

УДК 523.43-852

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК НОЧНОГО ГИДРОКСИЛА НА МАРСЕ И ВНУТРИГОДОВЫЕ ВАРИАЦИИ

© 2023 г. Д. С. Шапошников<sup>a, \*</sup>, М. Григалашвили<sup>b</sup>, А. С. Медведев<sup>b</sup>,  
Г. Р. Зоннеманн<sup>b</sup>, П. Хартог<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Московский физико-технический институт (НИУ), Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт исследований Солнечной системы им. Макса Планка, Гёттинген, Германия

\*e-mail: shaposhnikov@phystech.edu

Поступила в редакцию 02.02.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Наблюдения за эмиссиями колебательно-возбужденного гидроксидла (ОН\*) широко используются для получения информации о динамике и составе атмосферы. Мы представляем несколько аналитических приближений для характеристик гидроксидного слоя в марсианской атмосфере, таких как концентрация ОН\* у максимума и высота максимума, а также соотношения для оценки влияния различных факторов на слой ОН\* в ночных условиях. Эти характеристики определяются температурой окружающей среды, концентрацией атомарного кислорода и их вертикальными градиентами. Полученные соотношения применены к результатам численного моделирования с помощью модели глобальной циркуляции атмосферы для предсказания сезонного поведения гидроксидного слоя на Марсе. Годовые и внутригодовые вариации концентрации возбужденного гидроксидла и высоты слоя по данным моделирования имеют как некоторые сходства с земными, так и существенные различия. Концентрация и высота максимума в экваториальных, северных и южных средних широтах меняются в зависимости от сезона, при этом максимальные концентрации и наименьшая высота приходятся на первую половину года. Модельные расчеты подтвердили наличие пика концентрации ОН\* в полярных широтах зимой на высоте примерно 50 км со значениями объемных плотностей эмиссии  $2.1, 1.4$  и  $0.6 \times 10^4$  фотонов  $\text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$  для переходов колебательных уровней 1–0, 2–1, 2–0, соответственно. Полученные соотношения могут быть использованы для анализа измерений и интерпретации их вариаций.

**Ключевые слова:** Марс, атмосфера, возбужденный гидроксид, свечение атмосферы

**DOI:** 10.31857/S0320930X23010061, **EDN:** HENQZV

### ВВЕДЕНИЕ

С середины прошлого века слой возбужденного гидроксидла (ОН\*) в области мезопаузы Земли привлекает внимание, поскольку он широко используется для изучения распределений малых газовых составляющих, динамических вариаций и температурного режима атмосферы (Krasovskiy, 1963; Shefov, 1969). В частности, наблюдаемые свечения ОН\* интенсивно применялись для получения информации о приливах (например, Lopez-Gonzalez и др., 2005; Gavriluyeva и др., 2009; Xu и др., 2010), планетарных волнах (например, Burti и др., 2005; Lopez-Gonzalez и др., 2009; Reisin и др., 2014) и внутренних гравитационных волнах (например, Gavrilov и др., 2002; Pоров и др., 2018; 2020). В эмиссиях ОН\* были обнаружены сигналы квазидвухлетних колебаний (Гао и др., 2010). Эти эмиссии использовались для изучения явлений внезапного стратосферного нагревания (Pertsev и др., 2013; Shepherd и др., 2020; Medvedeva

и др., 2019; Medvedeva, Ratovsky, 2020). Наблюдения за свечениями ОН\* использовались для восстановления трендов и вариаций температуры, вызванных 11-летним солнечным циклом (например, Pertsev, Perminov, 2008; Ammosov и др., 2014; Dalin и др., 2020; Perminov и др., 2014; 2021). Более того, концентрации некоторых химических составляющих, таких как атомарный кислород и атомарный водород, в районе земной мезопаузы весьма затруднительно измерять прямыми методами, и поэтому используются эмиссионные методы дистанционного зондирования, и, в частности, измерения по эмиссиям колебательно-возбужденного гидроксидла (Russell и др., 2005; Mlynczak и др., 2013; 2014).

Для Марса и Венеры признанным трейсером динамики является ночное свечение молекулярного кислорода в полосе 1.27 мкм (Bertaux и др., 2012). На Венере, благодаря наблюдениям в эксперименте VIRTIS, свечение позволило просле-

дальше солнечно-антисолнечную циркуляцию и даже определить скорости и направления ветров (Gorinov и др., 2018).

Недавно свечения колебательно-возбужденного гидроксиды были обнаружены в атмосфере Венеры (Piccioni и др., 2008; Gérard и др., 2010; Soret и др., 2010) и на Марсе (Clancy и др., 2013). И хотя в настоящий момент на орбите Марса не проводится ни одного эксперимента для измерения свечения гидроксиды с точностью, достаточной для получения хотя бы каких-либо пространственных и временных вариаций, наличие  $\text{OH}^*$  на этих планетах открывает новые возможности для будущих исследований, и нет сомнений, что эмиссионные методы дистанционного зондирования вскоре найдут свое применение и в марсианской атмосфере. В этом случае встанет вопрос о вариациях слоя гидроксиды на Марсе. Морфология и внутригодовые вариации слоя  $\text{OH}^*$  являются маркерами процессов, связанных с образованием и разрушением возбужденного гидроксиды, которые, в свою очередь, важны для интерпретации наблюдений. Для изучения морфологии и изменчивости слоя необходимо выбрать некоторые параметры, наилучшим образом характеризующие поведение слоя во времени и пространстве. В случае  $\text{OH}^*$  естественным выбором являются концентрация  $\text{OH}^*$  в максимуме (которая прямо пропорциональна объемной эмиссии) и высота этого максимума. В следующем разделе мы аналитически получим несколько приближений для этих параметров, а также для относительных вариаций слоя  $\text{OH}^*$  в марсианской атмосфере. Эти аналитические приближения, в отличие от полного решения, основываются на меньшем числе неизвестных параметров (концентраций малых химических примесей) и потому более удобны для анализа и, возможно, для будущих экспериментов. В разделе “Расчеты и обсуждение” мы проиллюстрируем применимость полученных формул на примере данных Mars Climate Database (MCD). Выводы приведены в последнем разделе.

### ВЫВОД АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБЛИЖЕНИЙ

Перечень химических реакций, влияющих на формирование возбужденного гидроксиды в ночной марсианской атмосфере, а также реакции столкновительной деактивации (“гашения” или “quenching”)  $\text{OH}^*$  и спонтанной эмиссии вместе с соответствующими скоростями приведен в таблице. В этот список не включена реакция радикалов гидропероксида ( $\text{HO}_2$ ) с атомарным кислородом, поскольку она представляет собой незначи-

тельный (или даже несуществующий) источник заселения колебательно-возбужденных уровней гидроксиды (Xu и др., 2012; García-Muñoz и др., 2005; Meriwether, Jr., 1989; McDade, Llewellyn, 1987; Llewellyn и др., 1978). Данная реакция была введена как источник колебательно-возбужденного гидроксиды в 1970-х гг. прошлого века Nagy и др. (1976) как гипотеза, выдвинутая из энергетических соображений (энергии этой экзотермической реакции достаточно для того, чтобы получить  $\text{OH}^*$  до шестого вибрационного уровня, включительно), и была применена несколькими авторами в 1980-х гг. для того, чтобы объяснить расхождения между наблюдаемыми эмиссиями и результатами расчетов (Takahashi, Batista, 1981; Turnbull, Lowe, 1983). На тот момент не существовало достаточно хороших измерений и расчетов коэффициентов гашения молекулярным и атомарным кислородом, коэффициентов спонтанной эмиссии, коэффициентов выхода реакции озона с атомарным водородом. Но уже Llewellyn и др. (1978) отметили, что с рассчитанными ими новыми коэффициентами гашения необходимость в новом источнике  $\text{OH}^*$  отпадает. Далее, Кауэ (1988) по результатам лабораторных измерений показал, что заселение выше третьего колебательного уровня невозможно. Более того, коэффициенты заселения первых трех уровней были предложены (Makhlouf и др., 1995) с помощью общих рассуждений. К настоящему времени не было получено более точных сведений о коэффициентах выхода. Кроме того, при использовании новых рассчитанных и полученных в результате лабораторных измерений коэффициентов гашения, коэффициентов спонтанной эмиссии, коэффициентов выхода для реакции озона и атомарного водорода, применения реакции гидропероксида и атомарного кислорода для получения согласования измерений  $\text{OH}^*$  эмиссий не требуется (Xu и др., 2012; McDade, Llewellyn, 1987). Хотя некоторые авторы до сих пор применяют эту реакцию, следуя (García-Muñoz и др., 2005), мы сочли возможным ее опустить до появления более веских аргументов в пользу значимости этой реакции, основанных на лабораторных измерениях. Таким образом, отправной точкой нашего рассмотрения является почти полная система реакций для  $\text{OH}^*$  при ночных условиях.

Далее мы предполагаем, что возбужденный гидроксил находится в фотохимическом равновесии ночью (García-Muñoz и др., 2005). Это позволяет явно выразить концентрацию гидроксиды на всех уровнях возбуждения  $[\text{OH}_v]$  в виде:

$$[\text{OH}_v] \approx \frac{\left( f_v r_1 [\text{H}][\text{O}_3] + \sum_{v'=v+1}^9 A_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{CO}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 G_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{N}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 B_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{O}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 D_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{O}] + \sum_{v'=v+1}^9 E_{v'v} [\text{OH}_{v'}] \right)}{\left( \sum_{v''=0}^{v-1} A_{vv''} [\text{CO}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} G_{vv''} [\text{N}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} B_{vv''} [\text{O}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} D_{vv''} [\text{O}] + \sum_{v''=0}^{v-1} E_{vv''} + r_4(v)[\text{O}] \right)}, \quad \left( \begin{matrix} v < v' \\ v'' < v \end{matrix} \right), \quad (1)$$

где  $v$  – колебательное число;  $f_v$  – выход первой реакции для различных колебательных уровней,  $r$  – скорости реакций,  $A$ ,  $B$ ,  $G$  и  $D$  – коэффициенты гашения углекислым газом, молекулярным кислородом, молекулярным азотом и атомарным кислородом, соответственно. Здесь и далее квадратные скобки обозначают концентрацию кон-

кретного химического компонента. Соотношение (1) можно упростить, если рассматривать только основные процессы образования и радиационной релаксации, а именно реакцию озона с атомарным водородом, гашение углекислым газом, молекулярным кислородом и молекулярным азотом:

$$[\text{OH}_v] \approx \frac{\left( f_v r_1 [\text{H}][\text{O}_3] + \sum_{v'=v+1}^9 A_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{CO}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 B_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{O}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 G_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{N}_2] \right)}{\left( \sum_{v''=0}^{v-1} A_{vv''} [\text{CO}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} B_{vv''} [\text{O}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} G_{vv''} [\text{N}_2] \right)}, \quad \left( \begin{matrix} v < v' \\ v'' < v \end{matrix} \right). \quad (2)$$

В (2) мы пренебрегли спонтанной эмиссией и гашением атомарным кислородом, поскольку на Марсе эти процессы выражены слабо. Например, коэффициенты полной спонтанной эмиссии для  $\text{OH}_{v=9}$  и  $\text{OH}_{v=1}$  составляют  $E_9 = 199.2495 \text{ c}^{-1}$  и  $E_1 = 17.62 \text{ c}^{-1}$ , соответственно (Ху и др., 2012). С другой стороны,  $[\text{CO}_2] \geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$  на 50 км (например, Krasnopolsky, Lefèvre, 2013; Nair и др., 1994), скорости гашения в результате столкновений с углекислым газом составляют  $A_9 = 9.1 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$  и  $A_1 = 2.9 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$  (Krasnopolsky, 2013; García-Muñoz и др., 2005; Dodd и др., 1991; Chalamala, Copeland, 1993; Soret и др., 2012). Перемножая концентрацию  $\text{CO}_2$  на скорость гашения, получаем значения первого члена в знаменателе (1) больше  $9 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$  и  $2.9 \times 10^2 \text{ c}^{-1}$  для соответствующих колебательных уровней, что значительно превосходит величину соответствующего члена для спонтанной эмиссии ( $E_9 = 199.2495 \text{ c}^{-1}$  и  $E_1 = 17.62 \text{ c}^{-1}$ , см. выше). Концентрации атомарного кислорода на высоте 50–60 км составляют около  $10^9$ – $10^{11} \text{ см}^{-3}$  (например, Krasnopolsky, Lefèvre, 2013; Krasnopolsky, 2010; 2006). Caridade и др. (2013)

получили для реактивного ( $\text{O} + \text{OH}_v \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ ) и неактивного ( $\text{O} + \text{OH}_v \rightarrow \text{OH}_{v < v} + \text{O}$ ) гашения атомарным кислородом скорости  $7.7 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$  и  $6 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$  для  $v = 9$  и  $v = 1$ , соответственно (при температуре  $T = 160 \text{ K}$ ). Следовательно, соответствующие потери при столкновениях с атомарным кислородом составляют менее  $8$ – $6 \text{ c}^{-1}$  для всех колебательных уровней, и ими можно пренебречь по сравнению с уже упомянутой деактивацией в результате столкновений с  $\text{CO}_2$ .

Аналогично работе García-Muñoz и др. (2005) мы предполагаем, что озон тоже находится в фотохимическом равновесии вблизи ночного слоя  $\text{OH}^*$ . Тогда уравнение баланса озона можно представить в виде:

$$r_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{CO}_2] = r_1 [\text{O}_3][\text{H}] + r_3 [\text{O}][\text{O}_3]. \quad (3)$$

В данном соотношении мы пренебрегли вкладом молекулярного азота и молекулярного кислорода в реакции трех тел (в левой части), потому что суммарная концентрация этих примесей составляет менее 3% от концентрации окружающей атмосферы, тогда как концентрация углекислого газа ~96%.

Список реакций, скорости реакций, коэффициенты гашения и коэффициенты спонтанного излучения, использованные в статье

	Реакции	Коэффициенты	Ссылки
1	$\text{H} + \text{O}_3 \xrightarrow{f_v r_1} \text{OH}_{v=5, \dots, 9} + \text{O}_2$	$r_1 = 1.4 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{-470}{T}\right)$ $f_{v=9, \dots, 5} = 0.47, 0.34, 0.15, 0.03, 0.01$	Burkholder и др. (2020), Adler-Golden (1997)
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{CO}_2$	$r_2 = 6.1 \times 10^{-34} (298/T)^{2.4}$	Burkholder и др. (2020)
3	$\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	$r_3 = 8 \times 10^{-12} \exp\left(\frac{-2060}{T}\right)$	Burkholder и др. (2020)
4	$\text{O} + \text{OH}_{v=1, \dots, 9} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$r_4 (v = 9, \dots, 1) = (5.42, 4.8, 4.42, 4, 3.77, 4.43, 3.74, 3, 3.15) \times 10^{-11}$	Caridade и др. (2013)
5	$\text{OH}_v + \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{O} \rightarrow \text{OH}_{v' < v} + \text{CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{O}$	$A_{v'v}, B_{v'v}, G_{v'v}, D_{v'v}$ . См. текст	Adler-Golden (1997), Makhlof и др. (1995), Krasnopolsky (2013), Caridade и др. (2013)
6	$\text{OH}_v \rightarrow \text{OH}_{v' < v} + h\nu$	$E_{v'v}$	Ху и др. (2012)

Доля реакции озона с атомарным кислородом в общих потерях озона невелика, так как для типичных температур на высоте 50–60 км (~150 К) скорость реакции  $r_3$  (~ $8.7 \times 10^{-18} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ) примерно в  $10^6$  раз меньше  $r_1$  (~ $6.1 \times 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ ), но концентрация атомарного водорода меньше концентрации атомарного кислорода не более чем в

~ $10^2$ – $10^3$  раз в этой области (Nair и др., 1994; García-Muñoz и др., 2005; Krasnopolsky, 2006; Krasnopolsky, Lefèvre, 2013). Поэтому вторым слагаемым в правой части (3) можно пренебречь:

$$r_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{CO}_2] \approx r_1 [\text{O}_3][\text{H}]. \quad (4)$$

Подстановка (4) в первый член числителя (2) дает:

$$[\text{OH}_v] \approx \frac{\left( f_v r_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{CO}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 A_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{CO}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 B_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{O}_2] + \sum_{v'=v+1}^9 G_{v'v} [\text{OH}_{v'}][\text{N}_2] \right)}{\sum_{v''=0}^{v-1} A_{vv''} [\text{CO}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} B_{vv''} [\text{O}_2] + \sum_{v''=0}^{v-1} G_{vv''} [\text{N}_2]}, \quad \left( \begin{array}{l} v < v' \\ v'' < v \end{array} \right). \quad (5)$$

Концентрации молекулярного кислорода и молекулярного азота линейно пропорциональны концентрации углекислого газа ( $[\text{O}_2] = \alpha [\text{CO}_2] = \beta M$ ,  $[\text{N}_2] = \chi [\text{CO}_2]$ , где  $M$  – концентрация воздуха, и  $\alpha, \beta, \chi$  – коэффициенты пропорциональности) на высотах слоя  $\text{OH}^*$  (например, Krasnopolsky, 2010; Krasnopolsky, Lefèvre, 2013). Это позволяет исключить зависимости от концентраций  $[\text{O}_2]$  и  $[\text{N}_2]$ , и представить (5) в виде:

$$[\text{OH}_v] \approx \frac{\beta f_v r_2 [\text{O}] M + [\text{OH}_{v'}] \sum_{v'=v+1}^9 C_{v'v}}{\sum_{v''=0}^{v-1} C_{vv''}}, \quad \left( \begin{array}{l} v < v' \\ v'' < v \end{array} \right), \quad (6)$$

где  $\sum_{v'=v+1}^9 C_{v'v} = \sum_{v'=v+1}^9 A_{v'v} + \alpha \sum_{v'=v+1}^9 B_{v'v} + \chi \sum_{v'=v+1}^9 G_{v'v}$  и  $\sum_{v''=0}^{v-1} C_{vv''} = \sum_{v''=0}^{v-1} A_{vv''} + \alpha \sum_{v''=0}^{v-1} B_{vv''} + \chi \sum_{v''=0}^{v-1} G_{vv''}$ .

Записывая числовое значение скорости реакции  $r_2$  в явном виде и преобразуя (6), получаем:

$$[\text{OH}_v] \approx \varepsilon \gamma_v [\text{O}] T^{-2.4} M, \quad (7)$$

где  $\varepsilon = 6.1 \times 10^{-24} \times 298^{2.4} \beta$  и  $\gamma_v = \frac{f_v + \sum_{v'=v+1}^9 \gamma_{v'} C_{v'v}}{\sum_{v''=0}^{v-1} C_{vv''}}$ , ( $f_{v>9 \cup v<5} = 0, v < v', v'' < v$ ).

Отметим, что коэффициент  $\varepsilon$  зависит от  $r_2$  и, сле-

довательно, может меняться. Например, Krasnopolsky (2013), García-Muñoz и др. (2005) использовали  $r_2 = 1.2 \times 10^{-27}$ , следуя работе Lindner (1988). Другие значения  $r_2$ , использованные в предыдущих исследованиях, включают  $2.7 \times 10^{-34} \times 300^{2.4}$  (Krasnopolsky, 2006),  $1.4 \times 10^{-34} \times 300^{2.4}$  (Krasnopolsky, Lefèvre, 2013) и  $1.5 \times 10^{-34} \times 300^{2.4}$  (Lefèvre и др., 2004). Несмотря на различия, все исследователи пришли к единому мнению, что  $r_2 \sim T^{-2.4}$ .

*Максимальная концентрация гидроксильного слоя и его высота*

Теперь мы можем вывести выражения для максимальной концентрации гидроксильного слоя  $\text{OH}^*$  и высоты этого максимума. Для этого исключим концентрацию воздуха  $M$  (в основном состоящего из углекислого газа) из (7) по закону идеального газа:

$$[\text{OH}_v] \approx \vartheta_v T^{-3.4} [\text{O}] p, \quad (8)$$

где  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $p$  – давление, а также используется обозначение  $\vartheta_v = \epsilon \gamma_v / k_b$ . Строго говоря, величина  $\vartheta_v$  температурно зависима, поскольку все коэффициенты гашения, а также выход реакции  $f_v$  имеют температурную зависимость, однако на данный момент такие зависимости плохо изучены, кроме того эти зависимости, по мнению многих исследователей, весьма слабы в диапазоне вариаций температуры в средней атмосфере Марса и составляют величины на порядок меньше квадратичной зависимости (к примеру, Caridade и др. (2013) и ссылки в данной статье). Поэтому в нашей работе, как и в работах других авторов, посвященных эмиссиям колебательно-возбужденного гидроксидла в земной и марсианской атмосферах, мы принимаем эти коэффициенты, и следовательно,  $\vartheta_v$  константами. Дифференцируя (8) по давлению и приравнивая результат к нулю, получаем для давления в локальном максимуме концентрации  $\text{OH}^*$ :

$$p_{\max} \approx \frac{1}{3.4 \frac{\partial \ln T}{\partial p} - \frac{\partial \ln [\text{O}]}{\partial p}} \approx 1 / \left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \ln \left( \frac{T^{3.4}}{[\text{O}]} \right) \right) \right). \quad (9)$$

Подставив (9) в (8), получим значение максимальной концентрации возбужденного гидроксидла:

$$[\text{OH}_v]_{\max} \approx \frac{\vartheta_v T^{-3.4} [\text{O}]}{3.4 \frac{\partial \ln T}{\partial p} - \frac{\partial \ln [\text{O}]}{\partial p}} \approx \frac{\vartheta_v T^{-3.4} [\text{O}]}{\frac{\partial}{\partial p} \left( \ln \left( \frac{T^{3.4}}{[\text{O}]} \right) \right)}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) видно, что пиковая концентрация  $\text{OH}^*$  и высота этого максимума в явном виде определяются вертикальными профилями температуры, концентрации атомарного кислорода и

коэффициента  $\vartheta_v$ , включающего различные константы. Следует обратить внимание, что приведенные выше формулы справедливы только в окрестности слоя  $\text{OH}^*$ , потому что были использованы несколько допущений, которые выполняются только в данной области.

*Вариации гидроксильного слоя*

Для получения связи между относительными вариациями концентраций колебательно-возбужденного гидроксидла (а, следовательно, наблюдаемой объемной эмиссии) и параметрами, определяющими вариации концентрации слоя  $\text{OH}^*$ , разложим плотность атомарного кислорода, температуру и плотность воздуха на средние ( $[\bar{\text{O}}], \bar{T}, \bar{M}$ ) и отклонения ( $[\text{O}]', T', M'$ ), где черта означает соответствующее (пространственное, временное или то и другое) усреднение, и подставим их в (7):

$$[\text{OH}_v] = \epsilon \gamma_v \left( [\bar{\text{O}}] + [\text{O}]' \right) (\bar{T} + T')^{-2.4} \left( [\bar{M}] + [M]' \right). \quad (11)$$

Колебания относительной температуры  $T'/\bar{T}$  в районе максимума  $\text{OH}^*$  на Марсе невелики. Это позволяет применить разложение в ряд Тейлора по температуре в (11). Перемножение всех выражений в (11) дает:

$$\begin{aligned} [\text{OH}_v] \approx & \epsilon \gamma_v [\bar{\text{O}}] \bar{T}^{-2.4} [\bar{M}] + \epsilon \gamma_v [\bar{\text{O}}] \bar{T}^{-2.4} [M]' + \\ & + \epsilon \gamma_v [\text{O}]' \bar{T}^{-2.4} [\bar{M}] - 2.4 \epsilon \gamma_v [\bar{\text{O}}] T' \bar{T}^{-3.4} [\bar{M}] + \\ & + \epsilon \gamma_v [\text{O}]' \bar{T}^{-2.4} [M]' - 2.4 \epsilon \gamma_v [\bar{\text{O}}] T' \bar{T}^{-3.4} [M]' - \\ & - 2.4 \epsilon \gamma_v [\text{O}]' T' \bar{T}^{-3.4} [\bar{M}] - 2.4 \epsilon \gamma_v [\text{O}]' T' \bar{T}^{-3.4} [M]'. \end{aligned} \quad (12)$$

Концентрация возбужденного гидроксидла для конкретного колебательного числа может быть записана в более компактной форме:

$$\begin{aligned} [\text{OH}_v] \approx & [\overline{\text{OH}_v}] + [\text{OH}_v]''_M + [\text{OH}_v]''_O + [\text{OH}_v]''_T + \\ & + [\text{OH}_v]''_{OM} + [\text{OH}_v]''_{TM} + [\text{OH}_v]''_{TO} + \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

где используются следующие обозначения:

$$\begin{aligned} [\overline{\text{OH}_v}] &= \epsilon \gamma_v \bar{T}^{-2.4} [\bar{\text{O}}] [\bar{M}], \\ [\text{OH}_v]''_M &= \epsilon \gamma_v \bar{T}^{-2.4} [\bar{\text{O}}] [M]', \\ [\text{OH}_v]''_O &= \epsilon \gamma_v \bar{T}^{-2.4} [\text{O}]' [\bar{M}], \\ [\text{OH}_v]''_T &= -2.4 \epsilon \gamma_v T' \bar{T}^{-3.4} [\bar{\text{O}}] [\bar{M}], \\ [\text{OH}_v]''_{OM} &= \epsilon \gamma_v \bar{T}^{-2.4} [\text{O}]' [M]', \\ [\text{OH}_v]''_{TM} &= -2.4 \epsilon \gamma_v T' \bar{T}^{-3.4} [\bar{\text{O}}] [M]', \\ [\text{OH}_v]''_{TO} &= -2.4 \epsilon \gamma_v T' \bar{T}^{-3.4} [\text{O}]' [\bar{M}]. \end{aligned}$$

Следовательно, линейные части (RV' от relative variation) относительных вариаций концентрации

ОН\* могут быть выражены через относительные вариации температуры, атомарного кислорода и концентрации воздуха:

$$\begin{aligned} RV'_T &\equiv \frac{[\text{OH}_v]'_T}{[\text{OH}_v]} = -2.4 \frac{T'}{T}, \\ RV'_O &\equiv \frac{[\text{OH}_v]'_O}{[\text{OH}_v]} = \frac{[O]'}{[O]}, \\ RV'_M &\equiv \frac{[\text{OH}_v]'_M}{[\text{OH}_v]} = \frac{[M]'}{[M]}. \end{aligned} \quad (14)$$

Вторые моменты ( $RV''$ ) относительных вариаций концентраций равны:

$$\begin{aligned} RV''_{TM} &\equiv \frac{[\text{OH}_v]''_{TM}}{[\text{OH}_v]} = -2.4 \frac{T'[M]'}{T[M]}, \\ RV''_{OM} &\equiv \frac{[\text{OH}_v]''_{OM}}{[\text{OH}_v]} = \frac{[O]'[M]'}{[O][M]}, \\ RV''_{TO} &\equiv \frac{[\text{OH}_v]''_{TO}}{[\text{OH}_v]} = -2.4 \frac{T'[O]'}{T[O]}. \end{aligned} \quad (15)$$

При выводе формул (14) и (15), а именно при манипуляциях с плотностью частиц воздуха, неявно предполагалось, что вариации высоты слоя ОН\* не превышают высоты однородной атмосферы. Поэтому полученные уравнения справедливы только тогда, когда смещения слоя ОН\* от средней высоты не превышают высоты однородной атмосферы. В земной атмосфере это условие выполняется для суточных и внутрисезонных вариаций, вызванных гравитационными волнами, а также для годовых циклов на широтах, где отклонения высоты слоя ОН\* относительно невелики. Аналогичную осторожность следует соблюдать, когда (14) и (15) применяются для условий на Марсе.

## РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В этом разделе мы проверяем применимость полученных формул. Они содержат фотохимические параметры в самом общем виде. В частности, они предполагают мультиквантовую релаксацию для процессов гашения и спонтанной эмиссии, когда происходят переходы со всех колебательных уровней выше на все уровни ниже. На сегодняшний день известны не все мультиквантовые коэффициенты гашения углекислым газом и молекулярным азотом. В литературе приводятся только скорости так называемого столкновительного каскадного гашения (McDade, Llewellyn, 1987), когда происходят переходы только на один уровень ниже. Самое последнее обновление этих коэффициентов было представле-

но Krasnopolsky (2013) и Makhlouf и др. (1995) для гашения углекислым газом и молекулярным азотом, соответственно. Мы приняли эти значения в наших расчетах. А именно, мы используем диагональную матрицу для  $A_{vv'}$  и  $G_{vv'}$  для переходов  $v \rightarrow v-1$  со значениями из работ Krasnopolsky (2013) и Makhlouf и др. (1995) и приравниваем нулю недиагональные члены для других переходов.

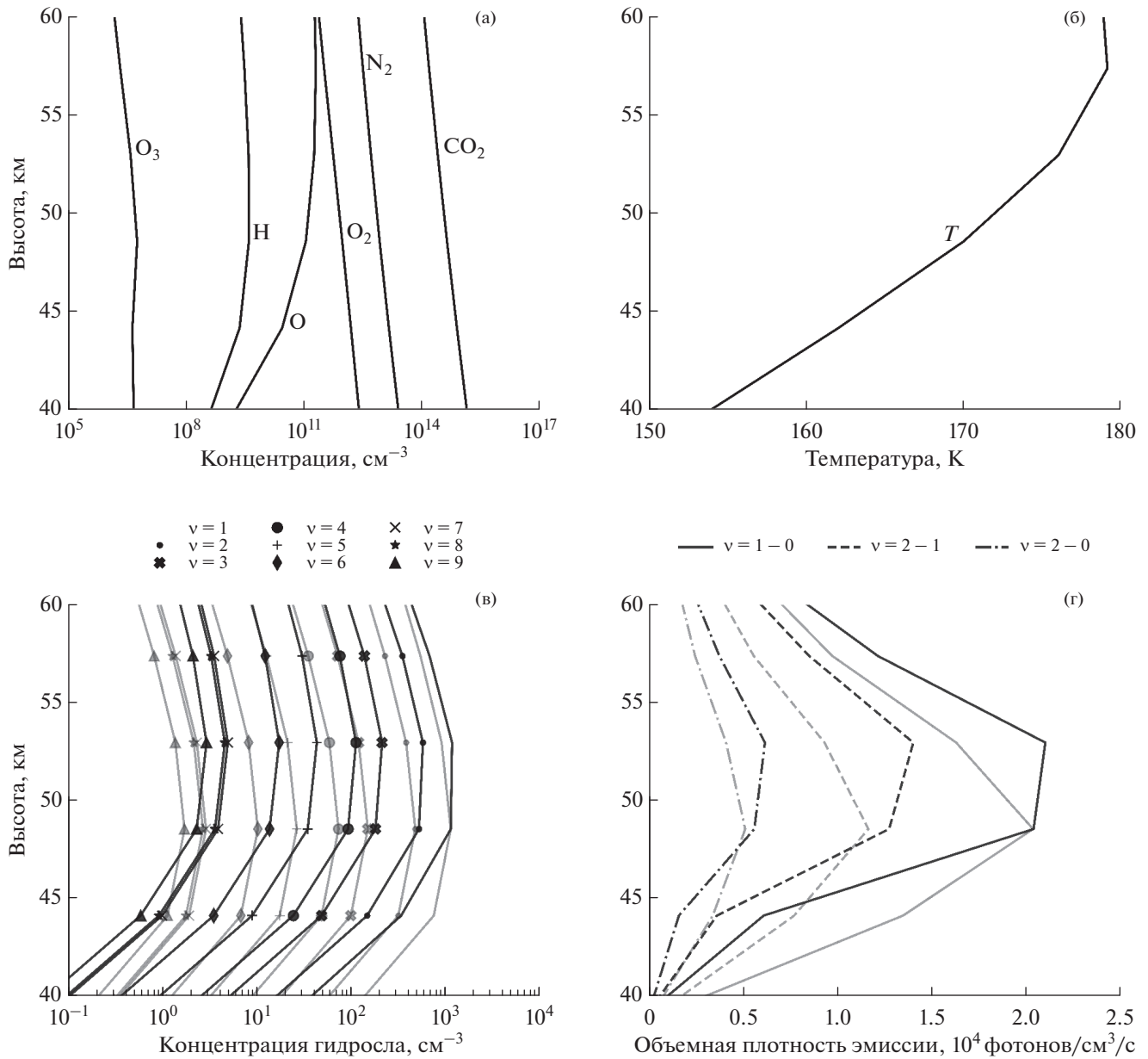
Исходные профили концентраций были взяты из MCD, основанной на численных экспериментах с моделью общей циркуляции Laboratoire de Météorologie Dynamics (LMD-GCM) (Forget и др., 1999; Millour и др., 2018). MCD содержит распределения примесных газов в марсианской атмосфере, в том числе озона (Lefèvre и др., 2008), непосредственно участвующего в образовании ОН\*, водяного пара (Navarro и др., 2014), являющегося основным источником нечетных водородов (H, OH, HO<sub>2</sub>), и вариации других долгоживущих газов (углекислый газ и молекулярный азот), участвующих в процессах гашения (Forget и др., 1998; 2008). Мы использовали для расчетов данные MCD v5.3, сценарий 30-го марсианского года.

На рис. 1а–1б представлены входные профили ночных концентраций O, O<sub>3</sub>, H, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и температуры  $T$  из MCD, усредненные зонально между 70° и 90° с.ш., а также по интервалу солнечной долготы  $L_s = 265^\circ - 320^\circ$ . Такое усреднение и формат отображения были выбраны для возможности сравнения с наблюдениями Clancy и др. (2013). Результаты расчетов  $[\text{OH}^*]$  по общей формуле (1) и аппроксимации формулы (7) для  $\text{OH}_v = 1, \dots, 9$  показаны на рис. 1в черными и серыми линиями, соответственно.

Видно хорошее соответствие между концентрациями ОН\* и высотами максимумов, рассчитанными по полной модели (1) и по упрощенной формуле (7). Наилучшее совпадение наблюдается вблизи пиков на ~48–53 км. Различия ниже и выше максимумов можно частично объяснить отклонениями озона от фотохимического равновесия в области полярной ночи, где время жизни озона удлиняется в условиях постоянной ночи и переноса атомарного кислорода вниз (например, Shaposhnikov и др. (2019)).

Вертикальное разделение гидроксильного слоя в зависимости от колебательных уровней хорошо известно в атмосфере Земли (например, Adler-Golden, 1997; Swenson, Gardner, 1998). Так же оно было предсказано для Марса в работе García-Muñoz и др. (2005). Его нельзя объяснить из формулы (9), поскольку  $v$  не зависит от давления  $p$ .

Этот результат возникает вследствие исключения процессов гашения атомарным кислородом в учете потерь возбужденного гидроксила. Учет соответствующего слагаемого дает слабое верти-



**Рис. 1.** Ночные значения величин, зонально усредненных между 70° и 90° с.ш. и за период солнечных долгот  $L_s = 265^\circ - 320^\circ$ : (а) O, O<sub>3</sub>, H, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и (б) T из MCD, (в) OH<sub>v=1, ..., 9</sub>, рассчитанные по формуле (1) (черные линии) и оцененные через формулу (7) (серые линии), (г) объемная плотность эмиссии по формулам (1) и (7) (черные и серые линии, соответственно) для колебательных переходов 1–0 (сплошные линии), 2–1 (штриховые), и 2–0 (штрих-пунктирные), которые соответствуют длинам волн 2.81, 2.94 и 1.42 мкм.

кальное разделение по колебательным уровням (сплошные линии). Резонно ожидать, что вертикальный сдвиг между слоями, соответствующими разным колебательным уровням, на Марсе будет меньше, чем на Земле, как это было обнаружено Clancy и др. (2013). Это связано с тем, что гашение атомарным кислородом, ответственное за сдвиг, сравнимо с гашением молекулярным кислородом вблизи земной мезопаузы, но пренебрежимо мало по сравнению с гашением CO<sub>2</sub> в марсианской атмосфере.

Объемная эмиссия является измеримой величиной, которая пропорциональна концентрации OH\*. Мы рассчитали ее по полной формуле (1), аппроксимировали с помощью (7) и нанесли на рис. 1г черными и серыми линиями, соответственно. Типы линий обозначают основные колебательные переходы: 1–0 (сплошные линии), 2–1 (штриховые) и 2–0 (штрих-пунктирные), которые соответствуют длинам волн 2.81, 2.94 и 1.42 мкм. На рисунке видно, что расположение пиков (~48–53 км) и соответствующие объемные

эмиссии хорошо согласуются с наблюдениями Clancy и др. (2013) с точки зрения формы и величины.

Уравнения, полученные в предыдущем разделе, дают некоторые прогнозы и могут быть применены для анализа в будущем, что мы проиллюстрируем ниже. Свечение атмосферы в слое  $\text{OH}^*$  на Земле демонстрирует годовые и полугодовые вариации (Marsh и др., 2006; Liu и др., 2008; Gao и др., 2010; Xu и др., 2010). В результате первых наземных наблюдений были обнаружены полугодовые вариации с максимумами интенсивности в эмиссиях  $\text{OH}^*$  на низких и экваториальных широтах вблизи равноденствий, которые смещались к зимнему и летнему сезонам через средние широты и переходили в годовой цикл с большей интенсивностью эмиссий зимой на высоких широтах (Barbier, 1961; Weill, 1967; Shefov, 1969; Harrison и др., 1971; Wiens, Weill, 1973; Fukuyama, 1977). После наступления спутниковой эры данное поведение было подтверждено наблюдениями SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry) и WINDII (Wind Imaging Interferometer) (Marsh и др., 2006; Liu и др., 2008; Gao и др., 2010). Моделирование с помощью TIME-GCM (Thermosphere-Ionosphere-Mesosphere Electrodynamics General Circulation Model), модели ROSE и CTM-IAP (Chemistry-Transport Model of Leibniz-Institute of Atmospheric Physics) хорошо воспроизводят вышеуказанные вариации (Marsh и др., 2006; Liu и др., 2008; Gao и др., 2010; Sonnemann и др., 2015). При анализе спутниковых наблюдений и модельных расчетов было установлено, что годовой цикл глобальной циркуляции и соответствующие потоки атомарного кислорода определяют годовые вариации слоя  $\text{OH}^*$  в высоких широтах. Полугодовые вариации на экваторе были связаны с термическими приливами и соответствующими вариациями концентрации атомарного кислорода. Аналогичные вариации можно ожидать от марсианского  $\text{OH}^*$  из-за сильно выраженных сезонных изменений концентрации атомарного кислорода, концентрации воздуха и температуры.

На рис. 2 представлены временные ряды месячных скользящих средних для ночных значений концентрации  $[\text{OH}_{v=2}]$  и кислорода, высоты пика концентрации  $[\text{OH}_{v=2}]$  и температуры. Все значения приведены у пика слоя  $\text{OH}_{v=2}$  на 5 различных широтах от  $60^\circ$  ю.ш. до  $60^\circ$  с.ш. Обнаруженные по данным модельных расчетов годовые и внутригодовые вариации концентрации  $[\text{OH}_{v=2}]$  и высоты слоя имеют как некоторые сходства с земными вариациями, так и существенные различия. Видно, что концентрация и высота максимума в экваториальных, северных и южных средних широтах меняются в зависимости от сезона, при этом максимальные концентрации и наименьшая высота

приходятся на первую половину года ( $L_s \approx 0^\circ - 180^\circ$  – северное лето). Усиление свечения к полюсам в зимний период, видимо, связано с особенностями циркуляции в атмосфере Марса. В частности, свечение гидроксила было детектировано именно в ночных полярных областях, где оно максимально, благодаря нисходящей ветви ячейки Хедли, несущей обогащенный кислородом поток газа. Здесь необходимо отметить несколько существенных различий с земными вариациями гидроксильного слоя.

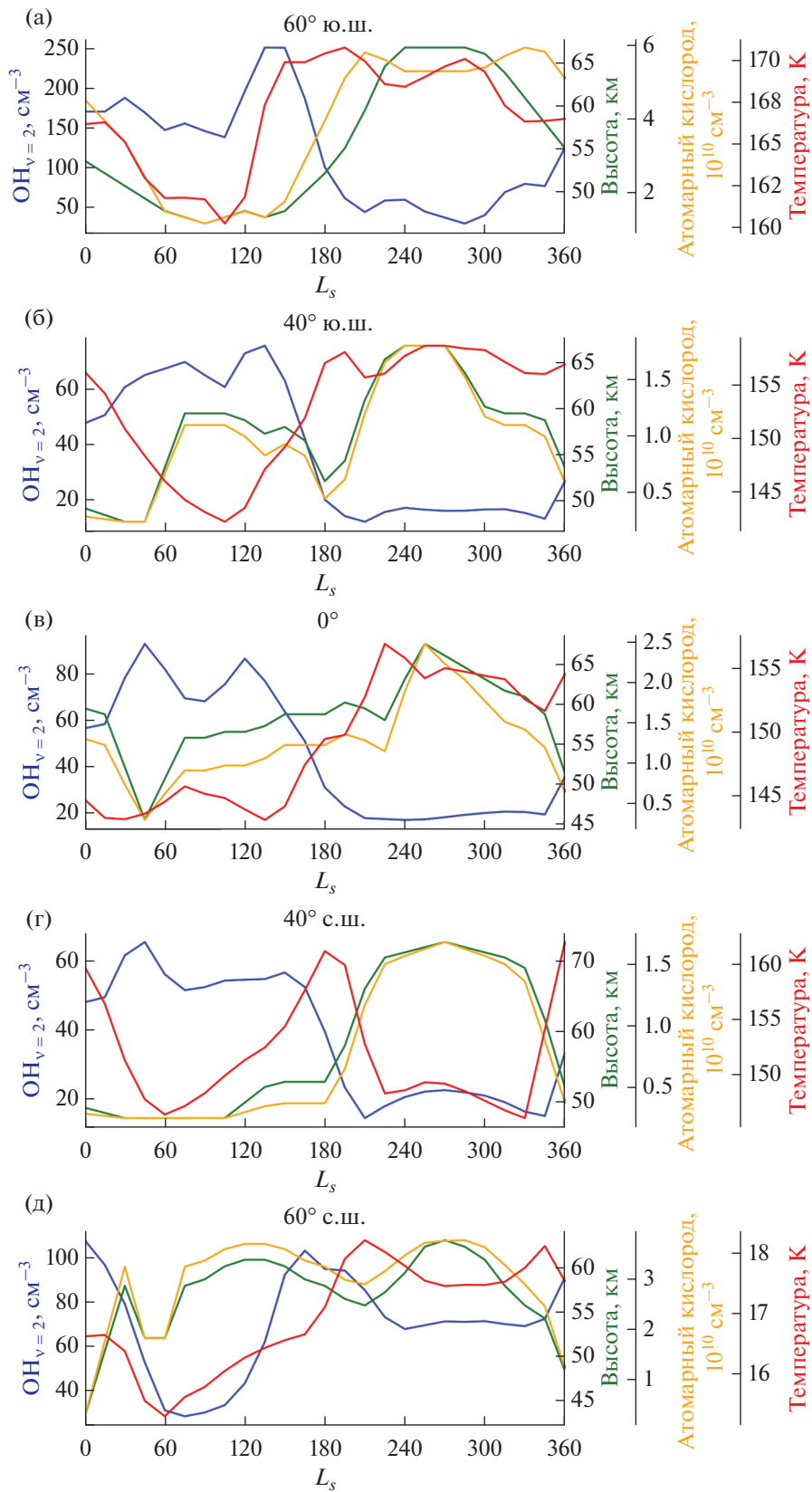
Во-первых, в земных условиях на северных средних и высоких широтах наблюдается и подтверждается модельными расчетами более низкая концентрация гидроксила (а, следовательно, объемная эмиссия/интенсивность) при большей высоте слоя летом и наоборот зимой (Grygalashvily и др., (2014), и многочисленные ссылки в указанной работе). Это противоположно тому, что мы видим из модельных расчетов для Марса. Расчеты показывают, что в условиях марсианской атмосферы концентрация возбужденного гидроксила во втором полугодии ( $L_s \approx 180^\circ - 360^\circ$ ) всегда ниже, а высота слоя всегда выше, чем в первом полугодии ( $L_s \approx 0^\circ - 180^\circ$ ).

Во-вторых, в отличие от вариаций концентрации  $\text{OH}^*$  в земной мезопаузе, на Марсе существенная полугодовая вариация существует только на высоких широтах, причем ее пики смещены к сезону равноденствия. На экваторе и средних широтах доминирует годовой цикл. Это противоположно тому, что наблюдается в мезопаузе Земли (Marsh и др., 2006; Liu и др., 2008; Gao и др., 2010; Sonnemann и др., 2015).

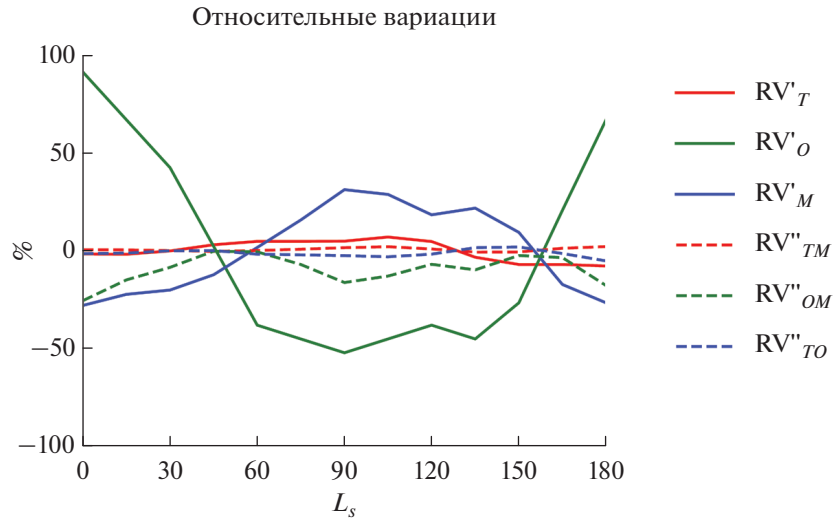
В-третьих, на всех широтах отмечается отсутствие корреляции между концентрациями атомарного кислорода и возбужденного гидроксила (желтая и синяя линии, соответственно) на временных масштабах года. Существуют только слабые корреляции внутри сезона, как например между  $L_s \sim 210^\circ$  и  $340^\circ$  на  $40^\circ$  с.ш., где максимум концентрации  $[\text{OH}^*]$  совпадает с максимумом концентрации  $[\text{O}]$ . При изучении рис. 2 может показаться, что существует антикорреляция концентраций атомарного кислорода и возбужденного гидроксила, если рассматривать годовой ход (к примеру рис. 2г), однако это не так. Такое поведение слоя гидроксила обусловлено антикорреляцией пика слоя и высоты пика, которая доминирует над корреляцией гидроксил/атомарный кислород, поскольку амплитуда годового хода высот на Марсе составляет более 20 км, что в несколько раз превышает аналогичные значения вблизи земной мезопаузы ( $\sim 5-10$  км).

Существуют и некоторые сходства с концентрацией  $\text{OH}^*$  в земной мезопаузе. На всех рисунках видна четкая антикорреляция между концентрацией  $[\text{OH}_{v=2}]$  и высотой пика, что также сле-





**Рис. 2.** Среднемесячные скользящие средние ночных значений концентрации  $[\text{OH}_{v=2}]$  (синяя линия), высоты пика (зеленая линия), концентрации атомарного кислорода (желтая линия) и температуры (красная линия) у пика слоя  $\text{OH}_{v=2}$ , рассчитанных из (1) на 60° ю.ш., 40° ю.ш., 0°, 40° с.ш., и 60° с.ш. (а, б, в, г, д, соответственно)'.



**Рис. 3.** Относительные вариации, рассчитанные за первую половину марсианского года по формулам (14) (сплошные линии) и (15) (штриховые линии) на 60° ю.ш.

дует из (8). Поскольку объемная эмиссия прямо пропорциональна концентрации гидроксидов, это указывает на антикорреляцию между эмиссией и высотой слоя. Аналогичная антикорреляция наблюдается и на Земле (например, Liu, Shepherd, 2006; Mulligan и др., 2009; Gao и др., 2010).

Корреляция между концентрацией окружающего воздуха и высотой максимума еще более устойчива, потому что амплитуда сезонных изменений плотности воздуха больше, чем у атомарного кислорода. Воздействие атомарного кислорода и концентрации окружающего воздуха на слой OH\* противоположны. Летом, когда слой OH\* расположен низко, концентрация воздуха велика, а концентрация атомарного кислорода мала. Зимой слой OH\* смещается выше, концентрация воздуха уменьшается, но увеличивается концентрация атомарного кислорода. В мезосфере Земли на высоких и средних широтах поведение слоя OH\* противоположно: большая высота и низкая эмиссия летом, но более низкая высота и более сильная эмиссия зимой. Это связано с тем, что основным фактором, влияющим на слой OH\* на Земле, является атомарный кислород, который зимой переносится вниз, а летом вверх. На Марсе поведение слоя дополнительно определяется вариациями концентрации окружающего воздуха. Сезонные изменения температуры играют незначительную роль в годовом цикле для OH\*, так как за год она изменяется всего на примерно 15 К.

Для того, чтобы проиллюстрировать возможность оценки чувствительности слоя OH\* к входным параметрам, рассчитывались отдельно вклады относительных вариаций концентрации атомарного кислорода, температуры и плотности

воздуха в вариации концентрации [OH\*] или в объемную скорость эмиссии. Полный анализ всех вариаций на всех широтах не входит в цель данной работы и представляет задачу для будущих исследований. Мы рассматриваем в иллюстративных целях только первую половину года (L<sub>s</sub> = 0°–180°) на 60° ю.ш., в течение которой смещения высоты слоя не превышают высоты шкалы плотности воздуха (~10 км). Таким образом, черта сверху в (14) и (15) обозначает полугодичное усреднение, а штрихи – отклонения от полугодичного среднего. Как и на рис. 2, мы рассматриваем только ночные значения, которые сглажены с помощью скользящего среднего за один месяц.

Результаты представлены на рис. 3, вклады, рассчитанные по формулам (14) и (15), показаны линиями с разной штриховкой. Рисунок иллюстрирует наше представление о том, что температура (красные линии) играет незначительную роль в изменчивости гидроксильного слоя. Основной вклад вносят вариации концентрации атомарного кислорода и концентрации окружающего воздуха, действующие в противофазе. Минимум [OH\*] на L<sub>s</sub> ~ 60° (рис. 2а) определяется суперпозицией изменяющихся в противоположном направлении концентраций окружающего воздуха и атомарного кислорода и достигается при суммарном минимальном значении их относительных вариаций. Пик [OH\*] в районе L<sub>s</sub> ~ 150° обусловлен в основном увеличением концентрации атомарного кислорода (зеленая линия), тогда как уменьшение плотности воздуха и повышение температуры действуют в противоположном направлении. Вариации, обусловленные вторыми моментами (штриховые линии), значительно слабее (не превышают 10%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Мы представили вывод упрощенных формул, связывающих высоту максимума гидроксильного слоя и пиковую концентрацию (которая пропорциональна объемной эмиссии) со значениями, которые можно наблюдать в марсианской атмосфере в ночное время. Предположения, использованные при выводе и относящиеся к условиям Марса, включают: 1) фотохимическое равновесие озона вблизи пика слоя и 2) превышение суммарной столкновительной деактивации (гашения) углекислым газом, молекулярным кислородом и молекулярным азотом над гашением атомарным кислородом и спонтанной эмиссией. Данные формулы основываются на меньшем числе параметров (концентраций малых химических примесей), которые нам не известны, нежели полное решение, и следовательно, более удобны для анализа и расчетов.

Используя эти приближения, мы получаем, что ночная концентрация  $\text{OH}^*$  вблизи пика оказывается прямо пропорциональна концентрации атомарного кислорода и концентрации окружающего воздуха и обратно пропорциональна степени 2.4 температуры. Поскольку концентрация окружающего воздуха падает с высотой, эмиссия гидроксила, основная часть которой производится вблизи пика, антикоррелирует с высотой слоя  $\text{OH}^*$ .

Расчеты с использованием исходных параметров, взятых из базы данных Mars Climate Database, показывают наличие годовых вариаций слоя  $\text{OH}^*$  на средних и экваториальных широтах и полугодовых вариаций на высоких, обусловленных сезонным ходом температуры, плотности воздуха и атомарного кислорода. Мы показали, как относительные изменения каждой из этих величин напрямую влияют на относительные изменения концентрации гидроксильного слоя.

Представленный подход и упрощенные формулы могут быть применены для анализа и интерпретации будущих наблюдений эмиссии гидроксильного слоя на Марсе. В сочетании с наблюдениями за поведением температуры и атомарного кислорода (или озона) измерения свечения атмосферы могут дать дополнительную информацию о динамике и составе марсианской атмосферы.

Авторы признательны рецензентам за весьма полезные и конструктивные комментарии по улучшению данной работы.

Данные MCD доступны на сайте <http://www.mars.lmd.jussieu.fr/>. Результаты расчетов опубликованы и доступны на <https://doi.org/10.5281/zenodo.5941499>.

Работа частично поддержана грантом Российского научного фонда № 20-72-00110.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adler-Golden S.* Kinetic parameters for OH nightglow modeling consistent with recent laboratory measurements // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. P. 19969–19976. <https://doi.org/10.1029/97JA01622>
- Ammosov P., Gavrilyeva G., Ammosova A., Koltovskoi I.* Response of the mesopause temperatures to solar activity over Yakutia in 1999–2013 // *Adv. Space Res.* 2014. V. 54. P. 2518–2524. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2014.06.007>
- Barbier D.* L'émission de la raie rouge du ciel nocturne en Afrique // *Ann. Geophys.* 1961. V. 17. P. 305–318.
- Bertaux J.L., Gondet B., Lefèvre F., Bibring J.P., Montmessin F.* First detection of  $\text{O}_2$  1.27  $\mu\text{m}$  nightglow emission at Mars with OMEGA/MEX and comparison with general circulation model predictions // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117. P. E00J04. <https://doi.org/10.1029/2011JE003890>
- Buriti R.A., Takahashi H., Lima L.M., Medeiros A.F.* Equatorial planetary waves in the mesosphere observed by airglow periodic oscillations // *Adv. Space Res.* 2005. V. 35. P. 2031–2036. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2005.07.012>
- Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J., Barker J.R., Cappa C., Crouse J.D., Dibble T.S., Huie R.E., Kolb C.E., Kurylo M.J., and 4 co-authors.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies // Evaluation No. 19, JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2020. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- Caridade P.J.S.B., Horta J.-Z.J., Varandas A.J.C.* Implications of the  $\text{O} + \text{OH}$  reaction in hydroxyl nightglow modeling // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. P. 1–13. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1-2013>
- Chalamala B.R., Copeland R.A.* Collision dynamics of OH ( $X^2\Pi$ ,  $v = 9$ ) // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 5807–5811. <https://doi.org/10.1063/1.465932>
- Clancy R.T., Sandor B.J., García-Muñoz A., Lefèvre F., Smith M.D., Wolff M.J., Montmessin F., Murchie S.L., Nair H.* First detection of Mars atmospheric hydroxyl: CRISM Near-IR measurement versus LMD GCM simulation of OH Meinel band emission in the Mars polar winter atmosphere // *Icarus.* 2013. V. 226. P. 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.05.035>
- Dalín P., Perminov V., Pertsev N., Romejko V.* Updated long-term trends in mesopause temperature, airglow emissions, and noctilucent clouds // *J. Geophys. Res.* 2020. V. 125. P. e2019JD030814. <https://doi.org/10.1029/2019JD030814>
- Dodd J.A., Lipson S.J., Blumberg W.A.M.* Formation and vibrational relaxation of OH( $X^2\Pi$ ,  $v$ ) by  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 5752–5762. <https://doi.org/10.1063/1.461597>
- Forget F., Hourdin F., Talagrand O.*  $\text{CO}_2$  snowfall on Mars: Simulation with a general circulation model // *Icarus.* 1998. V. 131. P. 302–316. <https://doi.org/10.1006/icar.1997.5874>
- Forget F., Hourdin F., Fournier R., Hourdin C., Talagrand O., Collins M., Lewis S.R., Read P.L., Huot J.-P.* Improved general circulation models of the Martian atmosphere

- from the surface to above 80 km // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104. P. 24 155–24 176.  
<https://doi.org/10.1029/1999JE001025>
- Forget F., Millour E., Montabone L., Lefèvre F.* Non condensable gas enrichment and depletion in the Martian polar regions // *Mars Atmosphere: Modeling and Observations*. 2008. V. 1447. P. 9106. Bibcode:2008LPI-Co1447.9106F
- Fukuyama K.* Airglow variations and dynamics in the lower thermosphere and upper mesosphere – II. Seasonal and long-term variations // *J. Atmos. Terr. Phys.* 1977. V. 39. P. 1–14.
- Gao H., Xu J., Wu Q.* Seasonal and QBO variations in the OH nightglow emission observed by TIMED/SABER // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. P. A06313.  
<https://doi.org/10.1029/2009JA014641>
- García-Muñoz A., McConnell J.C., McDade I.C., Melo S.M.L.* Airglow on Mars: Some model expectations for the OH Meinel bands and the O<sub>2</sub> IR atmospheric band // *Icarus*. 2005. V. 176. P. 75–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2005.01.006>
- Gavrilov N.M., Shiokawa K., Ogawa T.* Seasonal variations of medium-scale gravity wave parameters in the lower thermosphere obtained from SATI observations at Shigaraki, Japan // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. № D24. P. 4755.  
<https://doi.org/10.1029/2001JD001469>
- Gavrilyeva G.A., Ammosov P.P., Koltovskoi I.I.* Semidiurnal thermal tide in the mesopause region over Yakutia // *Geomagn. and Aeron.* 2009. V. 49. № 1. P. 110–114.  
<https://doi.org/10.1134/S0016793209010150>
- Gérard J.-C., Soret L., Saglam A., Piccioni G., Drossart P.* The distributions of the OH Meinel and O<sub>2</sub> (a<sup>1</sup>Δ–X<sup>3</sup>Σ) nightglow emissions in the Venus mesosphere based on VIRTIS observations // *Adv. Space. Res.* 2010. V. 45. P. 1268–1275.  
<https://doi.org/10.1016/j.asr.2010.01.022>
- Gorinov D.A., Khatuntsev I.V., Zasova L.V., Turin A.V., Piccioni G.* Circulation of Venusian atmosphere at 90–110 km based on apparent motions of the O<sub>2</sub> 1.27 μm nightglow from VIRTIS-M (Venus Express) data // *Geophys. Res. Lett.* 2018. V. 45. P. 2554–2562.  
<https://doi.org/10.1002/2017GL076380>
- Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Lübken F.-J., Hartogh P., Berger U.* Hydroxyl layer: Mean state and trends at midlatitudes // *J. Geophys. Res.* 2014. V. 119. P. 12391–12419.  
<https://doi.org/10.1002/2014JD022094>
- Harrison A.W., Evans W.F.J., Llewellyn E.J.* Study of the (4–1) and (5–2) hydroxyl bands in the night airglow // *Can. J. Phys.* 1971. V. 49. P. 2509–2517.
- Kaye J.A.* On the possible role of the reaction O + HO<sub>2</sub> → OH + O<sub>2</sub> in OH airglow // *J. Geophys. Res.* 1988. V. 93. P. 285–288.  
<https://doi.org/10.1029/JA093iA01p00285>
- Krasnopolsky V.A.* Photochemistry of the Martian atmosphere: Seasonal, latitudinal, and diurnal variations // *Icarus*. 2006. V. 185. P. 153–170.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.06.003>
- Krasnopolsky V.A.* Solar activity variations of thermospheric temperatures on Mars and a problem of CO in the lower atmosphere // *Icarus*. 2010. V. 207. P. 638–647.  
<https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.12.036>
- Krasnopolsky V.A.* Nighttime photochemical model and night airglow on Venus // *Planet. and Space Sci.* 2013. V. 85. P. 78–88.  
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2013.05.022>
- Krasnopolsky V.A., Lefèvre F.* Chemistry of the atmospheres of Mars, Venus, and Titan // *Comparative Climatology of Terrestrial Planets* / Eds Mackwell S.J., et al. Tucson: Univ. Arizona, 2013. P. 231–275.  
[https://doi.org/10.2458/azu\\_uapress\\_9780816530595-ch11](https://doi.org/10.2458/azu_uapress_9780816530595-ch11)
- Krassovsky V.I.* Chemistry of the upper atmosphere // *Space Res.* 1963. V. 3. P. 96–116.
- Lefèvre F., Lebonnois S., Montmessin F., Forget F.* Three-dimensional modeling of ozone on Mars // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. P. E07004.  
<https://doi.org/10.1029/2004JE002268>
- Lefèvre F., Bertaux J.-L., Clancy R.T., Encrenaz T., Fast K., Forget F., Lebonnois S., Montmessin F., Perrier S.* Heterogeneous chemistry in the atmosphere of Mars // *Nature*. 2008. V. 454. P. 971–975.  
<https://doi.org/10.1038/nature07116>
- Lindner B.L.* Ozone on Mars: the effects of clouds and airborne dust // *Planet. and Space Sci.* 1988. V. 36. P. 125–144.  
[https://doi.org/10.1016/0032-0633\(88\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0032-0633(88)90049-9)
- Liu G., Shepherd G.G.* An empirical model for the altitude of the OH nightglow emission // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33. P. L09805.  
<https://doi.org/10.1029/2005GL025297>
- Liu G., Shepherd G.G., Roble R.G.* Seasonal variations of the nighttime O(<sup>1</sup>S) and OH airglow emission rates at mid-to-high latitudes in the context of the large-scale circulation // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. P. A06302.  
<https://doi.org/10.1029/2007JA012854>
- Llewellyn E.J., Long B.H., Solheim B.H.* The quenching of OH\* in the atmosphere // *Planet. and Space Sci.* 1978. V. 26. P. 525–531.  
[https://doi.org/10.1016/0032-0633\(78\)90043-0](https://doi.org/10.1016/0032-0633(78)90043-0)
- Lopez-Gonzalez M.J., Rodríguez E., Shepherd G.G., Sargoytchev S., Shepherd M.G., Aushev V.M., Brown S., García-Comas M., Wiens R.H.* Tidal variations of O<sub>2</sub> Atmospheric and OH(6–2) airglow and temperature at mid-latitudes from SATI observations // *Ann. Geophys.* 2005. V. 23. P. 3579–3590.  
<https://doi.org/10.5194/angeo-23-3579-2005>
- Lopez-Gonzalez M.J., Rodríguez E., García-Comas M., Costa V., Shepherd M.G., Shepherd G.G., Aushev V.M., Sargoytchev S.* Climatology of planetary wave type oscillations with periods of 2–20 days derived from O<sub>2</sub> atmospheric and OH(6–2) airglow observations at mid-latitude with SATI // *Ann. Geophys.* 2009. V. 27. P. 3645–3662.  
<https://doi.org/10.5194/angeo-27-3645-2009>
- Makhlouf U.B., Picard R.H., Winick J.R.* Photochemical-dynamical modeling of the measured response of airglow to gravity waves. 1. Basic model for OH airglow // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100. P. 1128911311.  
<https://doi.org/10.1029/94JD03327>
- Marsh D.R., Smith A.K., Mlynczak M.G., Russell III J.M.* SABER observations of the OH Meinel airglow variability near the mesopause // *J. Geophys. Res.* 2006.

- V. 111. P. A10S05.  
<https://doi.org/10.1029/2005JA011451>
- McDade I.C., Llewellyn E.J.* Kinetic parameters related to sources and sinks of vibrationally excited OH in the nightglow // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. P. 7643–7650.  
<https://doi.org/10.1029/JA092iA07p07643>
- Medvedeva I.V., Semenov A.I., Pogoreltsev A.I., Tatarnikova A.V.* Influence of sudden stratospheric warming on the mesosphere/lower thermosphere from the hydroxyl emission observations and numerical simulations // *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.* 2019. V. 187. P. 22–32.  
<https://doi.org/10.1016/j.jastp.2019.02.005>
- Medvedeva I.V., Ratovsky K.G.* Manifestation of wave activity in the upper atmosphere during winter sudden stratospheric warmings // *Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса.* 2020. V. 17(6). P. 159–166.  
<https://doi.org/10.21046/2070-7401-2020-17-6-159-166>
- Meriwether J.W., Jr.* A review of the photochemistry of selected nightglow emissions from the mesopause // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. P. 14629–14646.  
<https://doi.org/10.1029/JD094iD12p14629>
- Millour E., Forget F., Spiga A., Vals M., Zakharov V., Montabone L., Lefèvre F., Montmessin F., Chaufray J.-Y., López-Valverde M.A., and 5 co-authors.* The Mars Climate Database (Version 5.3) // *Scientific Workshop: “From Mars Express to ExoMars”*, 2018.  
[https://ui.adsabs.harvard.edu/link\\_gateway/2018fmee.confE.68M/PUB\\_PDF](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2018fmee.confE.68M/PUB_PDF)
- Mlynczak M.G., Hunt L.A., Mast J.C., Marshall B.T., Russell III J.M., Smith A.K., Siskind D.E., Yee J.-H., Mertens C.J., Martin-Torres F.J., and 3 co-authors.* Atomic oxygen in the mesosphere and lower thermosphere derived from SABER: Algorithm theoretical basis and measurement uncertainty // *J. Geophys. Res.* 2013. V. 118. P. 5724–5735.  
<https://doi.org/10.1002/jgrd.50401>
- Mlynczak M.G., Hunt L.A., Marshall B.T., Mertens C.J., Marsh D.R., Smith A.K., Russell J.M., Siskind D.E., Gordley L.L.* Atomic hydrogen in the mesopause region derived from SABER: Algorithm theoretical basis, measurement uncertainty, and results // *J. Geophys. Res.* 2014. V. 119. P. 3516–3526.  
<https://doi.org/10.1002/2013JD021263>
- Mulligan F.G., Dyrland M.E., Sigernes F., Deehr C.S.* Inferring hydroxyl layer peak heights from ground-based measurements of OH (6–2) band integrated emission rate at Longyearbyen (78° N, 16° E) // *Ann. Geophys.* 2009. V. 27. P. 4197–4205.  
<https://doi.org/10.5194/angeo-27-4197-2009>
- Nagy A.F., Lui S.C., Baker D.J.* Vibrationally-excited hydroxyl molecules in the lower atmosphere // *Geophys. Res. Lett.* 1976. V. 3. P. 731–734.  
<https://doi.org/10.1029/GL003i012p00731>
- Nair H., Allen M., Anbar A.D., Yung Y.L., Clancy R.T.* A Photochemical model of the Martian atmosphere // *Icarus.* 1994. V. 111. P. 124–150.  
<https://doi.org/10.1006/icar.1994.1137>
- Navarro T., Madeleine J.-B., Forget F., Spiga A., Millour E., Montmessin F., Määttänen A.* Global climate modeling of the Martian water cycle with improved microphysics and radiatively active water ice clouds // *J. Geophys. Res.* 2014. V. 119. P. 1479–1495.  
<https://doi.org/10.1002/2013JE004550>
- Perminov V.I., Semenov A.I., Medvedeva I.N., Pertsev N.N.* Temperature variability in the mesopause region according to hydroxyl-emission observations at midlatitudes // *Geomagn. Aeron.* 2014. V. 54. № 2. P. 230–239.  
<https://doi.org/10.1134/S0016793214020157>
- Perminov V.I., Pertsev N.N., Dalin P.A., Zhelezov Yu.A., Sukhodoev V.A., Orekhov M.D.* Seasonal and long-term changes in the intensity of O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ) and OH(X<sup>2</sup>Π) airglow in the mesopause region // *Geomagn. and Aeron.* 2021. V. 61. P. 589–599.  
<https://doi.org/10.1134/S0016793221040113>
- Pertsev N., Perminov V.* Response of the mesopause airglow to solar activity inferred from measurements at Zvenigorod, Russia // *Ann. Geophys.* 2008. V. 26. P. 1049–1056.  
<https://doi.org/10.5194/angeo-26-1049-2008>
- Pertsev N.N., Andreyev A.B., Merzlyakov E.G., Perminov V.I.* Mesosphere-thermosphere manifestations of stratospheric warmings: joint use of satellite and ground-based measurements // *Current Problems in Remote Sensing of the Earth from Space.* 2013. V. 10. № 1. P. 93–100.  
<http://jr.rse.cosmos.ru/article.aspx?id=1154&lang=eng>
- Piccioni G., Drossart P., Zasova L., Migliorini A., Gérard J.-C., Mills F.P., Shakun A., García Muñoz A., Ignatiev N., Grassi D., and 3 co-authors.* The VIRTIS-Venus Express Technical Team. First detection of hydroxyl in the atmosphere of Venus // *Astron. and Astrophys.* 2008. V. 483. P. L29–L33.  
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/200809761>
- Popov A.A., Gavrilov N.M., Andreev A.B., Pogoreltsev A.I.* Interannual dynamics in intensity of mesoscale hydroxyl nightglow variations over Almaty // *Solar-Terr. Phys.* 2018. V. 4. № 2. P. 63–68.  
<https://doi.org/10.12737/stp-42201810>
- Popov A.A., Gavrilov N.M., Perminov V.I., Pertsev N.N., Medvedeva I.V.* Multi-year observations of mesoscale variances of hydroxyl nightglow near the mesopause at Tory and Zvenigorod // *J. Atmos. Solar-Terr. Phys.* 2020. V. 205. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jastp.2020.105311>
- Reisin E., Scheer J., Dyrland M.E., Sigernes F., Deehr C.S., Schmidt C., Höppner K., Bittner M., Ammosov P.P., Gavriluyeva G.A., and 17 co-authors.* Traveling planetary wave activity from mesopause region airglow temperatures determined by the Network for the Detection of Mesospheric Change (NDMC) // *J. Atmos. Solar-Terr. Phys.* 2014. V. 119. P. 71–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.jastp.2014.07.002>
- Russell J.P., Ward W.E., Lowe R.P., Roble R.G., Shepherd G.G., Solheim B.* Atomic oxygen profiles (80 to 115 km) derived from Wind Imaging Interferometer/Upper Atmospheric Research Satellite measurements of the hydroxyl and greenline airglow: Local time–latitude dependence // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. P. D15305.  
<https://doi.org/10.1029/2004JD005570>
- Shaposhnikov D.S., Medvedev A.S., Rodin A.V., Hartog P.* Seasonal water “pump” in the atmosphere of Mars: Vertical transport to the thermosphere // *Geophys. Res. Lett.* 2019. V. 46. P. 4161–4169.  
<https://doi.org/10.1029/2019GL082839>

- Shefov N.N.* Hydroxyl emission of the upper atmosphere. I // *Planet. and Space Sci.* 1969. V. 17. P. 797–813.  
[https://doi.org/10.1016/0032-0633\(69\)90089-0](https://doi.org/10.1016/0032-0633(69)90089-0)
- Shepherd M.G., Meek C.E., Hocking W.K., Hall C.M., Par-  
tamies N., Sigernes F., Manson A.H., Ward W.E.* Multi-  
instrument study of the mesosphere-lower thermo-  
sphere dynamics at 80° N during the major SSW in Jan-  
uary 2019 // *J. Atmos. Solar-Terr. Phys.* 2020. V. 210.  
P. 105427.  
<https://doi.org/10.1016/j.jastp.2020.105427>
- Sonnemann G.R., Hartogh P., Berger U., Grygalashvyly M.*  
Hydroxyl layer: trend of number density and intra-annual  
variability // *Ann. Geophys.* 2015. V. 33. P. 749–767.  
<https://doi.org/10.5194/angeo-33-749-2015>
- Soret L., Gérard J.-C., Piccioni G., Drossart P.* Venus OH  
nightglow distribution based on VIRTIS limb observa-  
tions from Venus Express // *Geophys. Res. Lett.* 2010.  
V. 37. P. L06805.  
<https://doi.org/10.1029/2010GL042377>
- Soret L., Gérard J.-C., Piccioni G., Drossart P.* The OH Ve-  
nus nightglow spectrum: intensity and vibrational com-  
position from VIRTIS Venus Express observations //  
*Planet. and Space Sci.* 2012. V. 73. P. 387–396.  
<https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.07.027>
- Swenson G.R., Gardner C.S.* Analytical models for the res-  
ponses of the mesospheric OH\* and Na layers to atmo-  
spheric gravity waves // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103.  
P. 6271–6294.  
<https://doi.org/10.1029/97JD02985>
- Takahashi H., Batista P.P.* Simultaneous measurements of  
OH (9.4), (8.3), (7.2), 6.2), and (5.1) bands in the air-  
glow // *J. Geophys. Res.* 1981. V. 86. P. 5632–5642.  
<https://doi.org/10.1029/JA086iA07p05632>
- Turnbull D.N., Lowe R.P.* Vibrational population distribu-  
tion in the hydroxyl night airglow // *Can. J. Phys.* 1983.  
V. 61. P. 244–250.  
<https://doi.org/10.1139/p83-033>
- Wiens R.H., Weill G.M.* Diurnal, annual and solar cycle  
variations of hydroxyl and sodium nightglow intensities  
in the Europe-Africa sector // *Planet. and Space Sci.*  
1973. V. 21. P. 1011–1027.
- Xu J., Smith A.K., Jiang G., Gao H., Wei Y., Mlynczak M.G.,  
Russell III J.M.* Strong longitudinal variations in the  
OH nightglow // *Geophys. Res. Lett.* 2010. V. 37.  
P. L21801.  
<https://doi.org/10.1029/2010GL043972>
- Xu J., Gao H., Smith A.K., Zhu Y.* Using TIMED/SABER  
nightglow observations to investigate hydroxyl emission  
mechanisms in the mesopause region // *J. Geophys.  
Res.* 2012. V. 117. P. D02301.  
<https://doi.org/10.1029/2011JD016342>