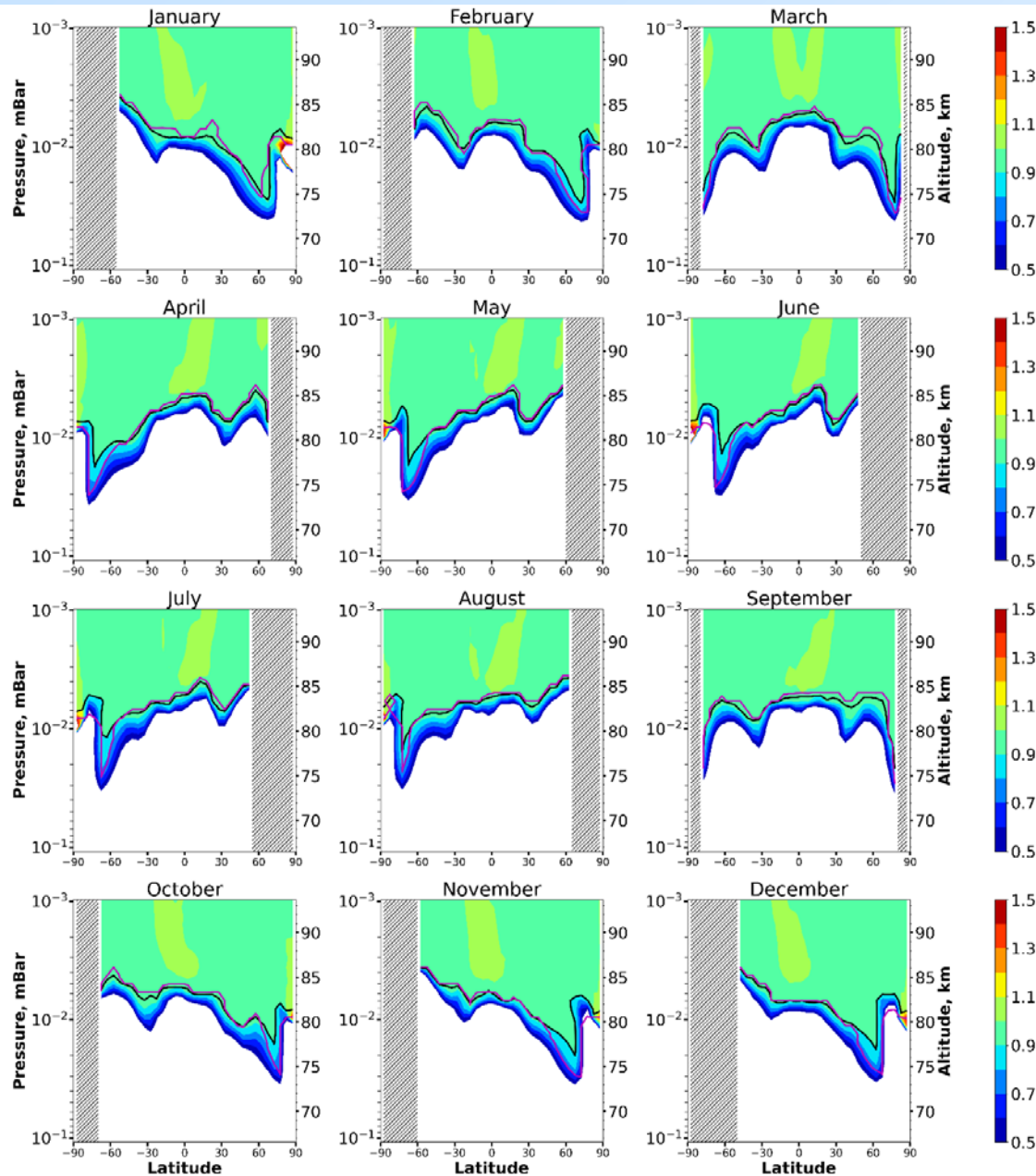
$$\text{OH}^{eq} = \frac{k_{21} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_3 + k_{18} \cdot \text{O} \cdot \text{HO}_2 + k_{23} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{O}_3 + 2 \cdot k_{14} \cdot \text{H} \cdot \text{HO}_2 + k_{24} \cdot \text{H} \cdot \text{N}_2 + k_{50} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{NO} + k_{51} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{H}}{k_{17} \cdot \text{O} + k_{22} \cdot \text{O}_3 + k_{28} \cdot \text{HO}_2 + k_{29} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 + k_{32} \cdot \text{CO}}$$

**Укороченные равновесные концентрации OH и HO_2
на высотах верхней мезосферы – нижней термосферы (выше ~ 72-75 км)**

$$\text{HO}_2^{eq}_{sh} = \frac{k_{20} \cdot \text{H} \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2}{k_{18} \cdot \text{O} + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot \text{H}}$$

$$\text{OH}^{eq}_{sh} = \frac{k_{21} \cdot \text{H} \cdot \text{O}_3 + k_{18} \cdot \text{O} \cdot \text{HO}_2 + 2 \cdot k_{14} \cdot \text{H} \cdot \text{HO}_2}{k_{17} \cdot \text{O}}$$

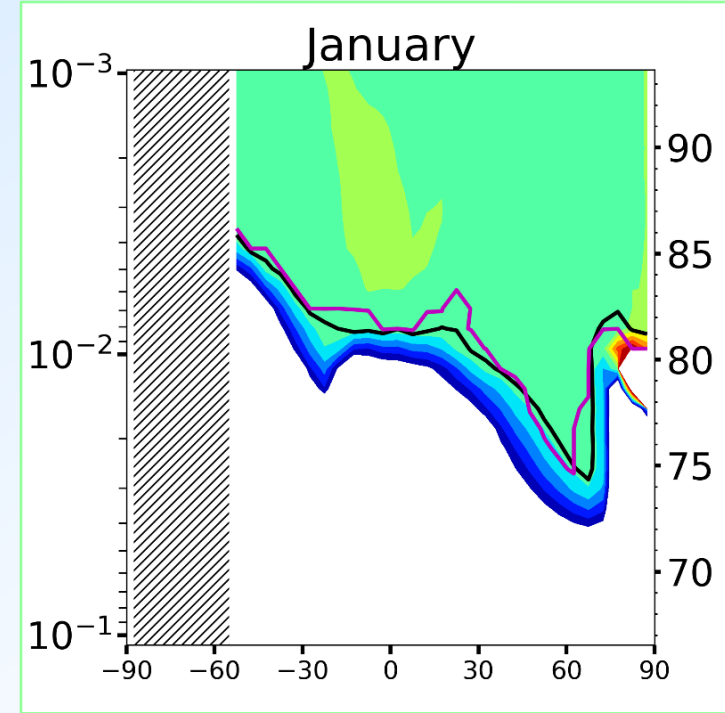
$\langle OH/OH_{sh}^{eq} \rangle$



Пространственно-временные карты укороченного химического равновесия OH

Черными линиями указаны кривая равновесия.

Красными линиями показан уровень $\langle Crit_{OH} \rangle = 0.1$.



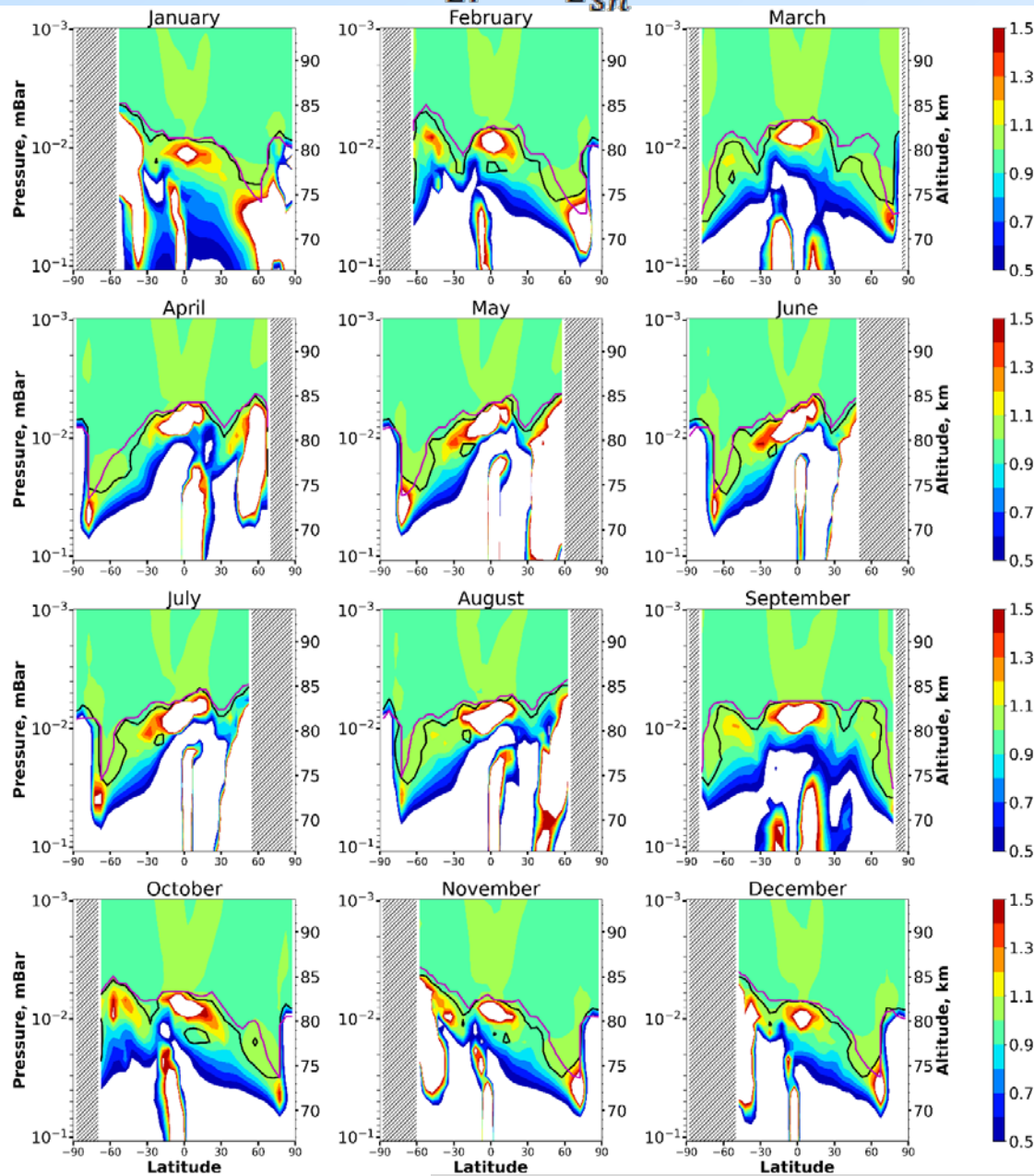
Критерий равновесия ночного OH

$$\frac{\tau_{OH}}{\tau_{OH_{sh}^{eq}}} \leq 0.1$$

$$\tau_{OH_{sh}^{eq}} = \frac{OH_{sh}^{eq}}{|dOH_{sh}^{eq}/dt|}$$

$$Crit_{OH} \approx \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}} \right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H} \right) \cdot \frac{H}{k_{17} \cdot O^2} \leq 0.1$$

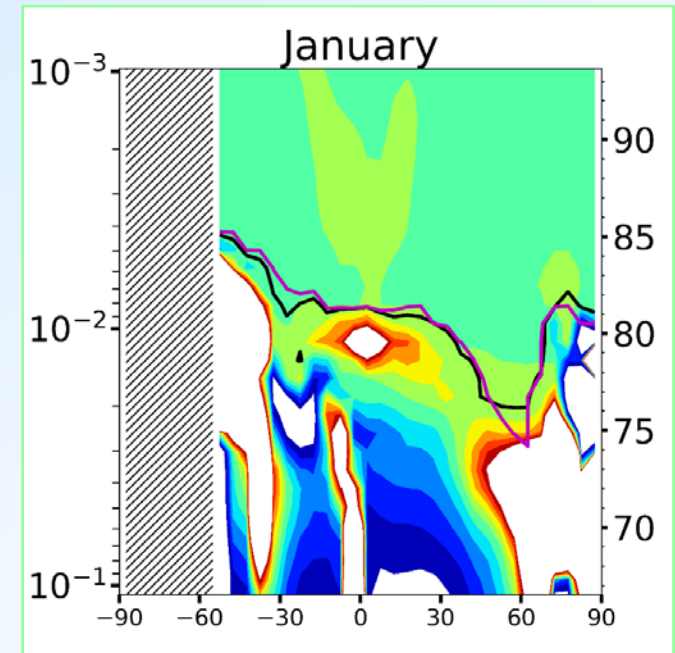
$$\langle HO_2/HO_2^{eq}_{sh} \rangle$$



Пространственно-временные карты укороченного химического равновесия HO_2

Черными линиями указаны кривая равновесия.

Красными линиями показан уровень $\langle Crit_{HO_2} \rangle = 0.1$.



Критерий равновесия ночного HO_2

$$\frac{\tau_{HO_2}}{\tau_{HO_2^{eq}_{sh}}} \leq 0.1$$

$$\tau_{HO_2^{eq}_{sh}} = \frac{HO_2^{eq}_{sh}}{|dHO_2^{eq}_{sh}/dt|}$$

$$Crit_{HO_2} \approx \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}} \right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H} \right) \cdot \frac{H}{k_{18} \cdot O^2} \leq 0.1$$

Метод восстановления всех ключевых НОх-Ох компонент в области мезопаузы по данным SABER:

решение системы 13-ти уравнений позволяет определять О, Н, НО₂ и ОН(0-9)

$$OH(v = 1 - 9) = \frac{k_{12} \cdot H \cdot O_3 \cdot M \cdot f(v) + \sum_{v' > v} (a_1(v', v) + a_2(v', v) \cdot O_2 + a_3(v', v) \cdot N_2 + (a_4(v', v) + a_5(v', v)) \cdot O) \cdot OH(v')}{a_6(v) \cdot O + \sum_{v > v'} (a_1(v, v') + a_2(v, v') \cdot O_2 + a_3(v, v') \cdot N_2 + (a_4(v, v') + a_5(v, v')) \cdot O)}$$

$$OH(0) = \frac{\sum_{v' > 0} (a_1(v', 0) + a_2(v', 0) \cdot O_2 + a_3(v', 0) \cdot N_2 + (a_4(v', 0) + a_5(v', 0)) \cdot O) \cdot OH(v') + k_{18} \cdot O \cdot HO_2 + 2 \cdot k_{14} \cdot H \cdot HO_2}{k_{17} \cdot O}$$

$$HO_2 = \frac{k_{20} \cdot H \cdot M \cdot O_2}{k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H}$$

$$VER_{2\mu m} = a_1(9, 7) \cdot OH(9) + a_1(8, 9) \cdot OH(8)$$

$$VER_{1.6\mu m} = a_1(5, 3) \cdot OH(5) + a_1(4, 2) \cdot OH(4)$$

Далее нужно проверить выполнение критериев равновесия ОН и НО₂

$$Crit_{HO_2} \approx \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}} \right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H} \right) \cdot \frac{H}{k_{18} \cdot O^2} \leq 0.1$$

$$Crit_{OH} \approx \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}} \right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H} \right) \cdot \frac{H}{k_{17} \cdot O^2} \leq 0.1$$

$$HO_{2sh}^{eq} = \frac{k_{20} \cdot H \cdot M \cdot O_2}{k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H}$$

$$Crit_{HO_2} = \frac{\tau_{HO_2}}{\tau_{HO_{2sh}^{eq}}} \leq 0.1 \quad \tau_{HO_2} = \frac{1}{k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H} \quad \tau_{HO_{2sh}^{eq}} = \frac{HO_{2sh}^{eq}}{|dHO_{2sh}^{eq}/dt|}$$

$$\frac{dHO_{2sh}^{eq}}{dt} = \frac{k_{18} \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{H}{O}\right) \cdot O^2}{(k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H)^2} = - \frac{k_{18} \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{O}{H}\right) \cdot H^2}{(k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H)^2}$$

Kulikov et. al., Adv. Space Res., 2023: $\frac{d}{dt}\left(\frac{O}{H}\right) = -2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}}\right) - k_{21} \cdot O_3 - k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H}$

$$\frac{dHO_{2sh}^{eq}}{dt} = \frac{k_{18} \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot H^2 \cdot \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}}\right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H}\right)}{(k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H)^2}$$

$$\tau_{HO_{2sh}^{eq}} = \frac{(k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H)}{k_{18} \cdot H \cdot \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}}\right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H}\right)}$$

$$Crit_{HO_2} = \frac{\tau_{HO_2}}{\tau_{HO_{2sh}^{eq}}} = \frac{k_{18} \cdot H \cdot \left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}}\right) + k_{21} \cdot O_3 + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot \frac{O}{H}\right)}{(k_{18} \cdot O + (k_{14} + k_{15} + k_{16}) \cdot H)^2} \leq 0.1$$

$$Crit_{OH} = \frac{\tau_{OH}}{\tau_{\tau_{OH}^{eq}_{sh}}}$$

$$= \frac{\left(\left(2 \cdot k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_{15} + k_{16}}{k_{18}} \right) + k_{21} \cdot O_3 \cdot \frac{H}{O} + k_{12} \cdot M \cdot O_2 \right) \cdot \left(k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot (k_{14} - k_{15} - k_{16}) \cdot H}{k_{18} \cdot O} \right) + k_{21} \cdot O_3 \right) + k_{21} \cdot (k_{12} \cdot M \cdot O_2 \cdot O - k_{21} \cdot H \cdot O_3) \right)}{k_{17} \cdot O \cdot (k_{20} \cdot M \cdot O_2 \cdot (1 + \frac{(k_{14} - k_{15} - k_{16}) \cdot H}{k_{18} \cdot O}) + k_{21} \cdot O_3)}$$

$$\leq 0.1$$

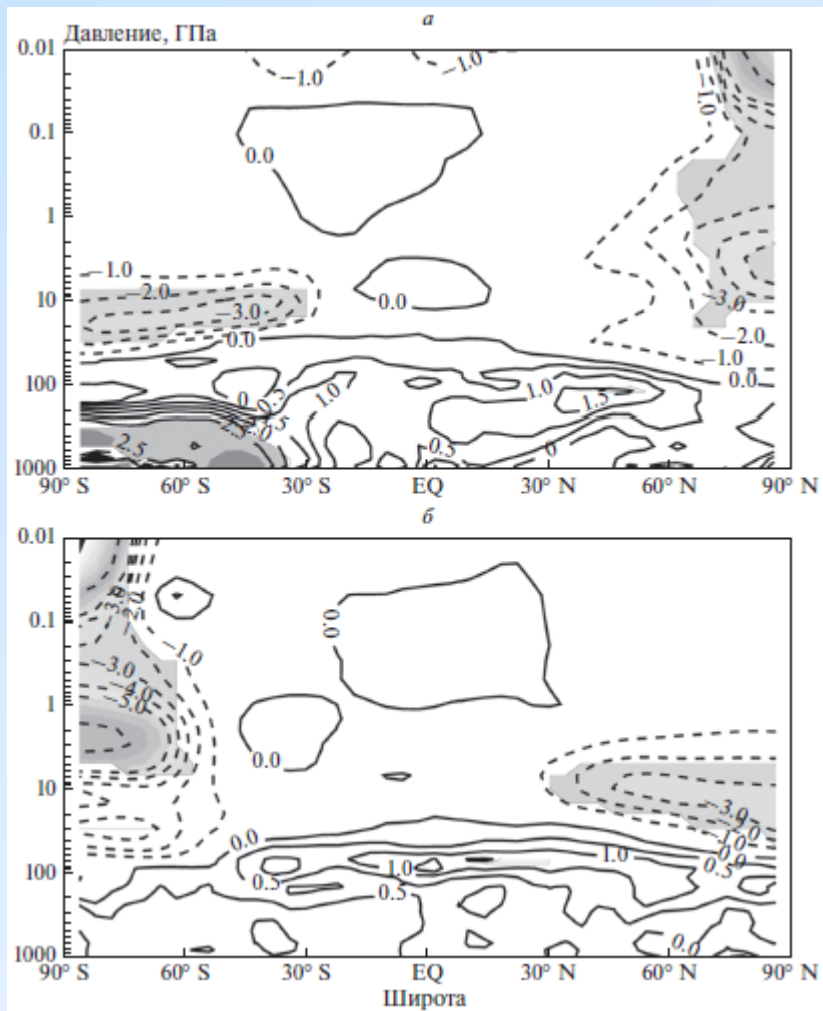


Рис. 3. Рассчитанные изменения концентрации озона (в %), вызванные влиянием ГКЛ, СПС и авроральных электронов для периодов декабрь–январь–февраль (а) и июнь–июль–август (б). Результаты усреднены за все годы с 1960 по 2005. Положительные значения показаны сплошными линиями, отрицательные – штриховыми. Затенение показывает области, где значимость изменений превышает 90%.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2018, том 37, № 8, с. 73–78

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 535.71

ВЛИЯНИЕ ВЫСЫПАЮЩИХСЯ ЭНЕРГИЧНЫХ ЧАСТИЦ НА ОЗОНОВЫЙ СЛОЙ И КЛИМАТ*

© 2018 г. Е. В. Розанов

RESEARCH ARTICLE

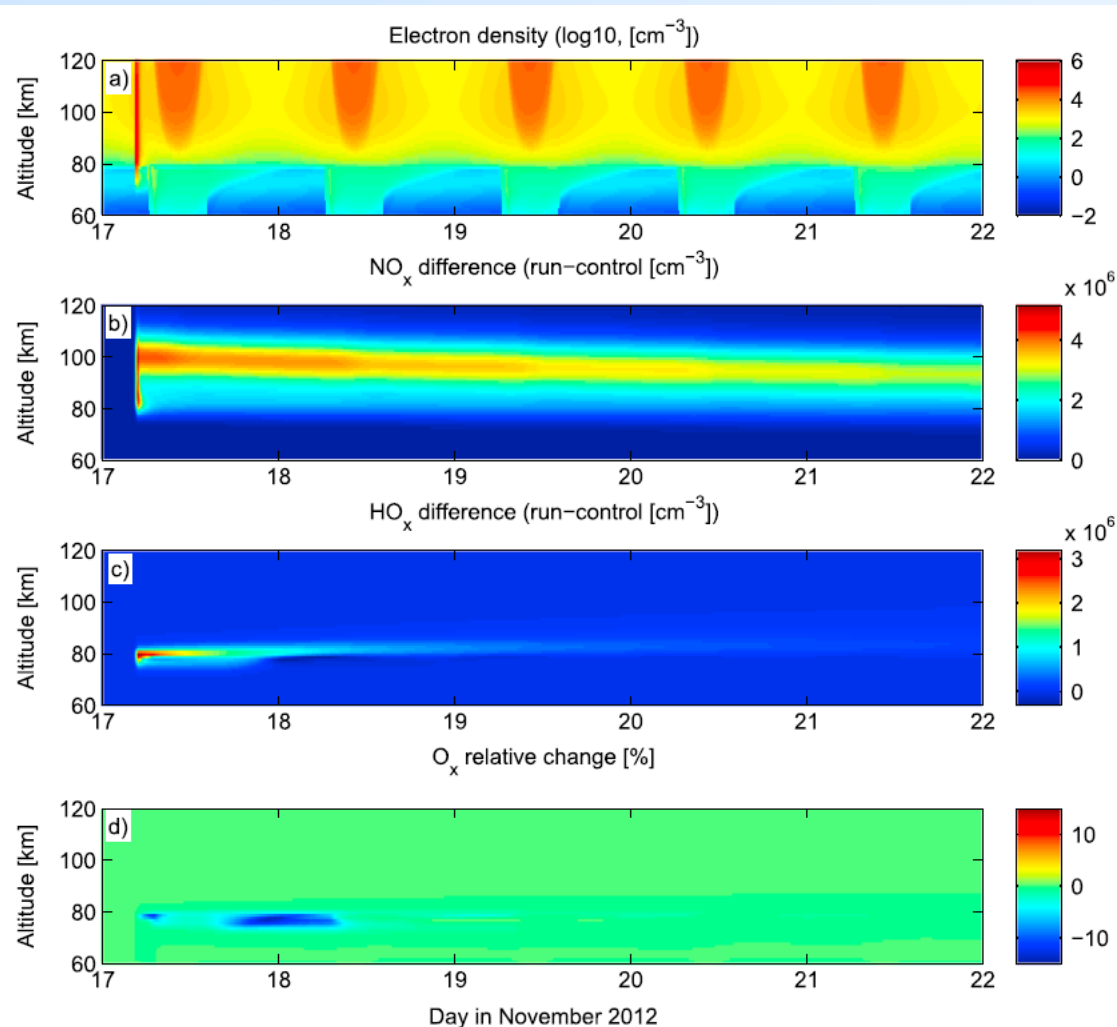
10.1002/2016JD025015

Mesospheric ozone destruction by high-energy electron precipitation associated with pulsating aurora

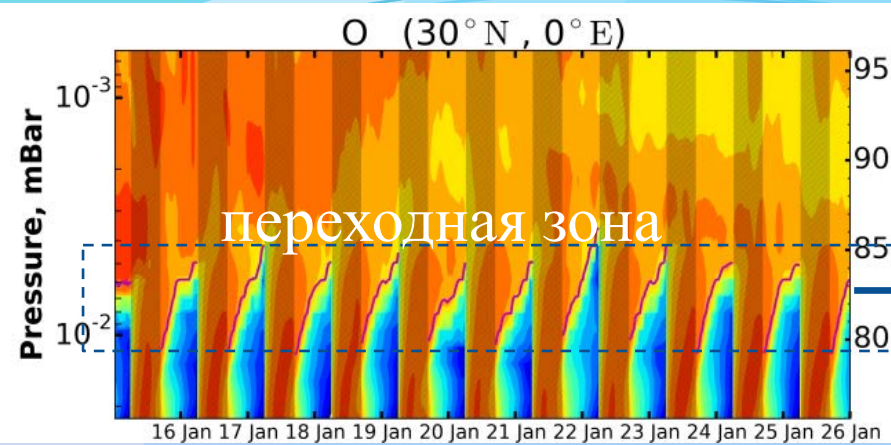
Special Section:

Energetic Electron Loss and its
Impacts on the Atmosphere

Esa Turunen^{1,2}, Antti Kero¹, Pekka T. Verronen³, Yoshizumi Miyoshi²,
Shin-Ichiro Oyama³, and Shinji Saito³

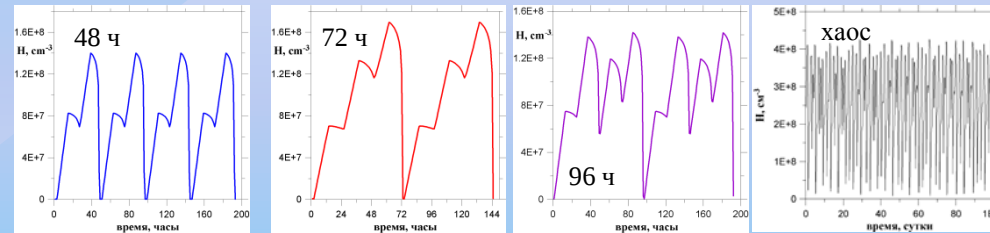
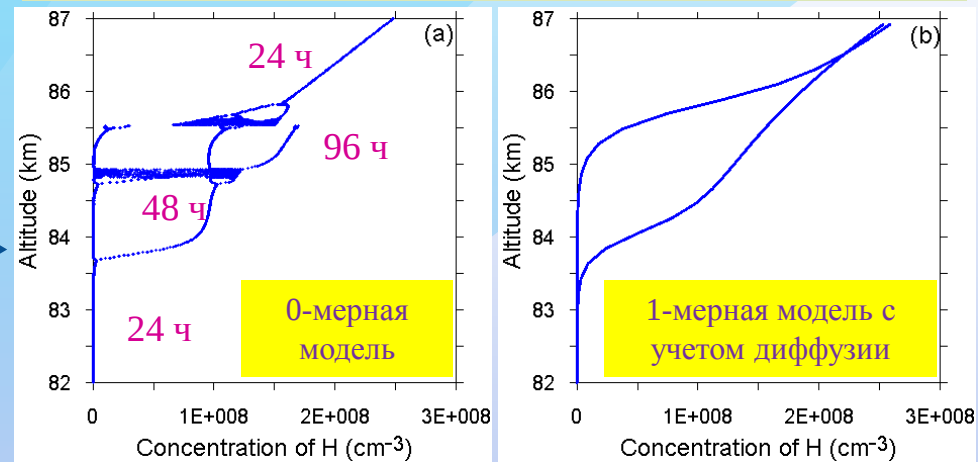


Нелинейный отклик фотохимии мезопаузы на суточные вариации солнечной освещенности

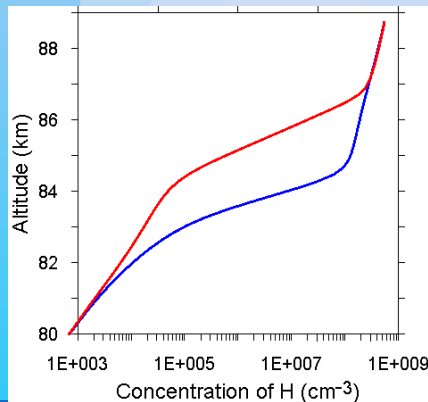


Fichtelmann and Sonnemann AnnGeo 1992; Sonnemann and Fichtelmann JGR 1997; Feigin et al. JGR 1998; Scott et al. Chem. Engin. Sci. 2000; Konovalov and Feigin NPG 2000; Фейгин ФАО 2002; Sonnemann et al JGR 1999; Sonnemann and Feigin Phys. Rev. 1999; Куликов Радиофизика 2004; Kulikov and Feigin ASR 2005; Куликов и Гаштури Радиофизика 2006; Kulikov JGR 2007; Hadac et al. PCCP 2011; Kulikov et al. NPG 2012; Kulikov et al. JGR 2020

Бифуркационные диаграммы, демонстрирующие режимы поведения мезосферной фотохимии в зависимости от высоты



Экспериментальная регистрация двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы



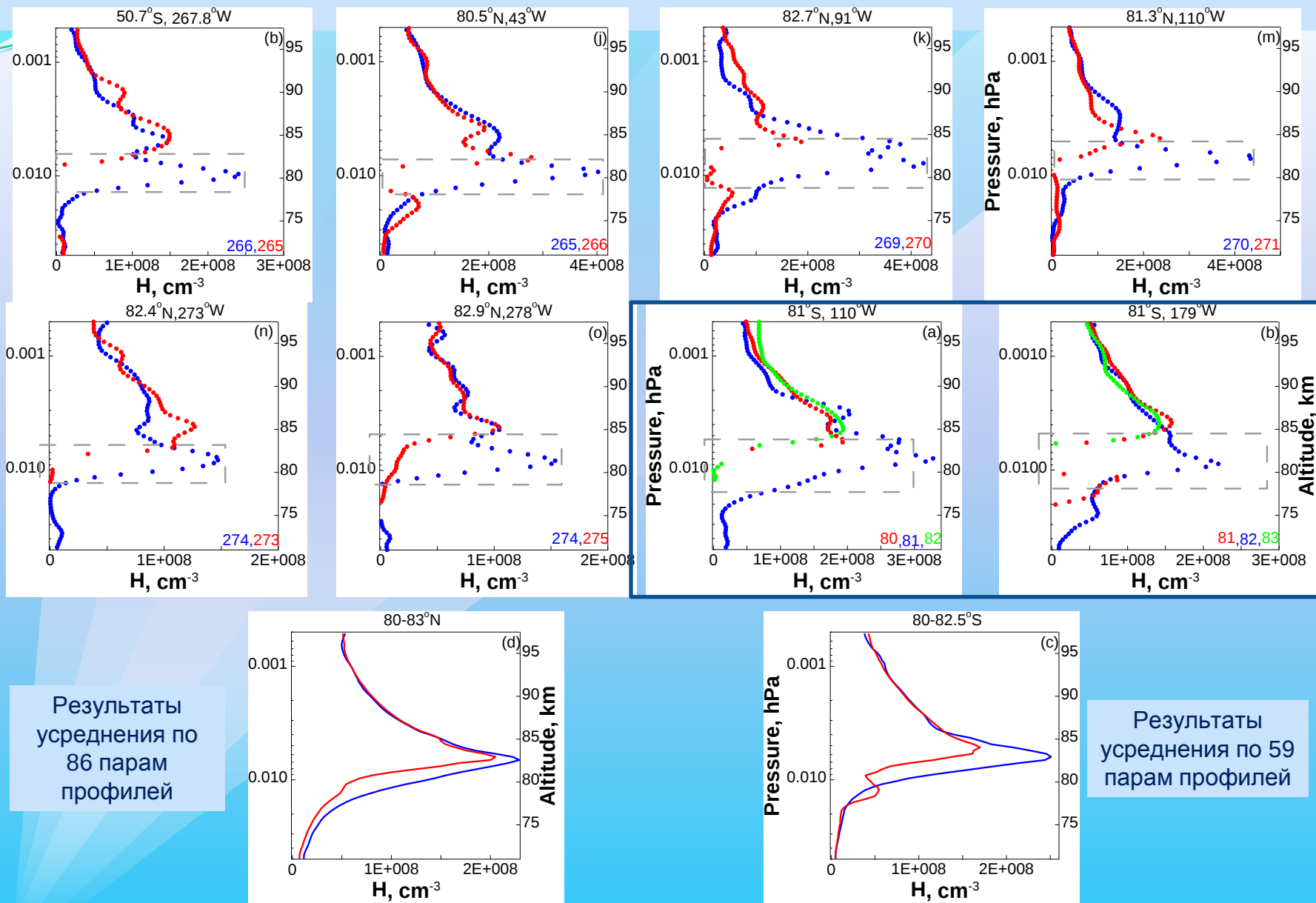
Индикаторы присутствия 2-суточных осцилляций в данных N и O:

- 2 профиля N, измеренных в конце ночи примерно в одной и той же географической точке (с горизонтальным отклонением между профилями < 100 км), но с интервалом 1 сутки
- В определенной области высот (> 1 км) у 1 профиля $N > 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ (высокий N) у 2 профиля $N \ll 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ (низкий N). Профили образуют структуру типа «петли гистерезиса»!
- У профиля с высоким N должны выполняться следующие соотношения: $\tau_{\text{HO}_x} \geq 0.8 \cdot T_{\text{night}}, \tau_{\text{O}} < 0.3 \cdot T_{\text{night}}$

Рассмотрена годовая (за 2003 г) база данных SABER/TIMED:

~320 тысяч ансамблей профилей N, O, O₃, T, VER_2mkm, M и O₂ в широких диапазонах высот (80-105 км), широт (82°S, 82°N) и локального времени.

Первое экспериментальное подтверждение возможности двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы Kulikov et al. (Geophys. Res. Lett., 2021)

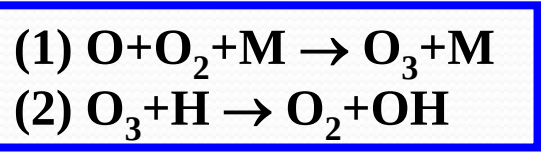


Результаты
усреднения по
86 парам
профилей

Результаты
усреднения по 59
парам профилей

Критерий применимости условия химического равновесия ночного озона

Локальная эволюция ночной концентрации озона на высотах МНТ в предположении вторичности транспортных процессов этой компоненты описывается следующим уравнением:



$$\frac{dO_3}{dt} = \frac{1}{\tau_{O_3}}(O_3 - O_{3eq}(t))$$

время жизни озона:

$$\tau_{O_3} = \frac{1}{k_2 \cdot H}$$

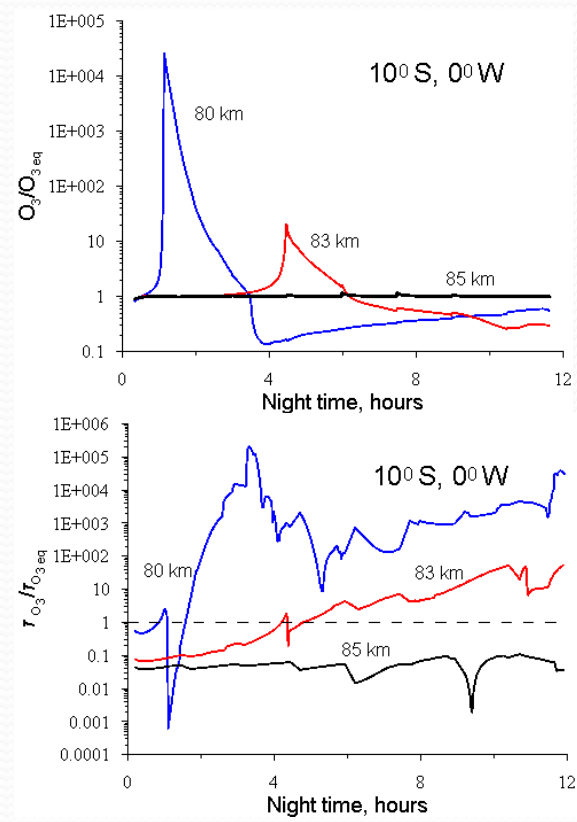
равновесная концентрация:

$$O_{3eq} = \frac{k_1 \cdot M \cdot O_2}{k_2} \frac{O}{H}$$

время эволюции O_{3eq} :

$$\tau_{O_{3eq}} = \frac{O_{3eq}}{\left| dO_{3eq} / dt \right|} = \frac{k_2 \cdot O_{3eq}}{k_1 \cdot O_2 \cdot M} \frac{d}{dt} \left(\frac{O}{H} \right)$$

Примеры локальной эволюции



Условие равновесия : $\tau_{O_3} \ll \tau_{O_{3eq}}$

Укороченные уравнения химкинетики Ох-НОх:

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha \cdot H - \mu \cdot O \\ \frac{dH}{dt} = -\sigma \cdot \frac{H^2}{O} - \beta \cdot \frac{H^2}{O^2} \end{cases}$$

(3) $O+HO_2 \rightarrow O_2+OH$
(4) $O_2+H+M \rightarrow HO_2+M$
(5) $H+HO_2 \rightarrow O_2+H_2$
(6) $H+HO_2 \rightarrow O+H_2O$

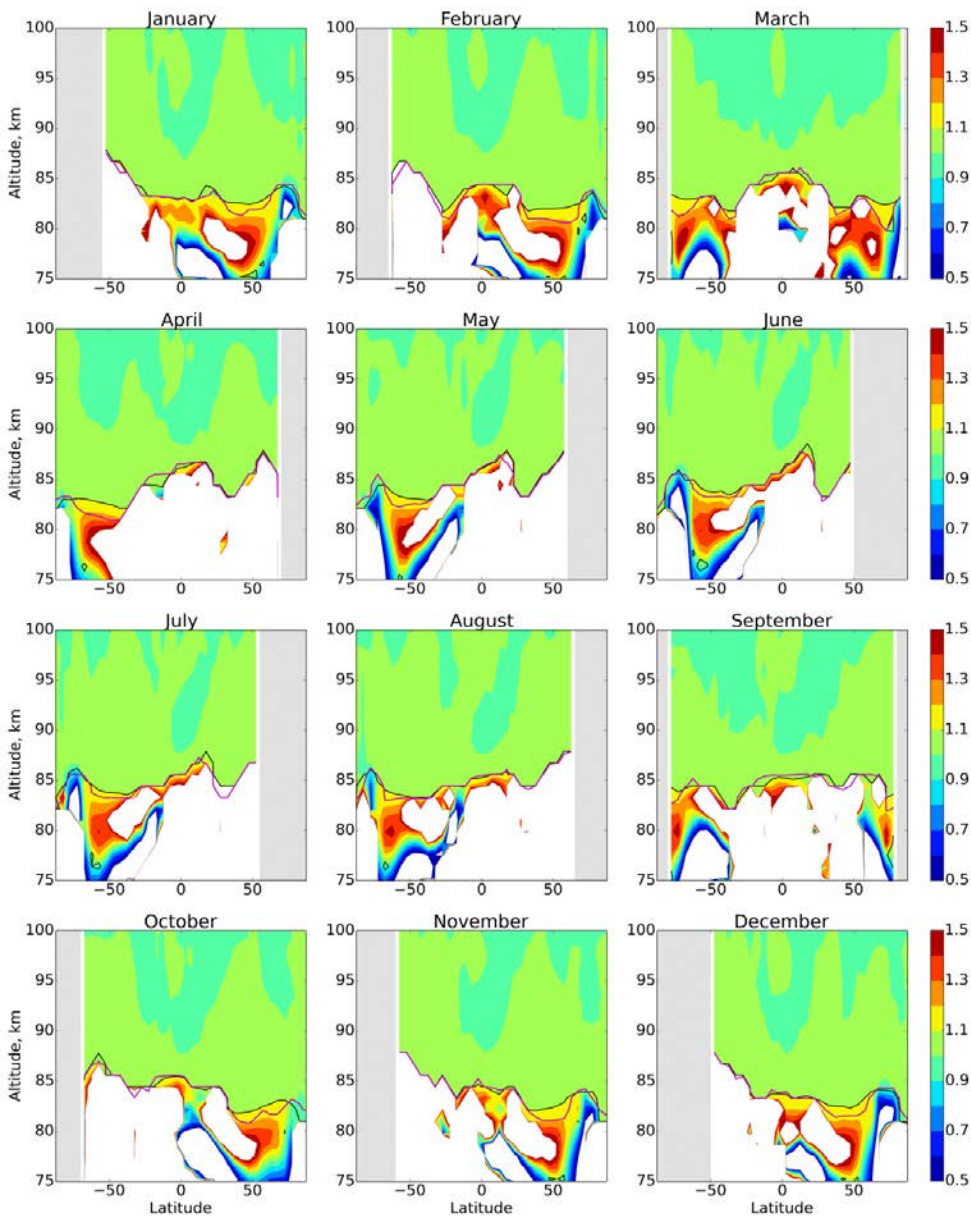
Критерий равновесия озона:

$$Cr = \frac{\tau_{O_3}}{\tau_{O_{3eq}}} = 2 \frac{k_4 \cdot k_1 \cdot M^2 \cdot O_2^2}{k_2} \left(1 - \frac{k_5 + k_6}{k_3} \right) \cdot \frac{1}{k_2 \cdot H \cdot O_3} \ll 1$$

Пороговое значение Cr было найдено из результатов численного моделирования

Линии уровня $Cr=0.1$ хорошо (как качественно, так и количественно) соответствуют нижней границе области равновесия озона

Черными линиями указаны кривая равновесия. Красными линиями показан уровень $\langle Cr \rangle = 0.1$.

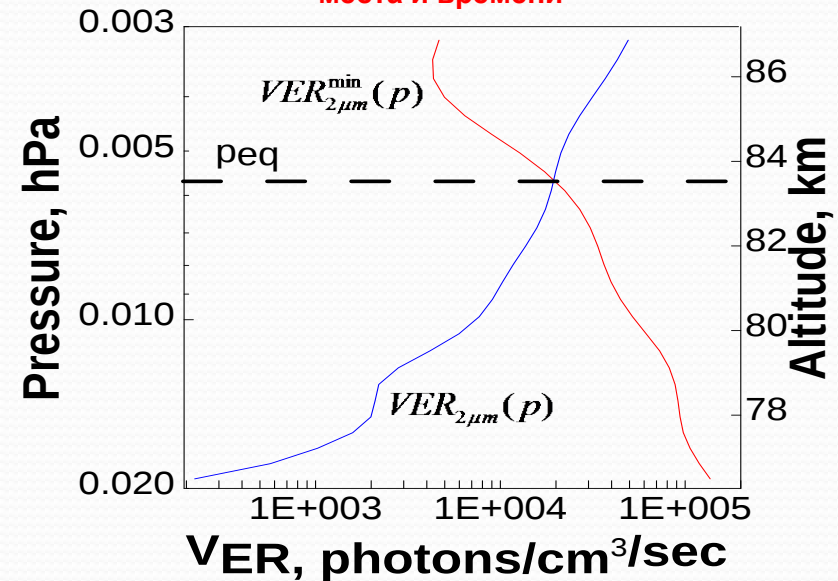


Критерий может быть выражен через измеряемые (SABER) характеристики МНТ:

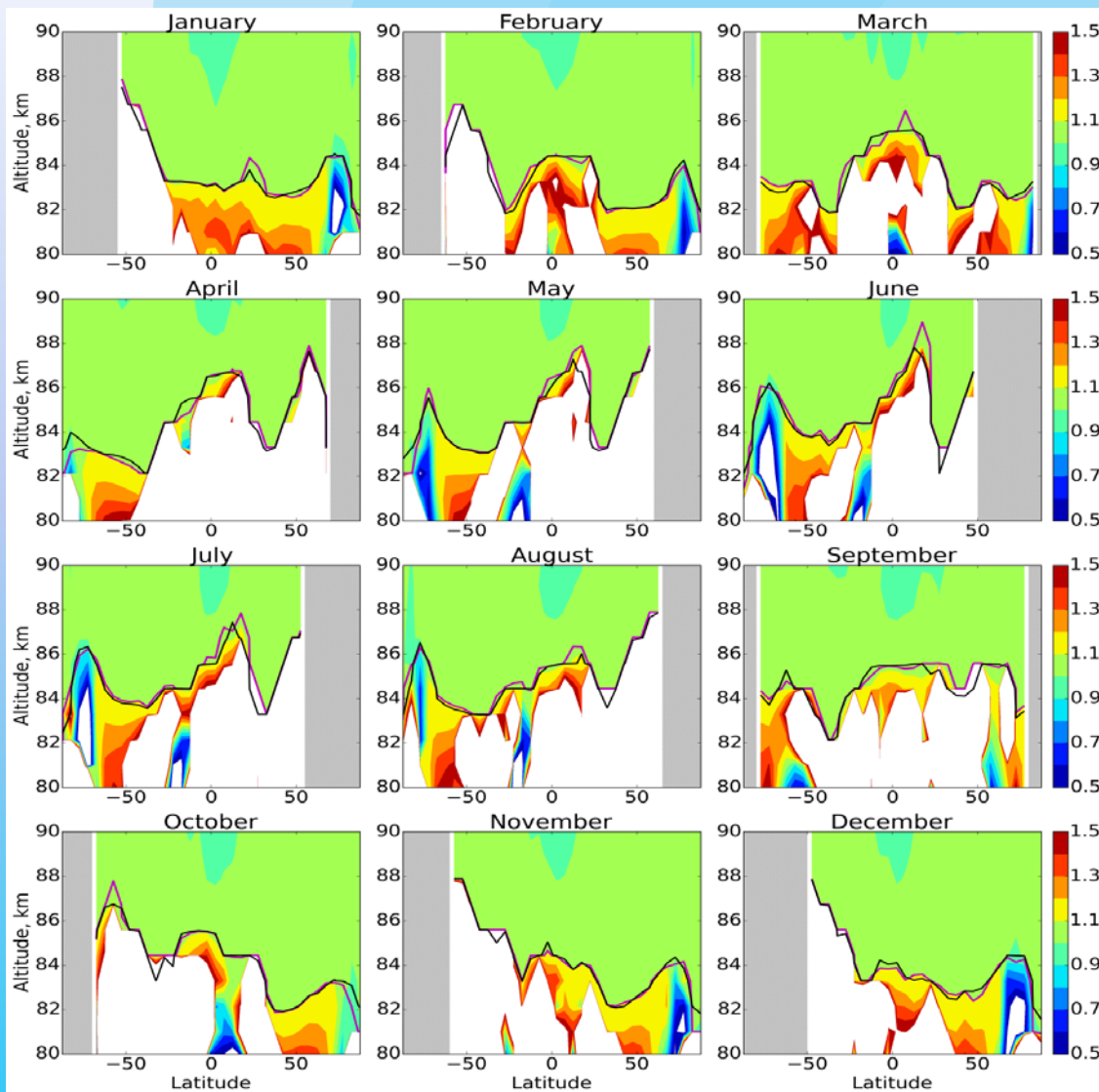
$$VER_{2\mu m} \geq VER_{2\mu m}^{\min}(T, M) = 20 \cdot \frac{k_1 \cdot k_4}{k_2} M^2 \cdot O_2^2 \left(1 - \frac{k_5 + k_6}{k_3} \right) \cdot A(T, M, O = 0)$$

Пример вертикальных профилей:
28 июля 2004, (32.02°N, 306.04°W)

p_{eq} – нижняя граница равновесия ночного озона для данного места и времени



$$K_{O_3} = 2 \frac{k_1 \cdot M \cdot O_2}{k_2} \left(k_4 \cdot M \cdot O_2 \cdot \left(1 - \frac{k_5 + k_6}{k_3} \right) + k_2 \cdot O_3 \right) \cdot \frac{1}{k_2 \cdot H \cdot O_3} \ll 1$$



Усредненные по долготе и времени (за месяц) ночные распределения O_3/O_{3eq} по результатам расчета 3D модели с динамикой COMMA-IAP. Розовыми линиями указаны кривая равновесия озона, выше которой $O_3(t) \cong O_3^{eq}(t)$ с точностью не хуже 10%. Черными линиями показана линия уровня критерия $K_{O_3} = 0.1$.