

成層圏気体成分に対する太陽紫外線変動の効果

徐 国鈞・村松 久史

RESPONSE OF THE MINOR CONSTITUENTS IN THE STRATOSPHERE INDUCED BY THE VARIATION OF ULTRAVIOLET SOLAR RADIATION

By *Guo-Jun XU, Hisafumi MURAMATSU*

Synopsis

One-dimensional model dealing with the vertical distributions of 36 species in the stratosphere was developed. The vertical distributions of 20 species observed in the stratosphere are reasonably well reproduced by this model. The effects of the ultraviolet variability associated with the 11-year solar cycle on the concentration of the stratospheric minor constituents are estimated.

In the upper stratosphere O_3 , $O(^3P)$, $O(^1D)$, O_x , H, OH, HO_2 , Total H, CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O , CHO, N_2O_5 and N_2O show large variations of 4–8% from the mean to the maximum solar activity. H_2O_2 , CHO, N, HNO_3 and HOCl show large variations of 4–8% in the middle stratosphere. In the lower stratosphere $O(^1D)$ and CHO show relatively large variations. The concentrations of CCl_2F_2 , CCl_3F , CH_3Cl , CCl_4 , Total Cl and Total N show no significant variations at any altitude.

In the upper stratosphere N_2O decreases at the maximum solar activity due to the increase in the uv flux, while other species mentioned above increase. In the middle stratosphere H_2O_2 , CHO, N, HNO_3 and HOCl show the decrease at the maximum solar activity. At the minimum solar activity the above variations are reversed with almost the same magnitude.

1. はじめに

Muramatsu 等は気象研究所で鉛直 1 次元光化学平衡・拡散モデル¹⁾を作って、成層圏内の微量気体成分の定常状態及び日変化の計算を行なった。考慮に入れた微量気体成分は 5 つのグループの 34 種類であった。

今回の研究はまずその数値モデルを改良し、観測値、気体成分の吸収断面積、と光化学反応速度定数の最新の値を採用して、太陽紫外線放射強度の変動とそれらの微量気体成分の変動との関係を計算、分析した。

2. 数値モデルの理論の根拠

2.1 基礎方程式

ある成分の濃度 n_i の 1 次元光化学モデルにおける連続方程式²⁾は

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = Q_i(n_j) - L_i(n_j) \cdot n_i - \frac{\partial(\phi_i)}{\partial z} \dots\dots\dots (2.1)$$

と書ける。ただし $Q_i(n_j)$ は光化学の生成項, $L_i(n_j) \cdot n_i$ は光化学の消滅項, ϕ_i は渦動拡散フラックス (上向き) を表わす。 ϕ_i は

$$\phi_i(z, t) = -K_z(z) \left\{ \frac{\partial n_i(z, t)}{\partial z} + \left[\frac{1}{T(z, t)} \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} + \frac{1}{H(z, t)} \right] n_i(z, t) \right\} \dots\dots\dots (2.2)$$

と表わすことができる。ただし $K_z(z)$ は高度 Z での渦動拡散係数, $T(z, t)$ は高度 Z , 時刻 t の気温, H はスケールハイトを表わす。(2.2) 式を差分方程式に書き換えると

$$\begin{aligned} \phi_i(z, t) &= -\frac{K_z(z)}{\Delta z} \cdot \left\{ \Delta n_i(z, t) + \left[\frac{\Delta T(z, t)}{T(z, t)} + \frac{\Delta z}{H(z, t)} \right] \cdot n_i(z, t) \right\} \dots\dots\dots (2.3) \\ &= -\frac{K_z(z)}{\Delta z} \cdot [n_i(z + \Delta z, t) - \gamma(z, t) \cdot n_i(z, t)] \end{aligned}$$

ただし $\gamma(z, t)$ は

$$\gamma(z, t) = 1 - \frac{\Delta T(z, t)}{T(z, t)} - \frac{\Delta z}{H(z, t)} = 2 - \frac{T(z + \Delta z, t)}{T(z, t)} - \frac{\Delta z}{H(z, t)} \dots\dots\dots (2.4)$$

となる。(2.1) 式を差分方程式に書き換えると

$$\begin{aligned} \frac{n_i(z, t + \Delta t) - n_i(z, t)}{\Delta t} &= Q_i(z, t) - L_i(z, t) \cdot n_i(z, t) \\ &+ \frac{1}{(\Delta z)^2} \{ K_z(z) \cdot n_i(z + \Delta z, t) - [\gamma(z) \cdot K_z(z) \\ &+ K_z(z - \Delta z)] \cdot n_i(z, t) + \gamma(z - \Delta z) \cdot K_z(z - \Delta z) \cdot n_i(z - \Delta z, t) \} \dots\dots\dots (2.5) \end{aligned}$$

(2.5) 式は整理すると次のように書ける。

$$-A \cdot n_i(z + \Delta z, t) + B \cdot n_i(z, t) - C \cdot n_i(z - \Delta z, t) = D \dots\dots\dots (2.6)$$

ただし A, B, C, D は

$$\left. \begin{aligned} A &= K_z(z) \cdot \Delta t / (\Delta z)^2 \\ B &= -1 + L_i(z, t) \cdot \Delta t + [\gamma(z) \\ &\quad \cdot K_z(z) + K_z(z - \Delta z)] \cdot \Delta t / (\Delta z)^2 \\ C &= \gamma(z - \Delta z) \cdot K_z(z - \Delta z) \cdot \Delta t / (\Delta z)^2 \\ D &= -n_i(z, t + \Delta t) + Q_i(z, t) \cdot \Delta t \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.7)$$

となる。

定常状態では n_i が (2.1) 式で $\partial n_i / \partial t = 0$ として得られる。この場合には (2.5) 式によって, (2.7) 式は

$$\left. \begin{aligned} A &= K_z(z) / (\Delta z)^2 \\ B &= L_i(z) + [\gamma(z) \cdot K_z(z) \\ &\quad + K_z(z - \Delta z)] / (\Delta z)^2 \\ C &= \gamma(z - \Delta z) \cdot K_z(z - \Delta z) / (\Delta z)^2 \\ D &= Q_i(z) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2.8)$$

となる。

2.2 境界条件

(2. 8) 式を用いて n_i の高度分布 $n_i(z), i = 1, 2, \dots$ を求める時上部及び下部の境界条件を必要とする
 がその与え方には3種類を考えた。即ち

(1) 粒子濃度 n_i

これは観測によってその微量気体の粒子濃度が分かっている場合、例えば、 $N_2O, CH_4, TOTAL N, TOTAL Cl, H_2O$ の上部と下部、及び CO, H_2O_2, O_x の下部の境界に適用される。

(2) 光化学平衡

光化学反応過程が拡散過程に比べて速く、拡散の効果が無視できるような気体成分に適用できる。この
 場合には (2. 1) 式で $\partial n_i / \partial t = 0, \partial \phi / \partial z = 0$ として、 $n_i = Q_i(n_j) / L_i(n_j)$ となる。例えば $H, OH, HO_2,$
 $CH_3, CH_3O_2, CH_3O, CH_2O, CHO$ の上部、下部と H_2O_2, O_x, CO の上部である。

(3) フラックス $\phi_i(z)$

上部境界において境界より上方に生成源を持たない気体成分の場合がある。例えば、 $CCl_2F_2, CCl_3F,$
 CH_3Cl, CCl_4 等では (2. 1) 式によって

$$\phi_i(z) = L_i(z) \cdot n_i(z) \cdot H_i(z) \dots\dots\dots (2. 9)$$

で与える。ただし $L_i(z) \cdot n_i(z)$ は上部境界での光化学の消滅率、 H_i は i 気体成分のスケールハイトを表わ
 す。

2.3 解き方

計算しようとする高度を h 個の層に分け下から $1, 2, \dots, k, \dots, h$ とする。 i 番目の成分の第 k 層での濃
 度を、suffix i を省略して n_k と書く。 A, B, C, D の第 k 層の値を A_k, B_k, C_k, D_k とすると (2. 6) 式は

$$-A_k \cdot n_{k+1} + B_k \cdot n_k - C_k \cdot n_{k-1} = D_k \dots\dots\dots (2. 10)$$

と書ける。

(1) 境界条件として下部 ($k = 1$) 及び上部 ($k = h$) での濃度がそれぞれ n_{10}, n_{h0} と与えられる場合
 を考えると、

$$n_1 = n_{10}, n_h = n_{h0} \dots\dots\dots (2. 11)$$

$$n_k = a_k + b_k \cdot n_2 \quad k = 1, 2, \dots, h \dots\dots\dots (2. 12)$$

とおく。

(2. 12) 式を (2. 10) 式に代入して、

$$n_k = \frac{B_{k-1} \cdot a_{k-1} - C_{k-1} \cdot a_{k-2} - D_{k-1}}{A_{k-1}} + \frac{B_{k-1} \cdot b_{k-1} - C_{k-1} \cdot b_{k-2}}{A_{k-1}} \cdot n_2 \dots\dots\dots (2. 13)$$

が得られる。(2. 13) と (2. 12) を比較して

$$\left. \begin{aligned} a_k &= \frac{B_{k-1} \cdot a_{k-1} - C_{k-1} \cdot a_{k-2} - D_{k-1}}{A_{k-1}} \\ b_k &= \frac{B_{k-1} \cdot b_{k-1} - C_{k-1} \cdot b_{k-2}}{A_{k-1}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2. 14)$$

が得られる。

(2. 12) 式で $k = 1, 2$ として

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= n_{10}, \quad b_1 = 0.0 \\ a_2 &= 0.0, \quad b_2 = 1.0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (2. 15)$$

(2. 15) 式を (2. 14) 式に代入すると

$$a_3, a_4, \dots, a_h$$

$$b_3, b_4, \dots, b_h$$

が順次求まり, (2. 12) 式から n_2 が

$$n_2 = (n_{h0} - a_h) / b_h \dots\dots\dots (2. 16)$$

となり, n_k ($k = 1, 2, \dots, h$) が求められる。

(2) 光化学平衡の場合を考えると, (2. 1) 式で $\partial n_j / \partial t = 0, \partial \phi_j / \partial z = 0$ として

$$n_k = Q_k(n_j) / L_k(n_j) \dots\dots\dots (2. 17)$$

となり, n_k ($k = 1, 2, \dots, h$) が求められる。

(3) 下部境界で粒子濃度, 上部境界以上に生成項がない時フラックス $\phi(h)$ が (2. 9) 式で与えられる場合には

$$\phi(h) = L(h) \cdot n(h) \cdot H(h) \dots\dots\dots (2. 18)$$

であり, 次に

$$n(h) = d_h \cdot n(h-1) \dots\dots\dots (2. 19)$$

とおく。(2. 12) 式から $n(h-1)$ が

$$n(h-1) = a_{h-1} + b_{h-1} \cdot n_2 \dots\dots\dots (2. 20)$$

$$n(h) = d_h \cdot (a_{h-1} + b_{h-1} \cdot n_2) \dots\dots\dots (2. 21)$$

となり, (2. 21) 式を (2. 12) 式に代入すると

$$n_2 = \frac{d_h \cdot a_{h-1} - a_h}{b_h - d_h \cdot b_{h-1}} \dots\dots\dots (2. 22)$$

が得られる。または (2. 3) 式と (2. 19) 式から $\phi(h)$ が

$$\phi(h) = -K(h) / \Delta z \cdot [d_h - \gamma(h)] \cdot n(h) \dots\dots\dots (2. 23)$$

となり, (2. 23) 式と (2. 18) 式を比較して

$$d_h = \gamma(h) - L(h) \cdot H(h) \cdot \Delta z / K(h) \dots\dots\dots (2. 24)$$

が求められる。

(2. 12) - (2. 15), (2. 22) と (2. 24) 式によって, n_k ($k = 1, 2, \dots, h$) が求められる。

2.4 計算の要素

(1) 光解離率 J

Fig. A 1 の 33 個の光解離反応の太陽光線による解離率を J_i ($i = 1 - 33$) とする。考慮する波長域 (800 - 7400 Å) を 180 個の波長区間に分ける。第 j 番目の波長区間に対する解離率 J_i の成分を $J(i, j)^{3)}$ とすると

$$J_i = \sum_{j=1}^{180} J(i, j) \left. \begin{array}{l} J(i, j) = Y(i, j) \cdot \sigma(i, j) \cdot T(j) \cdot F_{\infty}(j) \end{array} \right\} \dots\dots\dots (2. 26)$$

で表わされる。ただし $Y(i, j)$ 及び $\sigma(i, j)$ は第 i 番目成分の光解離の第 j 番目の波長区間の量子収率及び吸収断面積を示す。 $T(j)$ 及び $F_{\infty}(j)$ は第 j 番目の波長区間における透過関数及び大気外太陽放射強度を示す。

ここで量子収率 $Y(i, j)$ は定数であって, 吸収断面積 $\sigma(i, j)$ は 1981 年の WMO⁴⁾ の資料を利用した。

透過関数 $T(j)^{3)}$ は太陽光線が大気外から考えている高度まで到達する時光路中の酸素分子とオゾンの吸収のために減衰を受けることを考慮して次式で表わされる。

$$T(j) = \exp \left[-\frac{\sigma(O_2 j) \cdot N(O_2)}{\sqrt{1+C(j)} \cdot N(O_2)} - \sigma(O_2 j) \cdot N(O_2) - \sigma(O_3 j) \cdot N(O_3) \right] \dots\dots\dots (2.27)$$

ただし、 $\sigma(O_2 j)$ 、 $\sigma(O_3 j)$ は第 j 番目の波長区間での O_2 及び O_3 の吸収断面積を示し、 $C(j)$ はシューマン・ルンゲ帯の定数を示し、また $N(O_2)$ 及び $N(O_3)$ は光路中の O_2 及び O_3 の粒子濃度の積分値 (Particles/cm²) を示す。

(2.26) 式と (2.27) 式によって、解離率 J_i が求められる。

(2) 反応速度定数 R

Fig. A 2 は 93 個の光化学反応方程式とそれぞれに対する反応速度定数 $R 1 - R 7$, $R 18 - R 103$ を表わす。反応速度定数 R には最も新しい資料⁵⁾を採用した。

(3) 拡散係数 K_z

高度分布の観測が正確に行なわれ、また光化学反応がよく分かっている成分についてのモデル計算値と観測値が一致するように拡散係数 K_z の高度分布を決めるのが一般の方法である。今回の計算では N_2O , CH_4 の高度分布の観測値を参考にして、拡散係数を決めた。ここに次式を用いる。即ち

$$K_z(z) = 4.0 \cdot 10^5 \cdot \exp \left[-\frac{432.17}{(z-21)^2 + 106.83} \right] \dots\dots\dots (2.28)$$

となる。

(4) 太陽放射とその他の条件

大気外太陽放射として最も新しい観測結果⁶⁾を利用して、緯度は 35 N 度、時期は春分に対して計算を行った。太陽紫外線強度の変動は Fig. 1⁶⁾ から求められた。180 nm より低い波長域は 130 nm まで外挿した。Fig. 1 中の F_{max} と F_{min} はそれぞれ太陽紫外線の最大放射と最小放射の強度である。計算方法は紫外線の平均値 F : 極大値 F_{max} 極小値 F_{min} として

$$2 \cdot F = F_{max} + F_{min}$$

$$F_{min}/F_{max} = (2 \cdot F - F_{max})/F_{max}$$

$$= 0.6647 + 0.0001972 \cdot (\lambda - 1300)$$

となる。即ち

$$F_{max} = 2 \cdot F / [1.6647 + 0.0001972 (\lambda - 1300)]$$

$$F_{min} = 2 \cdot F - F_{max}$$

が得られる。

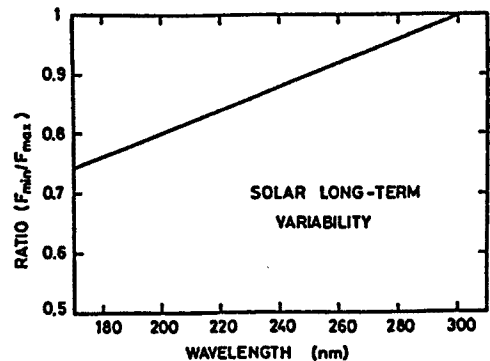


Fig. 1. Long-term solar variability adopted in this work. The curve representing the ratio between minimum and maximum irradiance refers to an upper limit of variability during the 11-year sunspot cycle.

3. プログラムの概要

3.1 計算フロー

成層圏で N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 以外の気体成分は微量気体成分と呼ばれている。それらの成分を 5 つのグループに分けて取り扱った。即ち酸素グループ (O_3 , $O(^3P)$, $O(^1D)$, O_x), 水素グループ (H_2O , H , OH , HO_2 , H_2O_2 , $TOTAL H$), メタングループ (CH_4 , CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O , CH_2O , CHO , CO), 窒素グループ (N_2O , N , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , $ClONO_2$, HO_2NO_2 , $TOTAL N$), 塩素グループ (Cl , ClO , HCl , $ClONO_2$, $HOCl$, CCl_2F_2 , CCl_3F , CH_3Cl , CCl_4 , $TOTAL Cl$) である。それらのグループに関する境界条

件は上記の2.2で述べた。

FORTRAN 77 PROGRAMでの計算のフローチャートをFig. 2に示す。14回ぐらいの繰り返し計算で収束した。その収束条件は

$$\sqrt{\left\{ \sum_{I=1}^{56} [O_3(I+1)/O_3(I) - 1]^2 \right\} / 46} <$$

0.008

である。

3.2 計算方法

(1) 光解離率の計算

大気外太陽放射 (800-7400 Å) の各波長域の放射強度 $F_{\infty}(j)$ 及び各種類の微量気体成分の吸収断面積 $\sigma(i, j)$ から光解離率を計算できる。太陽放射の強度²⁾と吸収断面積³⁾は最も新しい資料を利用した。

(2) 濃度の計算

Fig. A1の光解離反応式とFig. A2の光化学反応方程式によって各種類の微量気体成分の生成項と消滅項が計算できる。さらに新しい観測値から決めた境界条件或は光化学平衡方程式 (2.17) 式を採用して気体成分の濃度が計算できる。それぞれのグループの濃度の計算方法はFig. A3に示す。

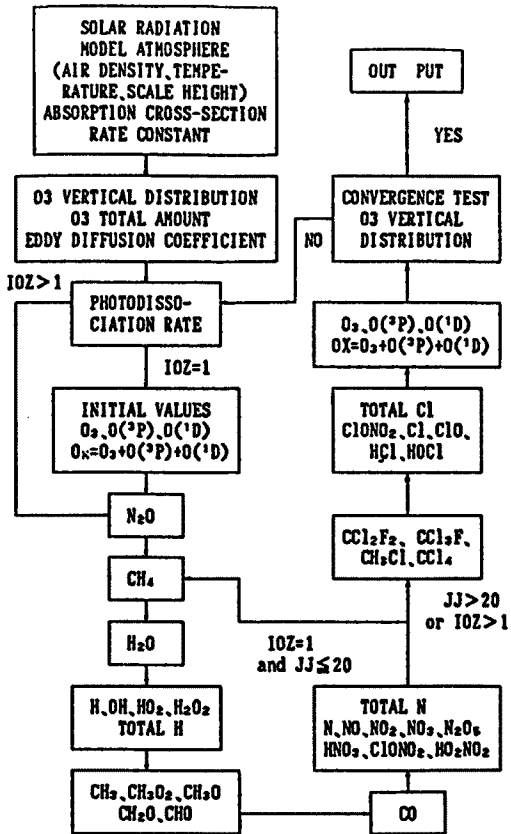


Fig. 2. The flow chart of the calculation of constituents.

4. モデルの計算結果

4.1 成層圏10-55 kmにおける36種類の微量気体成分の濃度の高度分布

- (1) 酸素グループの濃度の高度分布をFig. 3-1に示す。
- (2) 水素グループの濃度の高度分布をFig. 3-2に示す。
- (3) メタングループの濃度の高度分布をFig. 3-3に示す。
- (4) 窒素グループの濃度の高度分布をFig. 3-4に示す。
- (5) 塩素グループの濃度の高度分布をFig. 3-5に示す。

4.2 成層圏の微量気体成分の高度分布についてのモデル計算値と観測値⁷⁾の比較

- (1) 酸素グループ中のO₃の濃度分布のモデルと観測値の比較をFig. 4に示す。
- (2) 水素グループ中のH₂O, OH, HO₂, H₂O₂の濃度分布のモデルと観測値の比較をFig. 5-1~5-4に示す。
- (3) メタングループ中のCH₄, COの濃度分布のモデルと観測値の比較をFig. 6-1~6-2に示す。
- (4) 窒素グループ中のN₂O, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃, ClONO₂の濃度分布のモデルと観測値の比較をFig. 7-1~7-7に示す。
- (5) 塩素グループ中のClO, HCl, CCl₂F₂, CCl₃F, CH₃Cl, CCl₄の濃度分布のモデルと観測値の比較をFig. 8-1~8-6に示す。

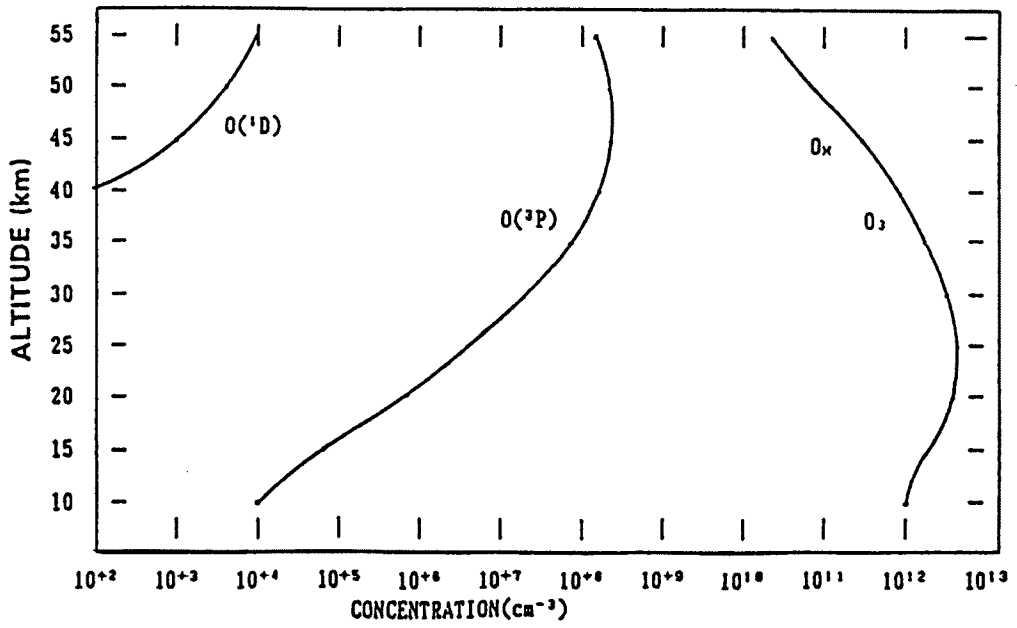


Fig. 3-1. Vertical profiles of oxygen group. (O₃, O(³P), O(¹D), O₂)

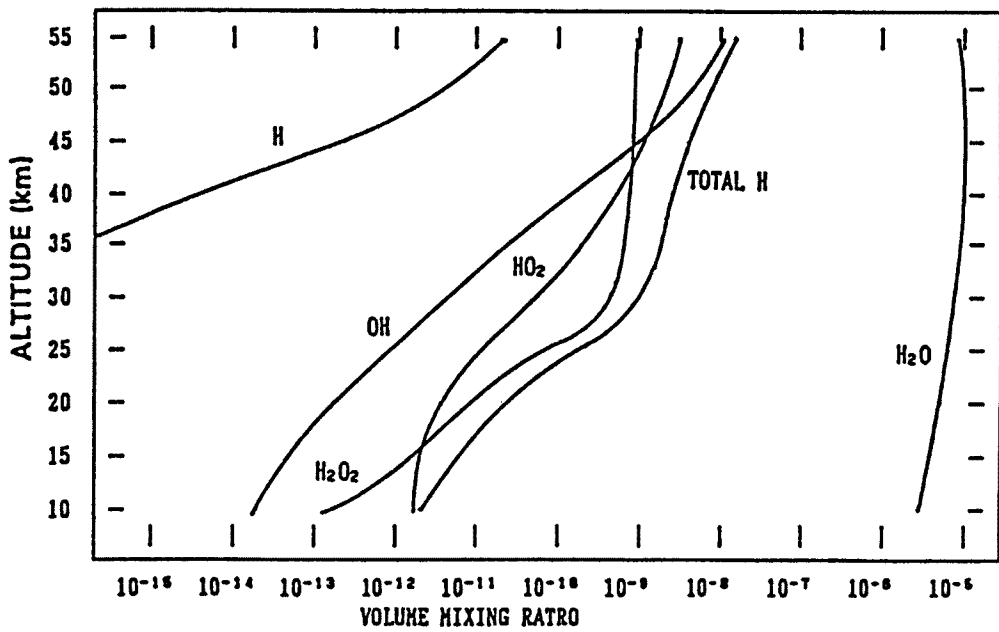


Fig. 3-2. Vertical profiles of hydrogen group. (H₂O, H, OH, HO₂, H₂O₂, TOTAL H)

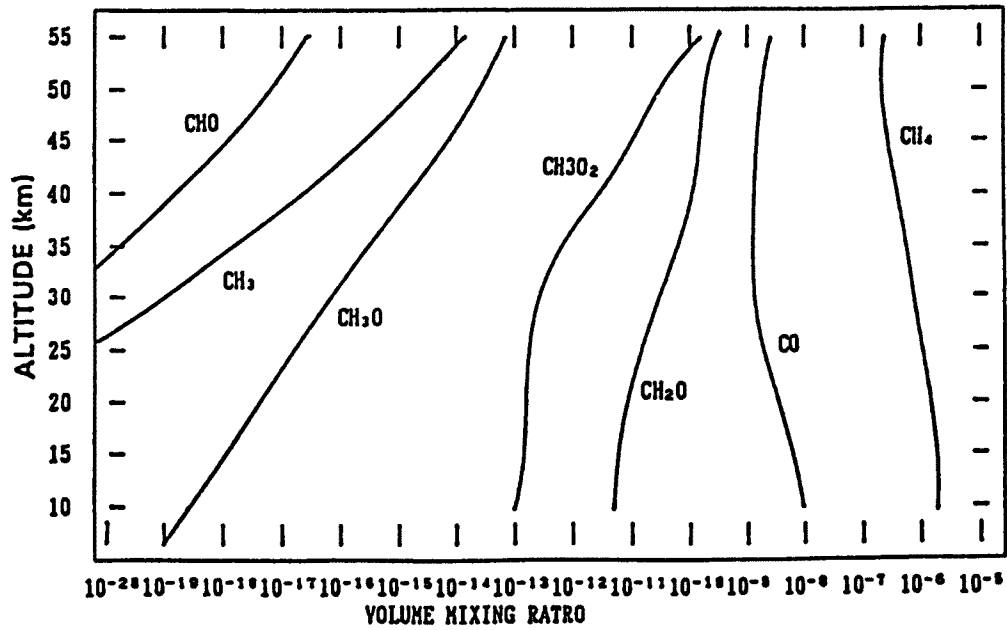


Fig. 3-3. Vertical profiles of methane group.
(CH₄, CH₃, CH₃O₂, CH₃O, CH₂O, CHO, CO)

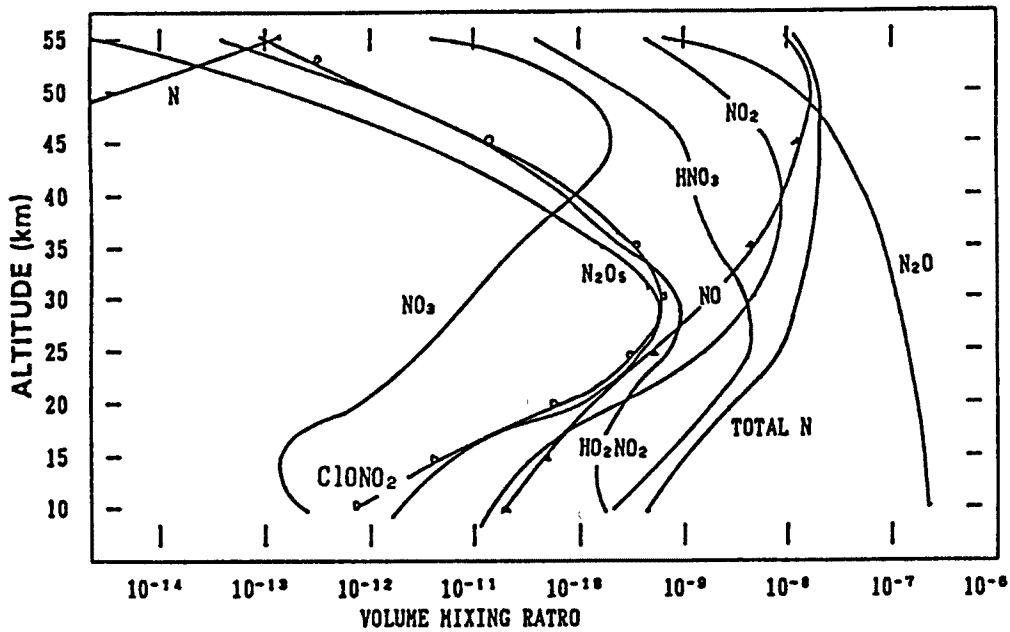


Fig. 3-4. Vertical profiles of nitrogen group.
(N₂O, N, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃, ClONO₂, HO₂NO₂, TOTAL N)

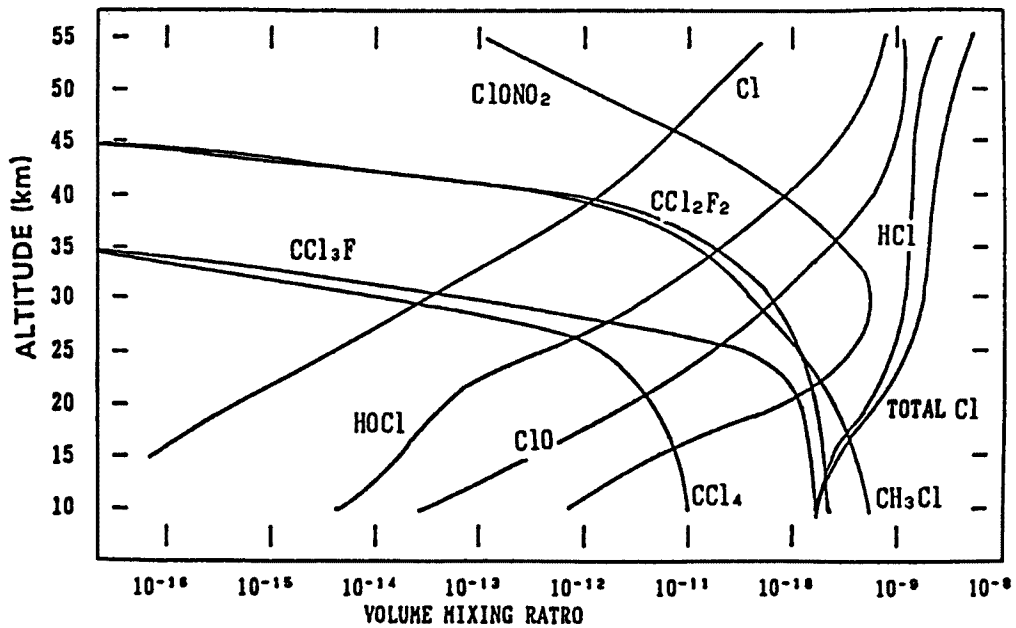


Fig. 3-5. Vertical profiles of chlorine group.
(Cl, ClO, HCl, ClONO₂, HOCl, CCl₂F₂, CCl₃F, CH₃Cl, CCl₄, TOTAL Cl)

4.3 太陽紫外線放射の強度変動と成層圏微量気体成分との関係

観測されている 20 種類の微量気体成分の高度分布はモデルによる計算値とよく一致している。そのモデルによって微量気体成分に対する太陽紫外線変動の効果を実算した。Table 1 と Table 2 は Fig. 1 の DATA によって太陽紫外線放射が平均放射強度から最も大きくなる時及び最も小さくなる時の成層圏の 36 種類の微量気体成分の濃度分布の変動状況を示す。その誤差は ± 0.8% である。

上記のモデル計算結果の分析によって太陽紫外線放射強度の変動の成層圏微量気体成分への影響について下記 5.2 の結論を得ることができる。

5. 結 論

5.1 本プログラムの数値モデルを用いて計算した結果はほかのモデルの結果より 20 種類の観測値と比較的よく一致していた。

5.2 本モデルの計算結果の分析によると太陽紫外線放射強度の変動は成層圏の上部で O₃, O(³P), O(¹D), O_x, H, OH, HO₂, TOTAL H, CH₃, CH₃O₂, CH₃O, CHO, N₂O₅, N₂O への影響が大きく、紫外線強度極大或は極小時にそれらの濃度変動の幅は 4-8% ぐらいである。中部では H₂O₂, CHO, N, HNO₃, HOCl の濃度変動が大きく、変動の幅は 4-8% ぐらいである。下部では O(¹D) と CHO の濃度変動が比較的大きく、変動の幅は 2-4% ぐらいである。他の微量気体成分の濃度の変動は比較的小さく、特に

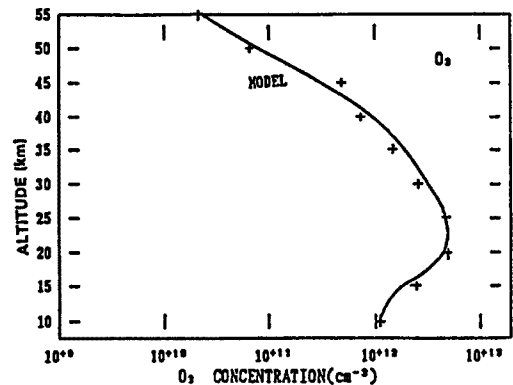


Fig. 4. O₃ vertical profiles from measurements and the model.

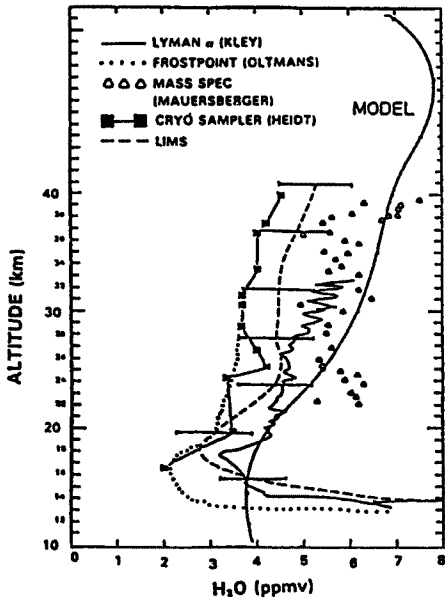


Fig. 5-1. Same as Fig. 4, but for H₂O.

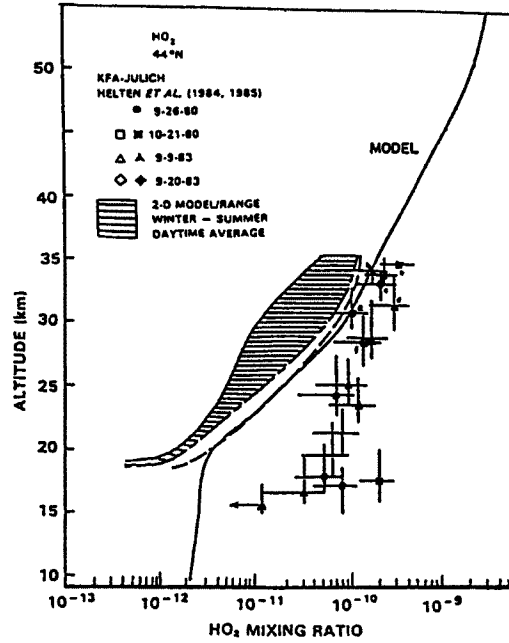


Fig. 5-3. Same as Fig. 4, but for HO₂.

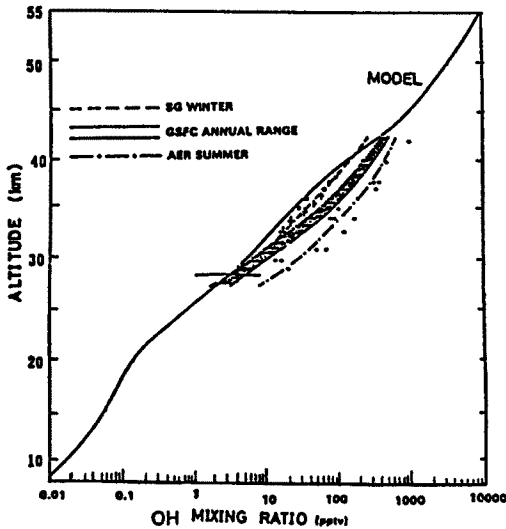


Fig. 5-2. Same as Fig. 4, but for OH.

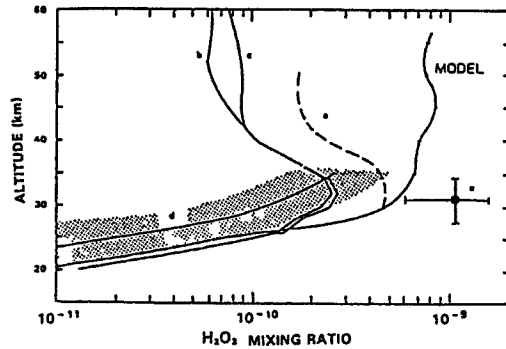


Fig. 5-4. Same as Fig. 4, but for H₂O₂.

CCl₂F₂, CCl₃F, CH₃Cl, CCl₄, TOTAL Cl, TOTAL N についての影響は上部から下部まで非常に小さい。

紫外線強度極大時には上部で N₂O の濃度の増量は負値であり、上記の O₃ から N₂O₅ までの濃度の増量は正值であるが、中部では H₂O₂, CHO, N, HNO₃, HOCl の濃度増量は皆負値である。紫外線強度極小時の変化はすべて前と反対である。

6. 問題点

6.1 成層圏ではある微量気体成分の新しい観測値と古い観測値との差が非常に大きく、将来観測値には変動があると思われる。

6.2 ある光化学反応速度定数 R は年々更新されている。定数 R はモデル計算の中で一番重要であるか

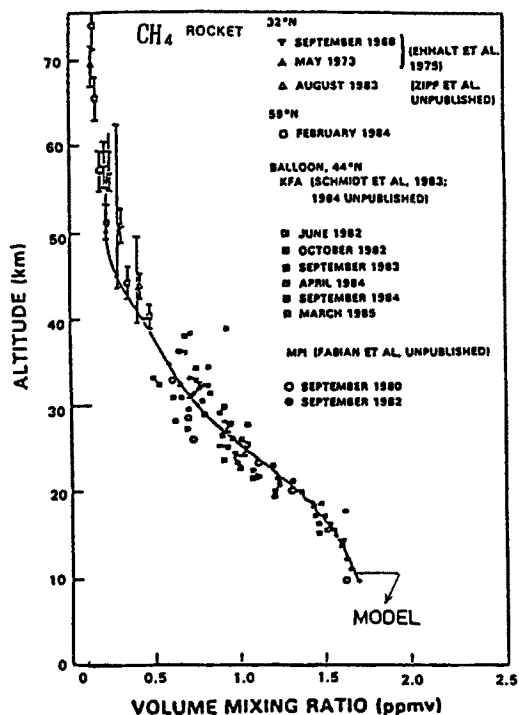


Fig. 6-1. Same as Fig. 4, but for CH₄.

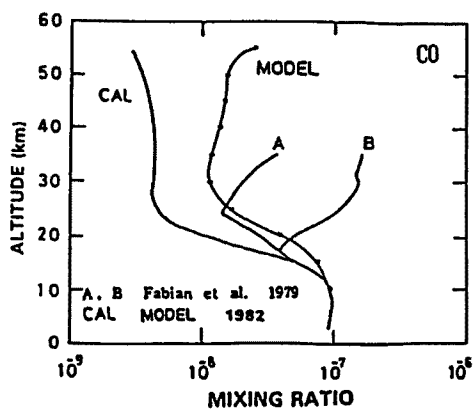


Fig. 6-2. Same as Fig. 4, but for CO.

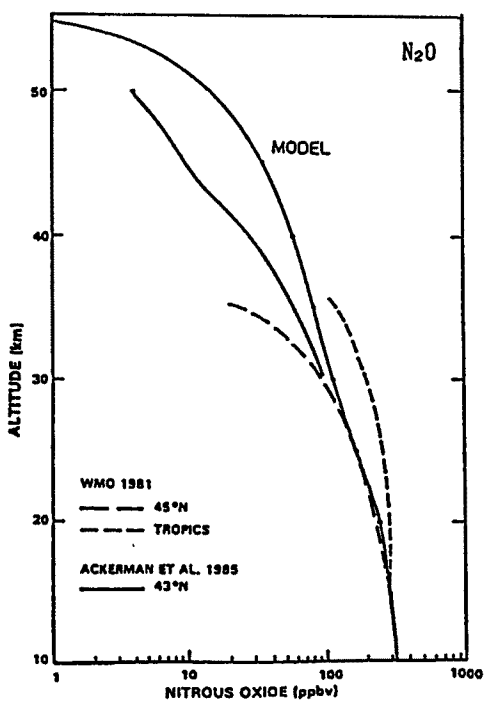


Fig. 7-1. Same as Fig. 4, but for N₂O.

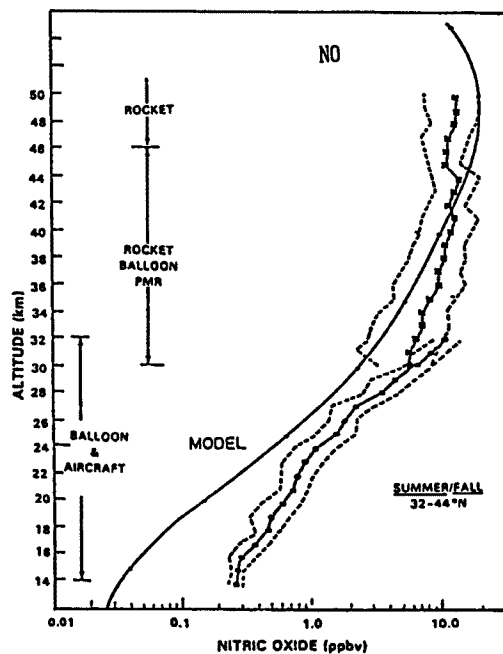


Fig. 7-2. Same as Fig. 4, but for NO.

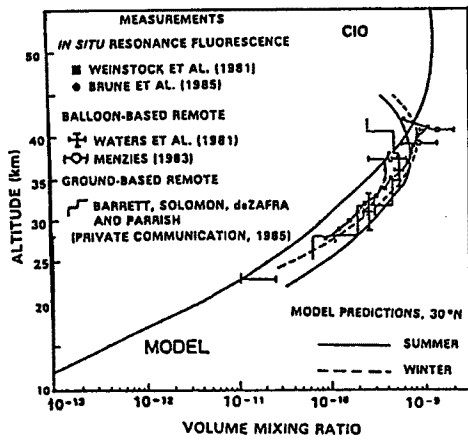


Fig. 8-1. Same as Fig. 4, but for CIO.

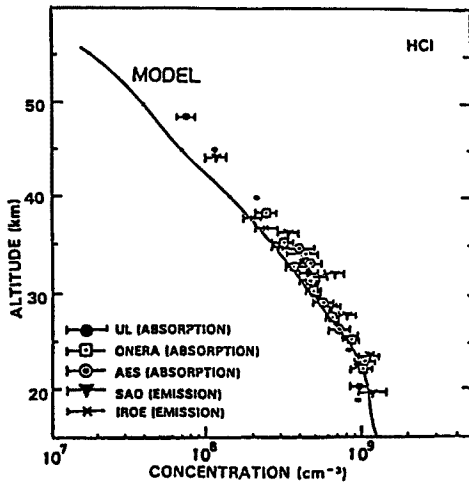


Fig. 8-2. Same as Fig. 4, but for HCl.

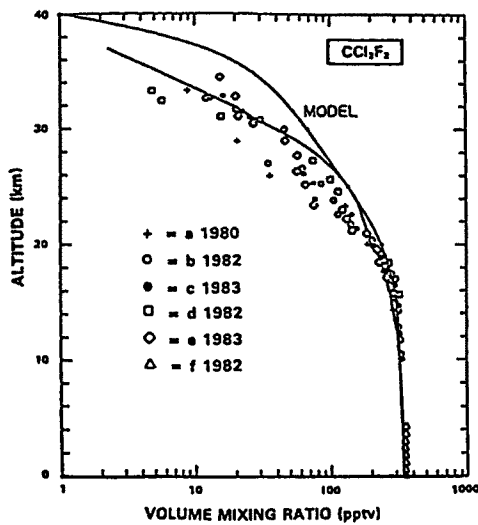


Fig. 8-3. Same as Fig. 4, but for CCl₂F₂.

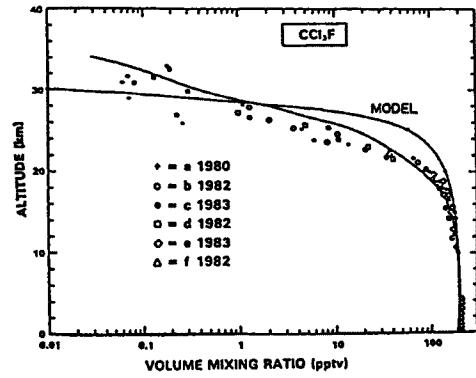


Fig. 8-4. Same as Fig. 4, but for CCl₃F.

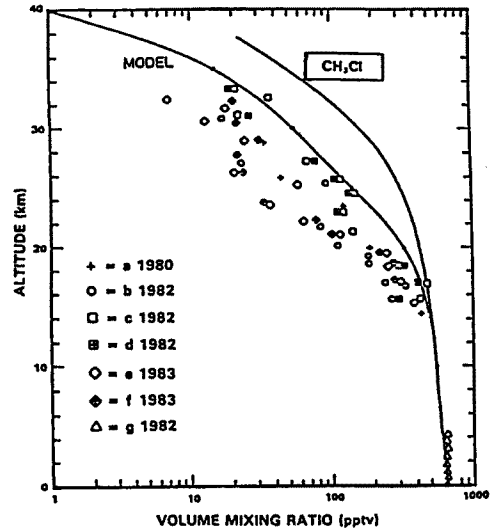


Fig. 8-5. Same as Fig. 4, but for CH₂Cl.

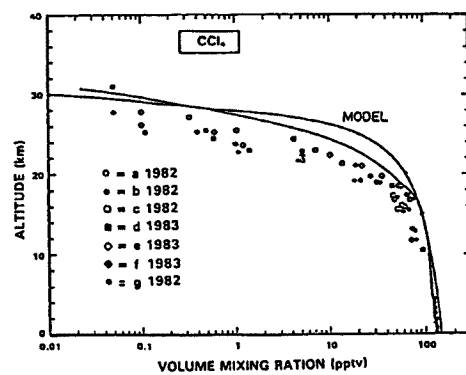


Fig. 8-6. Same as Fig. 4, but for CCl.

Table 1. Variations (%) of the concentration of constituents for the UV variability from the mean to the maximum solar activity

ALTITUDE	10 km	15 km	20 km	25 km	30 km	35 km	40 km	45 km	50 km	55 km
O ₃	0.0	0.0	+0.4	-0.7	+2.4	+4.0	+4.3	+4.8	+4.8	+4.9
O (³ P)	-0.1	-0.1	+0.2	-0.8	+2.1	+3.8	+4.2	+4.7	+4.8	+5.0
O (¹ D)	-2.0	-2.1	-1.9	-3.2	-2.4	-0.4	+1.1	+3.4	+6.6	+8.3
O _x	0.0	0.0	+0.4	-0.7	+2.4	+4.0	+4.3	+4.8	+4.8	+4.9
H ₂ O	0.0	0.0	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.1	+0.2	+0.6	0.0
H	-0.5	-0.7	-0.8	+2.0	-1.2	-1.1	+2.4	+5.0	+7.4	+8.5
OH	-0.5	-0.8	-1.2	+0.8	-2.9	-3.7	-0.9	+1.5	+3.8	+4.4
HO ₂	-0.5	-0.7	-1.2	+0.9	-2.7	-3.3	-0.6	+1.6	+3.2	+3.6
H ₂ O ₂	0.0	-1.1	-1.8	+2.7	-3.9	-5.2	-1.6	+1.3	+2.7	+2.9
TOTAL H	-0.4	-1.0	-1.7	+2.5	-3.8	-5.0	-1.3	+1.4	+3.4	+4.0
CH ₄	0.0	0.0	0.0	-0.1	-0.2	-0.3	-0.6	-1.5	-3.1	0.0
CH ₃	-0.5	-0.8	-1.2	+0.7	-2.8	-3.6	-1.0	+0.7	+2.0	+7.2
CH ₃ O ₂	-0.2	-0.1	0.0	+0.9	-1.4	-0.9	+1.6	+2.5	+2.7	+6.2
CH ₃ O	-0.5	-0.8	-1.2	+0.7	-2.7	-3.5	-1.2	+0.3	+1.4	+6.1
CH ₂ O	-0.2	-0.5	-0.8	+0.9	-1.4	-1.9	-0.6	-0.9	-1.6	+2.6
CHO	-0.7	-1.1	-1.5	+0.7	-3.4	-4.2	-1.2	+0.6	+2.0	+7.0
CO	0.0	+0.1	+0.4	-0.2	-0.3	0.0	-0.4	-1.0	-1.6	+2.4
N ₂ O	0.0	0.0	-0.2	-0.9	-1.8	-2.8	-3.9	-5.3	-7.0	0.0
N	0.0	0.0	-1.4	+0.4	-3.2	-5.8	-5.7	-4.3	-2.4	-1.4
NO	-0.4	-0.7	-1.2	-0.2	-1.3	-2.6	-2.7	-2.0	-1.2	-0.2
NO ₂	-0.3	-0.7	-0.8	-0.8	+0.8	+1.1	+1.1	+1.7	+2.2	+2.7
NO ₃	-0.2	-0.6	-0.4	-1.1	+2.2	+2.9	+2.3	+2.4	+2.7	+3.8
N ₂ O ₅	-0.6	-1.3	-1.1	-1.8	+3.3	+3.9	+3.2	+3.9	+4.5	+4.3
HNO ₃	+0.2	-0.5	-1.1	-1.5	-4.7	-7.5	-6.4	-4.3	-2.0	-1.2
ClONO ₂	-0.3	-0.5	-0.1	-0.2	+3.2	+3.2	+2.2	+0.4	-0.8	-1.7
HO ₂ NO ₂	-0.2	-0.7	-1.1	+0.1	-0.6	-2.4	-1.7	+0.3	+1.1	+1.3
TOTAL N	0.0	-0.5	-1.1	-1.2	-1.1	-1.2	-1.2	-1.1	-0.8	0.0
CCl ₂ F ₂	0.0	0.0	-0.1	-0.4	-0.7	-1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
CCl ₃ F	0.0	0.0	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ Cl	0.0	+0.0	+0.1	+0.1	+0.3	+0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
CCl ₄	0.0	-0.0	-0.4	-1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl	-0.5	-0.8	-1.1	+1.2	-3.8	-3.3	-1.5	-1.0	-0.4	+0.4
ClO	-0.2	-0.5	+0.5	+0.7	-0.4	+2.5	+3.6	+2.8	+2.1	+1.5
HCl	0.0	-0.0	+0.1	+0.3	-1.6	-0.9	-1.4	-1.8	-1.7	-0.8
HOCl	-0.5	-0.6	-0.9	+2.6	-4.6	-4.1	-0.1	+0.1	+0.9	+0.5
TOTAL Cl	0.0	-0.0	+0.1	+0.1	+0.1	+0.1	+0.0	+0.0	+0.0	0.0

ら、モデルの設計については難しい点を持っている。

参考文献

- 1) 村松久史・牧野行雄・廣田道夫：数値モデル，気象研究所技術報告，第6号，1982，pp.155-225.
- 2) 松野大郎・島崎達夫：大気科学講座3，成層圏と中間圏の大気，東京大学出版会，1981，pp.9-14.
- 3) Hisafumi Muramatsu: Dissociation Rates of Oxygen and Ozone Molecules in the

Table 2. Same as Table 1, but from the mean to the minimum solar activity

ALTITUDE	10 km	15 km	20 km	25 km	30 km	35 km	40 km	45 km	50 km	55 km
O ₃	0.0	+0.1	-0.2	-1.0	-2.5	-4.1	-4.5	-5.0	-5.1	-5.2
O (³ P)	+0.2	+0.3	+0.0	-0.7	-2.2	-4.0	-4.5	-5.0	-5.1	-5.3
O (¹ D)	+3.5	+3.7	+3.8	+3.6	+2.6	+0.4	-1.2	-3.6	-6.7	-8.3
O ₂	0.0	+0.1	-0.2	-1.0	-2.6	-4.1	-4.5	-5.0	-5.0	-5.2
H ₂ O	0.0	+0.0	+0.2	+0.3	+0.4	+0.4	+0.2	-0.1	-0.6	0.0
H	+0.9	+1.0	+1.0	-0.3	+0.6	+0.7	-2.6	-5.2	-7.5	-8.6
OH	+0.9	+1.2	+1.6	+1.5	+2.9	+3.8	+1.0	-1.6	-3.8	-4.5
HO ₂	+0.8	+1.0	+1.6	+1.4	+2.6	+3.4	+0.7	-1.6	-3.4	-3.8
H ₂ O ₂	0.0	+1.4	+2.3	+2.0	+3.7	+5.4	+1.7	-1.4	-2.9	-3.2
TOTAL H	+0.7	+1.4	+2.2	+2.0	+3.6	+5.1	+1.4	-1.5	-3.5	-4.2
CH ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	+0.1	+0.2	+0.6	+1.5	+3.2	0.0
CH ₃	+0.9	+1.2	+1.6	+1.6	+2.8	+3.7	+1.0	-0.8	-2.2	-7.3
CH ₃ O ₂	+0.2	+0.2	+0.2	+0.4	+1.2	+0.9	-1.6	-2.6	-2.9	-6.3
CH ₃ O	+0.8	+1.2	+1.6	+1.6	+2.6	+3.6	+1.2	-0.5	-1.7	-6.1
CH ₂ O	+0.4	+0.7	+1.0	+0.8	+1.3	+1.8	+0.6	+0.8	+1.5	-2.7
CHO	+1.2	+1.6	+2.0	+2.1	+3.3	+4.3	+1.2	-0.8	-2.2	-7.1
CO	0.0	-0.2	-0.7	-0.9	-0.8	-0.3	+0.2	+1.0	+1.5	-2.5
N ₂ O	0.0	+0.0	+0.1	+0.9	+2.0	+3.1	+4.3	+5.9	+7.9	0.0
N	0.0	0.0	+1.6	+2.0	+3.5	+6.4	+6.4	+4.7	+2.5	+1.6
NO	+0.6	+1.0	+1.4	+1.2	+1.3	+2.7	+2.9	+2.2	+1.2	+0.1
NO ₂	+0.6	+1.0	+1.1	+0.3	-1.0	-1.3	-1.4	-2.0	-2.6	-2.9
NO ₃	+0.4	+0.8	-0.8	-0.5	-2.4	-3.2	-2.6	-2.7	-3.0	-4.0
N ₂ O ₂	+0.9	+1.8	+1.8	-0.3	-3.6	-4.4	-3.7	-4.4	-5.2	-4.7
HNO ₃	-0.3	+0.4	+0.9	+2.0	+5.0	+8.5	+7.3	+4.7	+2.0	+1.3
ClONO ₂	+0.5	+0.9	+0.6	-0.6	-3.3	-3.4	-2.6	-0.8	+0.5	+1.6
HO ₂ NO ₂	+0.3	+0.9	+1.2	+0.3	+0.3	2.2	+1.5	-0.7	-1.5	-1.5
TOTAL N	0.0	+0.5	+1.1	+1.2	+1.2	+1.2	+1.1	+1.0	+0.7	0.0
CCl ₂ F ₂	0.0	+0.0	+0.1	+0.4	+0.8	+1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
CCl ₃ F	0.0	0.0	0.0	+0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CH ₃ Cl	0.0	-0.0	-0.3	-0.8	-1.5	-1.9	0.0	0.0	0.0	0.0
CCl ₄	0.0	+0.0	+0.2	+1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl	+0.8	+1.2	+1.6	+1.6	+4.0	+3.6	+1.6	+1.1	+0.5	-0.4
ClO	+0.3	+0.3	0.0	-0.5	+0.3	-2.6	-3.7	-2.9	-2.4	-1.6
HCl	0.0	+0.0	-0.0	+0.2	+1.6	+1.1	+1.4	+1.9	+1.8	+0.8
HOCl	+0.8	+0.9	+1.3	+1.3	+4.7	+4.4	+1.1	-0.1	-1.0	-0.6
TOTAL Cl	0.0	+0.1	+0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.0	0.0	0.0

Stratosphere and the Mesosphere, Papers in Meteor. and Geophys. 26, 1975, pp.219-264.

- 4) WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION: WMO GLOBAL OZONE RESEARCH AND MONITORING PROJECT, REPORT No. 11, MAY 1981, pp. A-20-A-31.
- 5) WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION: GLOBAL OZONE RESEARCH AND MONITORING PROJECT REPORT No. 16, ATMOSPHERIC OZONE, 1985, VOLUME III, KINETICS AND PHOTOCHEMISTRY, pp. 896-909.
- 6) BRASSEUR, G. AND P.C. SIMON: Stratospheric Chemical and Thermal Response to Long-Term Variability in Solar UV Irradiance, JOURNAL OF GEOPHYSICAL

- RESEARCH, VOL. 86, No. C 8, AUGUST 20, 1981, pp. 7345 - 7348.
- 7) WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION: GLOBAL OZONE RESEARCH AND MONITORING PROJECT REPORT No.16, ATMOSPHERIC OZONE, 1985, VOLUME II, SPECIAL INTRODUCTION FOR CHAPTERS 8, 9, 10, AND 11, pp.441 - 648.

付 録

Fig. A1. Photochemical reactions.

J1	O ₃	+hν	→ O(³ P)	+O(³ P)	1760 Å < λ < 2424 Å	J18	HNO ₃	+hν	→ OH	+NO ₂	1880 Å < λ < 3250 Å
J2	O ₃	+hν	→ O(¹ P)	+O(¹ D)	λ < 1760 Å	J19	H ₂ O	+hν	→ OH	+H	1300 Å < λ < 2420 Å
J3	O ₃	+hν	→ O ₂ (³ Σ _g ⁻)	+O(³ P)	3100 Å < λ	J20	HO ₂	+hν	→ OH	+O(³ P)	1850 Å < λ < 2700 Å
J4	O ₃	+hν	→ O ₂ (¹ Δ _g)	+O(¹ D)	2660 Å < λ < 3100 Å	J21	H ₂ O ₂	+hν	→ OH	+OH	1900 Å < λ < 3500 Å
J5	O ₃	+hν	→ O ₂ (¹ Σ _g ⁺)	+O(¹ D)	2000 Å < λ < 2660 Å	J22	CH ₄	+hν	→ CH ₃	+H	1350 Å < λ < 1600 Å
J6	O ₃	+hν	→ O ₂ (¹ Δ _g)	+O(³ S)	1800 Å < λ < 2000 Å	J23	CH ₂ O	+hν	→ CHO	+H	2400 Å < λ < 3340 Å
J7	O ₃	+hν	→ O ₂ (¹ Σ _g ⁺)	+O(³ S)	λ < 1800 Å	J24	N ₂ O	+hν	→ H ₂	+CO	2750 Å < λ < 3600 Å
J8	N ₂ O	+hν	→ N ₂	+O(¹ D)	1500 Å < λ < 3150 Å	J25	CO ₂	+hν	→ CO	+O(³ P)	1200 Å < λ < 1950 Å
J9	N ₂ O	+hν	→ NO	+N	1500 Å < λ < 1696 Å	J26	CF ₂ Cl	+hν	→ CF ₂ Cl	+Cl	1860 Å < λ < 2220 Å
J10	N ₂ O ₂	+hν	→ 2NO ₂	+O(³ P)	2050 Å < λ < 3800 Å	J27	CCl ₂ F	+hν	→ CCl ₂ F	+Cl	1860 Å < λ < 2250 Å
J11	N ₂ O ₂	+hν	→ NO ₂	+NO ₂	2050 Å < λ < 3800 Å	J28	CH ₂ Cl	+hν	→ CH ₂	+Cl	1750 Å < λ < 2125 Å
J12	NO ₂	+hν	→ N ₂	+O(¹ D)	5800 Å < λ < 9000 Å	J29	CCl ₄	+hν	→ CCl ₃	+Cl	1750 Å < λ < 2375 Å
J13	NO ₂	+hν	→ NO ₂	+O(³ P)	λ < 5800 Å	J30	HCl	+hν	→ H	+Cl	1400 Å < λ < 2200 Å
J14	NO	+hν	→ N	+O(³ P)	β, δ Bands	J31	ClONO ₂	+hν	→ ClO	+NO ₂	1860 Å < λ < 4600 Å
J15	NO ₂	+hν	→ NO	+O(³ P)	2450 Å < λ < 3980 Å	J32	HO ₂ NO ₂	+hν	→ NO ₂	+HO ₂	1902 Å < λ < 3300 Å
J16	NO ₂	+hν	→ NO	+O(¹ D)	1350 Å < λ < 2450 Å	J33	HOCl	+hν	→ OH	+Cl	1998 Å < λ < 4200 Å
J17	HNO ₃	+hν	→ H	+NO ₂	1650 Å < λ < 2400 Å						

Fig. A2. Chemical reactions and their rate constants. The rate constants for two-body reactions are in cm³ sec⁻¹ and those for three-body reactions are in cm⁶ sec⁻¹.

O(³ P)+O(³ P)+M→O ₂ +M	R1 (I)=4.8D-33*(300.0/T (I))**2.0	H+H ₂ O ₂ →H ₂ +HO ₂	R58 (I)=5.2D-12*DEXP(-1400.0/T (I))
O(³ P)+O ₂ →O ₃ +M	R2 (I)=6.0D-34*(300.0/T (I))**2.3	H+H ₂ O ₂ →OH+H ₂ O	R59 (I)=5.2D-12*DEXP(-1400.0/T (I))
O(³ P)+O ₂ →O ₃ +O ₂	R3 (I)=8.0D-12*DEXP(-2060.0/T (I))	H+NO ₂ →NO+OH	R60 (I)=5.8D-10*DEXP(-450.0/T (I))
O(¹ D)+O ₂ →O(³ P)+O ₂	R4 (I)=3.2D-11*DEXP(67.0/(I))	H ₂ +O(³ P)→H+OH	R61 (I)=1.6D-11*DEXP(-4750.0/T (I))
O(¹ D)+N ₂ →O(³ P)+N ₂	R5 (I)=1.8D-11*DEXP(107.0/T (I))	H ₂ +O(¹ D)→H+OH	R62=1.0D-10
O(¹ D)+O ₂ →O ₃ +O ₂	R6=1.2D-10	H ₂ +OH→H+H ₂ O	R63 (I)=1.2D-11*DEXP(-2200.0/T (I))
O(¹ D)+O ₂ →O ₃ +2*O(³ P)	R7=1.2D-10	CH ₄ +O(³ P)→CH ₃ +OH	R64 (I)=3.5D-11*DEXP(-4550.0/T (I))
N ₂ O+O(¹ D)→2*NO	R18=6.7D-11	CH ₄ +O(¹ D)→CH ₃ +OH	R65=1.4D-10
N ₂ O+O(¹ D)→N ₂ +O ₂	R19=4.9D-11	CH ₄ +O(¹ D)→CH ₂ O+H ₂	R66=1.4D-11
NO+O ₂ →NO ₂ +O ₂	R20 (I)=1.8D-12*DEXP(-1170.0/T (I))	CH ₄ +O ₂ →CH ₃ +OH+O ₂	R67 (I)=2.7D-13*DEXP(-7700.0/T (I))
NO+O(³ P)+M→NO ₂ +M	R21 (I)=9.0D-32*(T (I)/300.0)***(-1.5)	CH ₄ +OH→CH ₃ +H ₂ O	R68 (I)=2.4D-12*DEXP(-1710.0/T (I))
NO+NO ₂ →2*NO ₂	R22 (I)=1.3D-11*DEXP(0.0/T (I))	CH ₃ +O ₂ +M→CH ₂ O ₂ +M	R69 (I)=4.5D-31*(T (I)/300.0)***(-2.0)
NO ₂ +O(³ P)→NO+O ₂	R23=9.3D-12	CH ₃ +O ₂ →CH ₂ O+OH	R70 (I)=2.9D-13*DEXP(-940.0/T (I))
NO ₂ +O ₂ →NO ₂ +O ₂	R24 (I)=1.2D-13*DEXP(-2310.0/T (I))	CH ₂ O ₂ +NO→CH ₂ O+NO ₂	R71 (I)=4.2D-12*DEXP(180.0/T (I))
NO ₂ +O(³ P)+M→NO ₂ +M	R25 (I)=1.0D-31*(T (I)/300.0)***(-3.0)	CH ₂ O+HO ₂ →CH ₂ OOH+O ₂	R72 (I)=7.7D-14*DEXP(1300.0/T (I))
NO ₂ +NO ₂ +M→N ₂ O ₄ +M	R26 (I)=2.2D-30*(T (I)/300.0)***(-4.3)	CH ₂ O+CH ₂ O ₂ →2*CH ₂ O+O ₂	R73=1.6D-13
N ₂ O ₂ +M→NO ₂ +NO ₂ +M	R27 (I)=8.8D-6*DEXP(-9700.0/T (I))	CH ₂ O ₂ +CH ₂ O ₂ →CH ₂ OOH+CH ₂ O ₂	R74 (I)=1.6D-13*DEXP(220.0/T (I))
N+O(³ P)+M→NO+M	R28 (I)=1.8D-31*(T (I))**(-0.5)	CH ₂ O+O ₂ →CH ₂ O+HO ₂	R75 (I)=8.4D-14*DEXP(-1200.0/T (I))
N+O ₂ →NO+O(³ P)	R29 (I)=4.4D-12*DEXP(-3220.0/T (I))	CH ₂ O+NO→CH ₂ ONO	R76=6.8D-13
N+O ₂ →NO+O ₂	R30=5.7D-13	CH ₂ O+NO ₂ →CH ₂ ONO ₂	R77=6.0D-14
N+NO→N ₂ +O(³ P)	R31=3.4D-11	CH ₂ O+O(³ P)→CHO+OH	R78 (I)=3.0D-11*DEXP(-1550.0/T (I))
N ₂ O+H ₂ O→2*HNO ₂	R32=1.3D-20	CH ₂ O+OH→CHO+H ₂ O	R79=1.0D-11
HNO ₂ +O(³ P)→NO ₂ +OH	R33=3.0D-17	CH ₂ O+HO ₂ →CHO+H ₂ O ₂	R80 (I)=1.7D-12*DEXP(-4000.0/T (I))
HNO ₂ +OH→NO ₂ +H ₂ O	R34=8.5D-14	CHO+O ₂ →CO+HO ₂	R81 (I)=3.5D-12*DEXP(140.0/T (I))
NO+HO ₂ →NO ₂ +OH	R35 (I)=3.7D-12*DEXP(320.0/T (I))	CO+O(³ P)+M→CO ₂ +M	R82 (I)=6.5D-33*DEXP(-2180.0/T (I))
NO+OH+M→HNO ₂ +M	R36 (I)=7.0D-31*(T (I)/300.0)***(-2.6)	CO+OH→CO ₂ +H	R83=1.4D-13
NO+HO ₂ +M→HNO ₂ +M	R37=0.0	Cl+O ₂ →ClO+O ₂	R84 (I)=2.8D-11*DEXP(-157.0/T (I))
N+OH→NO+H	R38 (I)=2.3D-30*(T (I)/300.0)***(-1.8)	ClO+O(³ P)→Cl+O ₂	R85 (I)=4.7D-11*DEXP(50.0/T (I))
H ₂ O+O(¹ D)→2*OH	R39=5.3D-11	ClO+NO→Cl+NO ₂	R86 (I)=6.2D-12*DEXP(394.0/T (I))
H+O ₂ →OH+O ₂	R40 (I)=2.2D-10*DEXP(100.0/T (I))	Cl+CH ₂ →HCl+CH ₂	R87 (I)=9.6D-12*DEXP(-1200.0/T (I))
H+O ₂ +M→HO ₂ +M	R41 (I)=1.4D-10*DEXP(-470.0/T (I))	Cl+H ₂ →HCl+H	R88 (I)=3.7D-11*DEXP(-2100.0/T (I))
OH+O(³ P)→H+O ₂	R42 (I)=5.5D-32*(T (I)/300.0)***(-1.6)	Cl+HO ₂ →HCl+O ₂	R89 (I)=1.8D-11*DEXP(370.0/T (I))
OH+O ₂ →HO ₂ +O ₂	R43 (I)=2.2D-11*DEXP(117.0/T (I))	HCl+OH→Cl+H ₂ O	R90 (I)=2.6D-12*DEXP(-450.0/T (I))
OH+OH→H ₂ O+O ₂	R44 (I)=1.6D-12*DEXP(-940.0/T (I))	HCl+O(³ P)→Cl+OH	R91 (I)=1.0D-11*DEXP(-3690.0/T (I))
OH+OH+M→H ₂ O+O ₂ +M	R45 (I)=4.2D-12*DEXP(0.0/T (I))	NO ₂ +ClO+M→ClONO ₂ +M	R92 (I)=1.5D-31*(T (I)/300.0)***(-2.4)
HO ₂ +O(³ P)→OH+O ₂	R46 (I)=6.9D-31*(T (I)/300.0)***(-0.8)	ClONO ₂ +O(³ P)→ClO+NO ₂	R93 (I)=3.0D-12*DEXP(-1008.0/T (I))
HO ₂ +O ₂ →OH+2*O ₂	R47 (I)=3.0D-11*DEXP(200.0/T (I))	CF ₂ Cl+O(¹ D)→CF ₂ Cl+ClO	R94 (I)=1.4D-10*DEXP(100.0/T (I))
HO ₂ +OH→H ₂ O+O ₂	R48 (I)=1.4D-14*DEXP(-580.0/T (I))	CFCl ₂ +O(¹ D)→CFCl ₂ +ClO	R95 (I)=2.3D-10*DEXP(100.0/T (I))
HO ₂ +OH+M→H ₂ O+O ₂ +M	R49 (I)=1.7D-11*DEXP(316.0/T (I))	CH ₂ Cl+OH→CH ₂ Cl+H ₂ O	R96 (I)=1.8D-12*DEXP(-912.0/T (I))
H ₂ O+O(³ P)→HO ₂ +OH	R50 (I)=2.3D-13*DEXP(390.0/T (I))	CH ₂ Cl+O(¹ D)→CH ₂ Cl+OH	R97 (I)=4.0D-10*DEXP(100.0/T (I))
H ₂ O+O(³ P)+M→HO ₂ +O ₂ +M	R51 (I)=1.4D-12*DEXP(-2000.0/T (I))	CCl ₄ +O(¹ D)→CCl ₃ +ClO	R98 (I)=3.3D-10*DEXP(100.0/T (I))
H+OH→H ₂ +O(³ P)	R52 (I)=2.7D-12*DEXP(-2100.0/T (I))	HO ₂ +NO ₂ +M→HO ₂ NO ₂ +M	R99 (I)=1.5D-31*(T (I)/300.0)***(-1.2)
H+OH+M→H ₂ O+M	R53 (I)=3.1D-12*DEXP(-287.0/T (I))	HO ₂ NO ₂ +OH→NO ₂ +H ₂ O+O ₂	R100 (I)=1.1D-12*DEXP(120.0/T (I))
H+HO ₂ →OH+OH	R54 (I)=1.4D-14*DEXP(-3500.0/T (I))	HO+HO ₂ →HOC(=O)+O ₂	R101 (I)=4.6D-13*DEXP(710.0/T (I))
H+HO ₂ +M→H ₂ O+M	R55 (I)=6.1D-26*(T (I))**(-2.0)	ClO+OH→ClO+H ₂ O	R102 (I)=3.0D-12*DEXP(0.0/T (I))
H+HO ₂ →OH+OH	R56=7.4D-11	HOCl+O(³ P)→OH+ClO	R103 (I)=1.0D-11*DEXP(-1200.0/T (I))
H+HO ₂ →H ₂ +O ₂	R57=1.4D-11		

Fig. A3-1. Production and loss terms, and equation for the constituents.

CO3=Density of O₃, COP=Density of O (³P), COD=Density of O (¹D),
 COX=Density of O_x, CN2O=Density of N₂O, CCH4=Density of CH₄, ...,
 D1=J1=Dissociation rate for Fig. A1, DNO=JNO=Dissociation rate for Fig. A1, ...,
 A=Air density, FD=Q=Production term, FL=L=(Loss term)/n.

1. Oxygen group

$$\begin{aligned} \text{ROP} &= (\text{D3} + 2 * \text{R7} * \text{COD}) / (\text{R2} * \text{CO2} * \text{A}) \\ \text{ROD} &= (\text{D4} + \text{D5} + \text{D6} + \text{D7}) / ((\text{R4} * \text{CO2} + \text{R5} * \text{CN2}) * \text{R2} * \text{CO2} * \text{A}) \\ \text{AA} &= \text{R20} * \text{CNO} + \text{R24} * \text{CNO2} + \text{R30} * \text{CN} + \text{R41} * \text{CH} + \text{R44} * \text{COH} + \text{R48} * \text{CHO2} + \text{R67} \\ &\quad * \text{CCH4} + \text{R84} * \text{CCI} \\ \text{BB} &= \text{R21} * \text{CNO} * \text{A} + \text{R23} * \text{CNO2} + \text{R25} * \text{CNO2} * \text{A} + \text{R28} * \text{CN} * \text{A} + \text{R33} * \text{CHNO3} + \text{R43} \\ &\quad * \text{COH} + \text{R47} * \text{CHO2} + (\text{R51} + \text{R52}) * \text{CH2O2} + \text{R61} * \text{CH2} + \text{R64} * \text{CCH4} + \text{R78} * \text{CCH2O} \\ &\quad + \text{R82} * \text{CCO} * \text{A} + \text{R85} * \text{CCIO} + \text{R91} * \text{CHCl} + \text{R93} * \text{CCIONO2} + \text{R103} * \text{CHOCI} \\ \text{GG} &= (\text{R18} + \text{R19}) * \text{CN2O} + \text{R40} * \text{CH2O} + \text{R62} * \text{CH2} + (\text{R65} + \text{R66}) * \text{CCH4} + \text{R94} * \text{CCF2Cl} \\ &\quad + 95 * \text{CCFC13} + \text{R97} * \text{CCH3Cl} + \text{R98} * \text{CCC14} \\ \text{FD} &= 2 * (\text{D1} + \text{D2}) * \text{CO2} + \text{D8} * \text{CN2O} + \text{D10} * \text{CN2O5} + \text{D13} * \text{CNO3} + \text{DNO} * \text{CNO} + (\text{D15} \\ &\quad + \text{D16}) * \text{CNO2} + \text{DHO2} * \text{CHO2} + \text{DCO2} * \text{CCO2} + \text{R29} * \text{CN} * \text{CO2} + \text{R31} * \text{CN} * \text{CNO} \\ &\quad + \text{R45} * \text{COH} * \text{COH} + \text{R54} * \text{CH} * \text{COH} \\ \text{FL} &= (2 * \text{R1} * \text{COP} * \text{COP} * \text{A} + \text{R3} * \text{COP} * \text{CO3} + (\text{R6} + \text{R7}) * \text{COD} * \text{CO3} + \text{AA} * \text{CO3} + \text{BB} \\ &\quad * \text{COP} + \text{GG} * \text{COD}) / \text{COX} \\ \text{Upper layer: } \text{COX} &= \text{FD} / \text{FL}, \text{CO3} = \text{COX} / (1 + \text{ROP} + \text{ROD}), \text{COP} = \text{CO3} * \text{ROP}, \\ \text{COD} &= \text{CO3} * \text{ROD} \end{aligned}$$

2. Hydrogen group

(1) Density of H: CH=FD/FL

$$\begin{aligned} \text{FD} &= \text{D17} * \text{CHNO3} + \text{DH2O} * \text{CH2O} + \text{DCH4} * \text{CCH4} + \text{DCH2O} * \text{CCH2O} + \text{DHCl} * \text{CHCl} + \text{R3} \\ &\quad * \text{CN} * \text{COH} + \text{R43} * \text{COH} * \text{COP} + \text{R61} * \text{CH2} * \text{COP} + \text{R62} * \text{CH2} * \text{COD} + \text{R63} * \text{CH2} \\ &\quad * \text{COH} + \text{R83} * \text{CCO} * \text{COH} + \text{R88} * \text{CCI} * \text{CH2} \\ \text{FL} &= \text{R41} * \text{CO3} + \text{R42} * \text{CO2} * \text{A} + \text{R54} * \text{COH} + \text{R55} * \text{COH} * \text{A} + \text{R56} * \text{CHO2} + \text{R57} * \text{CHO2} \\ &\quad + \text{R58} * \text{CH2O2} + \text{R59} * \text{CH2O2} + \text{R60} * \text{CNO2} \end{aligned}$$

(2) Density of OH: COH=FD/FL

$$\begin{aligned} \text{FD} &= \text{D18} * \text{CHNO3} + \text{DH2O} * \text{CH2O} + \text{DHO2} * \text{CHO2} + 2 * \text{DH2O2} * \text{CH2O2} + \text{DHCl} * \text{CHCl} \\ &\quad + \text{R33} * \text{CHNO3} * \text{COP} + \text{R35} * \text{CNO} * \text{CHO2} + 2 * \text{R40} * \text{CH2O} * \text{COD} + \text{R41} * \text{CH} * \text{CO3} \\ &\quad + \text{R47} * \text{CHO2} * \text{COP} + \text{R48} * \text{CHO2} * \text{CO3} + \text{R51} * \text{CH2O2} * \text{COP} + 2 * \text{R56} * \text{CH} * \text{CHO2} \\ &\quad + \text{R59} * \text{CH} * \text{CH2O2} + \text{R60} * \text{CH} * \text{CNO2} + \text{R61} * \text{CH2} * \text{COP} + \text{R62} * \text{CH2} * \text{COD} + \text{R64} \\ &\quad * \text{CCH4} * \text{COP} + \text{R65} * \text{CCH4} * \text{COD} + \text{R67} * \text{CCH4} * \text{CO3} + \text{R70} * \text{CCH3} * \text{CO2} + \text{R78} \\ &\quad * \text{CCH2O} * \text{COP} + \text{R91} * \text{CHCl} * \text{COP} + \text{R97} * \text{CCH3Cl} * \text{COD} + \text{R103} * \text{CHOCI} * \text{COP} \\ \text{FL} &= \text{R34} * \text{CHNO3} + \text{R36} * \text{CNO} * \text{A} + \text{R38} * \text{CNO2} * \text{A} + \text{R39} * \text{CN} + \text{R43} * \text{COP} + \text{R44} * \text{CO3} \\ &\quad + \text{R45} * \text{COH} + \text{R46} * \text{COH} + \text{R49} * \text{CHO2} + \text{R53} * \text{CH2O2} + \text{R54} * \text{CH} + \text{R55} * \text{CH} * \text{A} \\ &\quad + \text{R63} * \text{CH2} + \text{R68} * \text{CCH4} + \text{R79} * \text{CCH2O} + \text{R83} * \text{CCO} + \text{R90} * \text{CHCl} + \text{R96} * \text{CCH3Cl} \\ &\quad + \text{R100} * \text{CHO2NO2} + \text{R102} * \text{CHOCI} \end{aligned}$$

(3) Density of HO2: CHO2=FD/FL

$$\begin{aligned} \text{FD} &= \text{DHO2NO2} * \text{CHO2NO2} + \text{R42} * \text{CH} * \text{CO2} * \text{A} + \text{R44} * \text{COH} * \text{CO3} + \text{R51} * \text{CH2O2} * \text{COP} \\ &\quad + \text{R53} * \text{CH2O2} * \text{COH} + \text{R58} * \text{CH} * \text{CH2O2} + \text{R75} * \text{CCH3O} * \text{CO2} + \text{R81} * \text{CCHO} * \text{CO2} \\ \text{FL} &= \text{DHO2} + \text{R37} * \text{CNO} * \text{A} + \text{R47} * \text{COP} + \text{R48} * \text{CO3} + \text{R49} * \text{COH} + 2 * \text{R50} * \text{CHO2} + \text{R56} \\ &\quad * \text{CH} + \text{R57} * \text{CH} + \text{R72} * \text{CCH3O2} + \text{R80} * \text{CCH2O} + \text{R89} * \text{CCI} + \text{R99} * \text{CNO2} * \text{A} + \text{R101} \\ &\quad * \text{CCIO} \end{aligned}$$

(4) Density of H2O2: CH2O2:

$$\begin{aligned} \text{FD} &= \text{R46} * \text{COH} * \text{COH} * \text{A} + \text{R50} * \text{CHO2} * \text{CHO2} + \text{R80} * \text{CCH2O} * \text{CHO2} \\ \text{FL} &= \text{DH2O2} + (\text{R51} + \text{R52}) * \text{COP} + \text{R53} * \text{COH} + \text{R58} * \text{CH} + \text{R59} * \text{CH} \\ \text{Upper layer } \text{CH2O2} &= \text{FD} / \text{FL} \end{aligned}$$

(5) TOTAL H=CH+COH+CHO2+2*CH2O2

3. Methane group

(1) Density of CH4: CCH4

$$\text{FD} = 0, \text{FL} = (\text{R65} + \text{R66}) * \text{COD} + \text{R68} * \text{COH} + \text{R64} * \text{COP} + \text{R67} * \text{CO3}$$

Fig. A3-2. Same as Fig. A3-1.

(2) Density of CH₃:

$$CCH_3 = CCH_4 * (DCH_4 + R64 * COP + R65 * COD + R67 * CO_3 + R68 * COH + R87 * CCl) / ((R69 * A + R70) * CO_2)$$

(3) Density of CH₃O₂:

$$CCH_{3O_2} = (DSQRT(4 * R69 * (R73 + R74) * CO_2 * A * CCH_3 + (R71 * CNO + R72 * CHO_2) * (R71 * CNO + R72 * CHO_2)) - R71 * CNO - R72 * CHO_2) / (2 * (R73 + R74))$$

(4) Density of CH₃O:

$$CCH_3O = CCH_{3O_2} * (R71 * CNO + 2 * R73 * CCH_{3O_2}) / (R75 * CO_2 + R76 * CNO + R77 * CNO_2)$$

(5) Density of CH₂O:

$$CCH_2O = (R66 * COD * CCH_4 + R70 * CO_2 * CCH_3 + R75 * CO_2 * CCH_3O) / (DCH_{2O1} + DCH_{2O2} + R78 * COP + R79 * COH + R80 * CHO_2)$$

(6) Density of CHO:

$$CCHO = CCH_2O * (DCH_{2O1} + R78 * COP + R79 * COH + R80 * CHO_2) / (R81 * CO_2)$$

(7) Density of CO: CCO

$$FD = DCH_{2O2} * CCH_2O + DCO_2 * CCO_2 + R81 * CO_2 * CCHO,$$

$$FL = R82 * COP * A + R83 * COH$$
 Upper layer: CCO = FD/FL

4. Nitrogen group

(1) Density of N₂O: CN₂O FD=0, FL=D₈+D₉+(R₁₈+R₁₉)*COD

(2) Density of TOTAL N: TLN

$$FD = 2 * R18 * CN_{2O} * COD + D_9 * CN_{2O}$$

$$FL = (2 * R31 * CN * CNO + R76 * CCH_3O * CNO + R77 * CCH_3O * CNO_2) / TLN$$

(3) Density of N, NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, HNO₃, ClONO₂, HO₂NO₂: CN, CNO, CNO₂, CNO₃, CN₂O₅, CHNO₃, CClONO₂, CHO₂NO₂:

$$RN_1 = (D_{15} + D_{16} + R_{23} * COP + R_{60} * CH) / (R_{20} * CO_3 + R_{21} * COP * A + 2 * R_{22} * CNO_3 + R_{35} * CHO_2 + R_{71} * CCH_3O_2 + R_{86} * CClO)$$

$$RN_2 = R_{38} * COH * A / (D_{18} + (D_{17} + R_{33} * COP + R_{34} * COH) * RN_5)$$

$$RN_3 = DNO / (R_{28} * COP * A + R_{29} * CO_2 + R_{30} * CO_3 + R_{39} * COH), RN_4 = RN_3 * RN_1$$

$$RN_5 = (R_{25} * COP * A + R_{24} * CO_3 + (D_{11} + R_{27} * A) * RN_5 + (DHNO_3 + R_{33} * COP + R_{34} * COH) * RN_2) / (D_{13} + 2 * R_{22} * CNO)$$

$$RN_6 = R_{26} * CNO_3 * A / (2 * D_{10} + D_{11} + R_{27} * A + 2 * R_{32} * CH_2O * RN_2)$$

$$RN_7 = R_{92} * CClO * A / (DClONO_2 + R_{93} * COP * RN_5)$$

$$RN_8 = R_{99} * CHO_2 * A / (DHO_2NO_2 + R_{100} * COH)$$

$$CNO_2 = TLN / (1 + RN_1 + RN_2 + RN_4 + RN_5 + 2 * RN_6 + RN_7 + RN_8), CN = RN_4 * CNO_2,$$

$$CNO = RN_1 * CNO_2, CNO_3 = RN_5 * CNO_2, CN_{2O_5} = RN_6 * CNO_2,$$

$$CHNO_3 = RN_2 * CNO_2, CClONO_2 = RN_7 * CNO_2, CHO_2NO_2 = RN_8 * CNO_2.$$

5. Chlorine group

(1) Density of CF₂Cl₂: CCF₂Cl₂ FD=0, FL=DCF₂Cl₂+R₉₄*COD

(2) Density of CFCl₃: CCFCl₃ FD=0, FL=DCFCl₃+R₉₅*COD

(3) Density of CH₃Cl: CCH₃Cl FD=0, FL=DCH₃Cl+R₉₆*COH+R₉₇*COD

(4) Density of CCl₄: CCl₄ FD=0, FL=DCCl₄+R₉₈*COD

(5) Density of TOTAL Cl: TLCl

$$FD = (DCF_2Cl_2 + R_{94} * COD) * CCF_2Cl_2 + (DCFCl_3 + R_{95} * COD) * CCFCl_3 + (DCH_3Cl + R_{96} * COH + R_{97} * COD) * CCH_3Cl + (DCCl_4 + R_{98} * COD) * CCl_4, FL = 0$$

(6) Density of Cl, ClO, HCl, ClONO₂, HOCl: CCl, CClO, CHCl, CClONO₂, CHOCl

$$RCl_1 = (DHCl + R_{90} * COH + R_{91} * COP) / (R_{87} * CCH_4 + R_{88} * CH_2 + R_{89} * CHO_2)$$

$$RCl_2 = RCl_1 * R_{84} * CO_3 / (R_{85} * COP + R_{86} * CNO)$$

$$RCl_3 = RCl_2 * R_{101} * CHO_2 / (R_{102} * COH + R_{103} * COP + DHOCl * R_{84} * CO_3)$$

$$CHCl = (TLCl - CClONO_2) / (1 + RCl_1 + RCl_2 + RCl_3), CCl = RCl_1 * CHCl,$$

$$CClO = RCl_2 * CHCl, CHOCl = RCl_3 * CHCl, CClONO_2 = CClONO_2$$