

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО
РАВНОВЕСИЯ СЕМЕЙСТВА НЕЧЁТНОГО
КИСЛОРОДА НА ВЫСОТАХ МЕЗОСФЕРЫ

Актуальность данного направления

- Малые примеси и физико-химические процессы с их участием – один из ключевых факторов, определяющий фундаментальные свойства структуры и динамики данной области атмосферы.
- В средней атмосфере сложно проводить прямые измерения, поэтому условия фотохимического равновесия хороший инструмент для извлечения информации о неизмеряемых характеристиках.
- Условие фотохимического равновесия O_x – дополнительное алгебраическое соотношение, которые можно использовать совместно с другими, что значительно расширяет возможности восстановления.

Актуальность данного направления

- Использование условий фотохимического равновесия бесконтрольно приводит к неконтролируемым ошибкам в восстановлении неизмеряемых компонент.

Цель работы

- До этого было проведено исследование выполнимости условий дневного фотохимического равновесия концентраций семейства $O_x = O + O_3$ на высотах 50 – 80 км. [Chubarov et al., 2021]
- Целью данной работы являлась проверка этих результатов с помощью реалистичной трёхмерной химико-транспортной модели.

Мезосферная фотохимическая система и её нуль-мерная модель

Для получения критериев рассматривалась мезосферная фотохимическая система (МФХС) которая включает в себя 20 реакций приведённых в таблице, а также 6 динамических переменных.

i	Уравнение	k	\hat{i}
1	$O + OH + M \rightarrow HO_2 + M$	k_1	$k_1 \cdot O \cdot OH \cdot M$
2	$H + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2$	k_2	$k_2 \cdot H \cdot HO_2$
3	$OH + HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O$	k_3	$k_3 \cdot OH \cdot HO_2$
4	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	k_4	$k_4 \cdot O \cdot OH$
5	$O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	k_5	$k_5 \cdot O \cdot HO_2$
6	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	k_6	$k_6 \cdot H \cdot O_2 \cdot M$
7	$H_2O \xrightarrow{h\nu} H + OH$	k_7	$k_7 \cdot H_2O$
8	$O_2 \xrightarrow{h\nu} 2O$	k_8	$k_8 \cdot O_2$
9	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	k_9	$k_9 \cdot O \cdot O_2 \cdot M$
10	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	k_{10}	$k_{10} \cdot O \cdot O_3$

i	Уравнение	k	\hat{i}
11	$2O + M \rightarrow O_2 + M$	k_{11}	$k_{11} \cdot O^2 \cdot M$
12	$O_3 + H \rightarrow O_2 + OH$	k_{12}	$k_{12} \cdot O_3 \cdot H$
13	$O_3 + OH \rightarrow O_2 + HO_2$	k_{13}	$k_{13} \cdot O_3 \cdot OH$
14	$H + HO_2 \rightarrow 2OH$	k_{14}	$k_{14} \cdot H \cdot HO_2$
15	$2OH \rightarrow O + H_2O$	k_{15}	$k_{15} \cdot OH^2$
16	$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O(^1D)$	k_{16}	$k_{16} \cdot O_3$
17	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	k_{17}	$k_{17} \cdot OH \cdot H \cdot M$
18	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	k_{18}	$k_{18} \cdot H \cdot HO_2$
19	$O(^1D) + M \rightarrow O + M$	k_{19}	$k_{19} \cdot O(^1D) \cdot M$
20	$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$	k_{20}	$k_{20} \cdot H_2O \cdot O(^1D)$

Список реакций МФХС. Первая колонка – номер реакции, вторая – уравнение реакции, третья – константа реакции, четвёртая – вклад той или иной реакции в уравнения химической кинетики.

Динамические переменные: O , $O(^1D)$, O_3 , H , OH , HO_2 .

Мезосферная фотохимическая система и её нуль-мерная модель

В рамках МФХС записаны уравнения баланса на соответствующие динамические переменные

$$\frac{dO}{dt} = 2 \cdot k_8 \cdot O_2 + k_{15} \cdot OH^2 + k_{16} \cdot O_3 + k_{18} \cdot H \cdot HO_2 - k_1 \cdot O \cdot OH \cdot M -$$

$$- k_4 \cdot O \cdot OH - k_5 \cdot O \cdot HO_2 - k_9 \cdot O \cdot O_2 \cdot M - k_{10} \cdot O \cdot O_3 -$$

$$- 2 \cdot k_{11} \cdot O^2 \cdot M;$$

$$\frac{dO_3}{dt} = k_9 \cdot O \cdot O_2 \cdot M - k_{10} \cdot O \cdot O_3 - k_{12} \cdot O_3 \cdot H - k_{13} \cdot O_3 \cdot OH - k_{16} \cdot O_3;$$

$$\frac{dH}{dt} = k_4 \cdot O \cdot OH + k_7 \cdot H_2O - k_2 \cdot H \cdot HO_2 - k_6 \cdot H \cdot O_2 \cdot M - k_{12} \cdot O_3 \cdot H -$$

$$- k_{14} \cdot H \cdot HO_2 - k_{17} \cdot OH \cdot H \cdot M - k_{18} \cdot H \cdot HO_2;$$

$$\frac{dOH}{dt} = k_5 \cdot O \cdot HO_2 + k_7 \cdot H_2O + k_{12} \cdot O_3 \cdot H + 2 \cdot k_{14} \cdot H \cdot HO_2 +$$

$$+ 2 \cdot k_{20} \cdot H_2O \cdot O(^1D) - k_1 \cdot O \cdot OH \cdot M - k_3 \cdot OH \cdot HO_2 - k_4 \cdot O \cdot OH -$$

$$- k_{13} \cdot O_3 \cdot OH - 2 \cdot k_{15} \cdot OH^2 - k_{17} \cdot OH \cdot H \cdot M;$$

$$\frac{dHO_2}{dt} = k_1 \cdot O \cdot OH \cdot M + k_6 \cdot H \cdot O_2 \cdot M + k_{13} \cdot O_3 \cdot OH - k_2 \cdot H \cdot HO_2 -$$

$$- k_3 \cdot OH \cdot HO_2 - k_5 \cdot O \cdot HO_2 - k_{14} \cdot H \cdot HO_2 - k_{18} \cdot H \cdot HO_2;$$

$$O(^1D) = \frac{k_{16} \cdot O_3}{k_{19} \cdot M};$$

Мезосферная фотохимическая система и её нуль-мерная модель

Из уравнений на предыдущем слайде получили соответствующее уравнение на семейство нечётного кислорода

$$\begin{aligned} \frac{dO_x}{dt} = & 2 \cdot k_8 \cdot O_2 + k_{15} \cdot OH^2 + k_{18} \cdot H \cdot HO_2 - k_1 \cdot O \cdot OH \cdot M - k_4 \cdot O \cdot OH - \\ & - k_5 \cdot O \cdot HO_2 - 2 \cdot k_{10} \cdot O \cdot O_3 - 2 \cdot k_{11} \cdot O^2 \cdot M - k_{12} \cdot O_3 \cdot H - \\ & - k_{13} \cdot O_3 \cdot OH; \end{aligned}$$

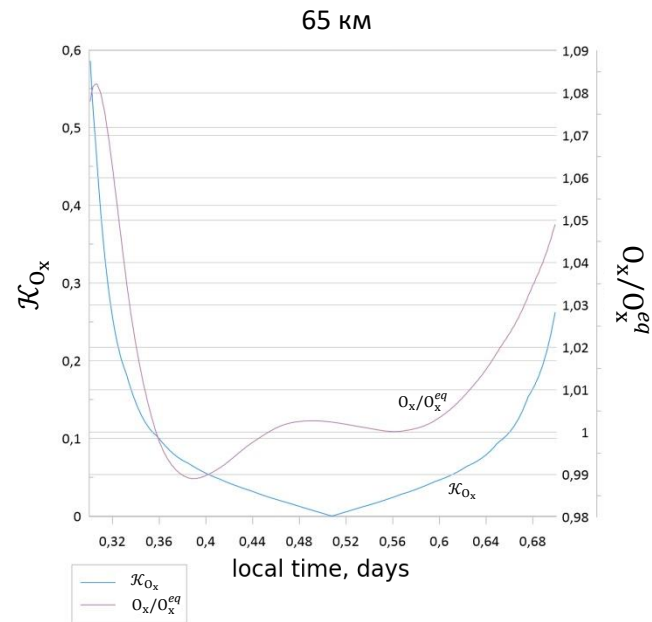
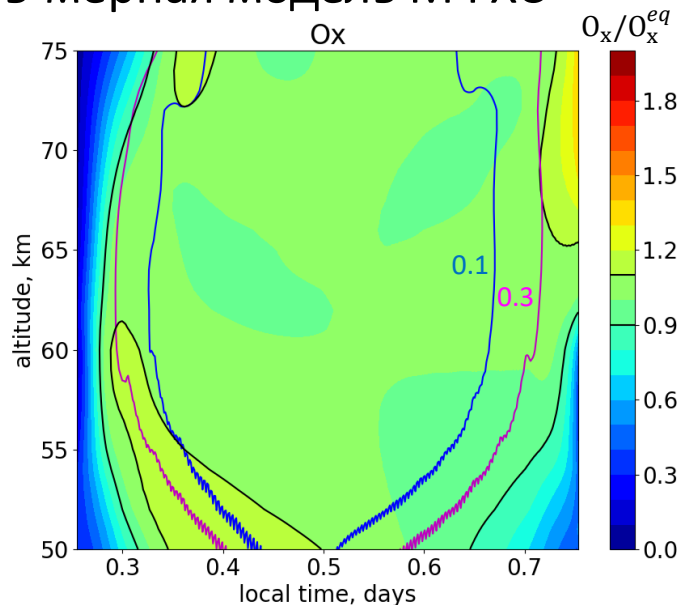
а также критерий равновесия для этого семейства в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{O_x} = & \left| O'_x \cdot \frac{1}{k_4 \cdot O \cdot OH + k_5 \cdot O \cdot HO_2 + 2 \cdot k_{10} \cdot O \cdot O_3 + k_{12} \cdot O_3 \cdot H} + O_x \cdot \frac{k'_8/k_8}{k_4 \cdot O \cdot OH + k_5 \cdot O \cdot HO_2 + 2 \cdot k_{10} \cdot O \cdot O_3 + k_{12} \cdot O_3 \cdot H} - \right. \\ & \left. - O_x \cdot \frac{1}{(k_4 \cdot O \cdot OH + k_5 \cdot O \cdot HO_2 + 2 \cdot k_{10} \cdot O \cdot O_3 + k_{12} \cdot O_3 \cdot H)^2} \cdot \right. \\ & \left. \cdot (k_4 \cdot (O' \cdot OH + O \cdot OH') + k_5 \cdot (O' \cdot HO_2 + O \cdot HO'_2) + 2 \cdot k_{10} \cdot (O' \cdot O_3 + O \cdot O'_3) + k_{12} \cdot (O'_3 \cdot H + O_3 \cdot H')) \right|; \end{aligned}$$

здесь были оставлены только слагаемые, которые, согласно детальному численно-аналитическому исследованию дают основной вклад.

Определение зон действия критериев

Нуль-мерная модель МФХС



Слева изображена эволюция отношения O_x/O_x^{eq} в зависимости от высоты и локального времени. Чёрными линиями выделены границы областей равновесия, в которых $|O_x/O_x^{eq} - 1| < 0.1$. Синими и пурпурными линиями показаны уровни $\mathcal{K}_{O_x} = 0.1, 0.3$ соответственно. Справа изображена эволюция отношения O_x/O_x^{eq} и \mathcal{K}_{O_x} в зависимости от локального времени на высоте 65 км.

Определение зон действия критериев

Для проверки этих результатов использовалась глобальная трёхмерная химико-транспортная модель мезосферы – нижней термосферы с динамикой этой области (пространственно–временные поля температуры, давления и всех компонент ветра), взятой из результатов расчёта модели COMMA-IAP [Sonnemann et al., 1998].

В этой модели, помимо трёхмерной адвекции ветром, учитывается перенос малых газовых составляющих молекулярной и турбулентной диффузией. Основные характеристики модели:

- 118 высотных уровней (привязанных к давлению) в диапазоне высот 0-135 км;
- 36 точек по широте и 16 точек по долготе;
- временное разрешение – 90 секунд.

Химический блок модели включает:

- 19 реагирующих компонент (в том числе все компоненты семейств O_x и HO_x);
- 49 химических реакций;
- 14 процессов фотодиссоциации.

Отметим, что динамика COMMA-IAP описывает глобальную эволюцию основных характеристик мезосферы – нижней термосферы в течение некоего среднего года.

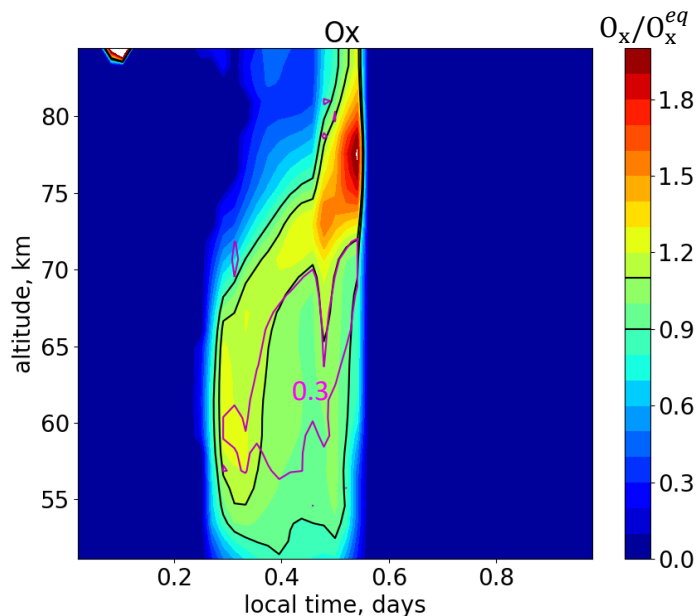
Определение зон действия критериев

	k	f	g
1	$O(^1D)+O_2 \rightarrow O+O_2$	$OH+O_3 \rightarrow O_2 +HO_2$	$NO_2 +O_3 \rightarrow NO_3 +O_2$
2	$O(^1D)+N_2 \rightarrow O+N_2$	$HO_2 +O_3 \rightarrow OH+2O_2$	$N+OH \rightarrow NO+H$
3	$O(^1D)+O_3 \rightarrow O_2 +2O$	$H+OH+N_2 \rightarrow H_2 O+N_2$	$NO+HO_2 \rightarrow NO_2 +OH$
4	$O(^1D)+O_3 \rightarrow 2O_2$	$OH+H_2 \rightarrow H_2 O+H$	$H +NO_2 \rightarrow OH+NO$
5	$O(^1D)+N_2 O \rightarrow 2NO$	$OH+OH \rightarrow H_2 O+O$	$NO_3 +NO \rightarrow 2NO_2$
6	$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$OH+OH+M \rightarrow H_2O_2+M$	$N+NO \rightarrow N_2+O$
7	$O(^1D)+H_2O \rightarrow 2OH$	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$
8	$O(^1D)+H_2 \rightarrow H+OH$	$H_2O_2+OH \rightarrow H_2O+HO_2$	$O_2 +h\nu \rightarrow 2O$
9	$O(^1D)+CH_4 \rightarrow CH_3+OH$	$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	$O_2+h\nu \rightarrow O+O(^1D)$
10	$O(^1D)+CH_4 \rightarrow H_2+CH_2O$	$2HO_2+M \rightarrow H_2O_2+O_2+M$	$O_3+h\nu \rightarrow O_2+O$
11	$O+O+M \rightarrow O_2+M$	$CH_3+O \rightarrow CH_2O+H$	$O_3 +h\nu \rightarrow O_2+O(^1D)$
12	$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$	$OH+CO \rightarrow H+CO_2$	$N_2+h\nu \rightarrow 2N$
13	$O+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	$CH_4+OH \rightarrow CH_3+H_2O$	$NO+h\nu \rightarrow N+O$
14	$H+HO_2 \rightarrow 2OH$	$CH_3+O_2+M \rightarrow CH_3O_2 +M$	$NO_2+h\nu \rightarrow NO+O$
15	$H+HO_2 \rightarrow H_2O+O$	$O_3+N \rightarrow NO+O_2$	$N_2O+h\nu \rightarrow N_2 +O(^1D)$
16	$H+HO_2 \rightarrow H_2+O_2$	$NO_3+O \rightarrow NO_2+O_2$	$N_2O+h\nu \rightarrow N+NO$
17	$OH+O \rightarrow H+O_2$	$O+NO+M \rightarrow NO_2 +M$	$H_2O+h\nu \rightarrow H+OH$
18	$HO_2+O \rightarrow OH+O_2$	$NO_2+O \rightarrow NO+O_2$	$CH_4+h\nu \rightarrow CH_2 +H_2$
19	$H_2O_2 +O \rightarrow OH+HO_2$	$NO_2+O+M \rightarrow NO_3+M$	$H_2O_2 +h\nu \rightarrow 2OH$
20	$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$NO_3+h\nu \rightarrow NO_2+O$
21	$H+O_3 \rightarrow OH+O_2$	$NO+O_3 \rightarrow NO_2 +O_2$	$CO_2+h\nu \rightarrow CO+O$

Химический блок трёхмерной химико-транспортной модели.

Определение зон действия критериев

Трёхмерная химико-транспортная модель с динамикой мезосферы – нижней термосферы COMMA-IAP



Эволюция отношения O_x/O_x^{eq} в зависимости от высоты и локального времени в рамках 3D химико-транспортной модели в феврале месяце около Москвы. Чёрными линиями выделены границы областей равновесия, в которых, в которых $|O_x/O_x^{eq} - 1| < 0.1$. Пурпурной линией выделен уровень $\mathcal{K}_{O_x}=0.3$.

Во-первых, видно, что дополнительные реакции, а также перенос уменьшают область действия критерия (особенно на более низких высотах, где это влияние существеннее), но тем не менее существует достаточно широкий диапазон высот и локальных времён, в котором можно определить область равновесия. Во-вторых, наблюдается несколько различное поведение критерия в зависимости от локального времени: в первой половине светового дня значения критерия можно брать меньше, чем после полудня для обеспечения одной и той же точности предположения о равновесной эволюции концентрации O_x на рассматриваемых высотах.