

ИЗМЕНЕНИЯ В ОЗОНОСФЕРЕ ЗЕМЛИ, ВЫЗВАННЫЕ ИОНИЗАЦИЕЙ ВЫСОКОШИРОТНОЙ АТМОСФЕРЫ СОЛНЕЧНЫМИ ПРОТОНАМИ В ОКТЯБРЕ 2003 ГОДА

А. А. Криволуцкий, А. А. Куминов, Т. Ю. Вьюшкова

*Центральная аэрологическая обсерватория, Росгидромет
г. Долгопрудный Моск. Обл.*

С.Н. Кузнецов, И. Н. Мягкова

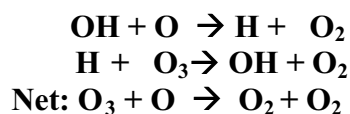
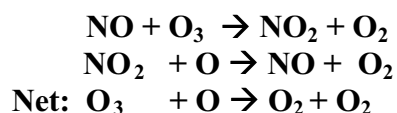
*НИИ Ядерной Физики, Московский Государственный Университет им. Ломоносова
Москва*

По данным российского ИСЗ КОРОНАС-Ф и американского космического аппарата GOES о потоках солнечных космических лучей, связанных с мощными событиями, произошедшими на Солнце в конце октября - начале ноября 2003 года, проведены расчеты ионизации высокоширотной (для 70° с. ш.) атмосферы. Расчеты показали, что максимальные значения ионизации для выбранной широты лежат в диапазоне 50-70 км. Наибольшую ионизацию вызвала вспышка 28 ноября 2003 г. (максимум значений ионизации пришелся на 29 октября). В предположении о том, что каждая пара ионов, образованных солнечными протонами, приводит к образованию 1.25 молекул окиси азота (NO) и 2 молекул радикала OH в атмосфере Земли, было проведено численное фотохимическое моделирование отклика химического состава на дополнительные источники окислов азота и водорода космического происхождения. Показано, что в результате интенсификации каталитических циклов с участием NO и OH, разрушающих озон, концентрация озона уменьшилась на 30% на высотах максимума ионизации.

1. Введение

Содержание атмосферного озона испытывает вариации на фоне известного годового хода. Сильные вариации, обусловленные динамическими причинами, происходят на высотах меньших 30-35 км, в так называемой динамической области. В расположенной выше фотохимической области изменения происходят в 11-летнем цикле активности Солнца, модулирующего поток диссоциирующего и ионизирующего УФ-излучения, а также воздействия корпускулярной радиации (солнечных и галактических космических лучей, высыпания релятивистских частиц и электронов полярных сияний). Действие этих (внеатмосферных) факторов изменчивости озона сводится, во-первых, к прямому разрушению озона УФ-радиацией с длинами волн, меньшими 306 нм, и, во-вторых, к образованию химических веществ, влияющих на глобальный баланс озона: атомарного кислорода при диссоциации O_2 , окислов азота и водорода, образованных после ионизации атмосферы энергичными частицами.

В работах [1,2,3] были получены оценки эффективности выхода молекул NO и OH при ионизации атмосферы солнечными протонами, при этом было показано, что на каждую пару ионов, образованных энергичными протонами, в результате цепочки ионно-молекулярных реакций в атмосфере образуется 1.25 молекул NO и 2 молекулы OH. Далее интенсифицируются химические каталитические циклы, приводящие к разрушению озона:



Химическое время жизни «семейства» нечетного азота в атмосфере Земли в полярной области может составить более года, поэтому соответствующие эффекты в озоне могут длиться от недели до нескольких лет. Соответствующее «семейство» нечетного водорода имеет гораздо меньшее время жизни, а его роль существенна в мезосфере. С появлением фотохимических моделей и спутниковых наблюдений появилась возможность сравнить теоретические представления с результатами наблюдений. В серии последних публикаций различных групп [4,5,6] было показано, что имеется хорошее соответствие между модельными расчетами и данными спутниковых наблюдений изменений в содержании озона после вспышек 23 максимума солнечной активности. В работах [7,8] отражена история вопроса и современное состояние исследований в области воздействия энергичных частиц на озоносферу Земли.

В самое последнее время исследования воздействия энергичных заряженных частиц на озоносферу Земли в очередной раз стали весьма актуальны в связи с мощными вспышками, произошедшими на Солнце с 28 октября по 4 ноября 2003 года. Несмотря на то, что этот период приходится на спад 11-летнего цикла, солнечные протонные события, имевшие место в данный период стали одними из самых мощных в последнем цикле, и оказали существенное влияние на состояние озоносферы Земли.

В настоящей статье представлены результаты расчетов ионизации высокоширотной атмосферы (основанные на данных о потоках солнечных протонов с ИСЗ КОРОНАС-Ф) после протонной вспышки 28 октября 2003 года, а также результаты численного фотохимического моделирования изменений озона и других малых газовых составляющих земной атмосферы.

1а. Протонные события, связанные со вспышками на Солнце в конце октября - начале ноября 2003 года, наблюдавшиеся на ИСЗ КОРОНАС-Ф.

В конце октября - начале ноября 2003 г. вспышечная активность Солнца была значительно выше, чем в предыдущие месяцы. С 23 октября по 4 ноября на Солнце наблюдалось 8 рентгеновских вспышек класса X, причем три из них имели класс X10 и выше. Для сравнения за предыдущие девять с половиной месяцев 2003 года наблюдалось всего 7 вспышек класса X и выше, и ни одна из них не превосходила класс X4.0. Более подробные сведения, в том числе максимальный поток протонов с энергиями выше 10 МэВ, обусловленный этими вспышками, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Дата - день/месяц /год	Время вспышки по GOES (начало-максимум)	Класс/ Балл	Координаты	Активная область	Макс. поток протонов (E>10 МэВ), (см ² с ср) ⁻¹
23/10/03	18:17-18:43	X5.4/1B	S21E88	0486	Фон
26/10/03	05:57-06:54	X1.2/3B	S15E44	0486	Фон
26/10/03	17:21-18:19	X1.2/1N	N02W38	0484	400
28/10/03	11:02-11:13	X17.2/4B	S16E08	0486	>10000

29/10/03	20:38-20:55	X10/2B	S15W02	0486	3000
03/11/03	01:17-01:29	X2.7/2B	N10W83	0488	-
03/11/03	09:47-09:58	X3.9/2F	N08W77	0488	1500
04/11/03	19:32-19:57	X28	S19W83	0486	300

Из таблицы 1 видно, что хотя по крайней мере пять вспышек из восьми вызвали заметное возрастание потоков протонов с энергиями >10 МэВ, но максимального эффекта следует ожидать от вспышки 28 октября, когда величина потока солнечных протонов значительно превосходила остальные возрастания.

При изучении вариаций состояния озоносферы Земли мы использовали данные прибора МКЛ (Монитор Космических Лучей), установленный на борту российской солнечной обсерватории КОРОНАС-Ф. «Коронас-Ф» был запущен 31 июля 2001 г., имеет квазикруговую орбиту высотой 507 ± 21 км, наклонение плоскости орбиты 82.5° , и период обращения 94.5 мин. Это российская космическая обсерватория, предназначенная для исследования нестационарных процессов на Солнце и их воздействия на межпланетную среду и магнитосферу Земли [9].

На рисунке 1. представлены временные зависимости дифференциальных потоков протонов в четырех энергетических интервалах (15, 14-26, 26-50 и 50-90 МэВ), измеренные на ИСЗ КОРОНАС-Ф, при прохождении им полярных шапок (время прохождения в среднем 15 минут) с 28 по 31 октября 2003 г. Для сравнения на рис. 1 приведены аналогичные временные зависимости для близких энергетических интервалов, полученные в эксперименте на борту ИСЗ GOES-10 (США).

Из рис. 1 видно, что временные зависимости потоков солнечных протонов, измеренные в экспериментах на ИСЗ КОРОНАС-Ф и GOES различаются мало, хотя орбита КОРОНАС-Ф расположена значительно ближе к Земле, чем GOES - **500 км по сравнению с высотой орбиты ИСЗ GOES 35800 км**. В тоже время имеются некоторые различия. Так, например, по данным КОРОНАС-Ф солнечные протоны, зарегистрированные в первой половине дня 29 ноября имеют более жесткий спектр, чем по данным ИСЗ GOES. Два семейства точек, хорошо заметные в данных КОРОНАС-Ф, связаны с тем, что потоки солнечных протонов в северной и южной шапках различны между собой. **Это вызвано асимметрией прихода солнечных протонов в северную и южную полярную шапки, которая, в свою очередь, является следствием конфигурации магнитного поля Земли.** Значительный интерес представляет собой аномально жесткий спектр протонов в ночь с 28 на 29 октября по данным обоих экспериментов.

2. Ионизация атмосферы солнечными протонами

При расчетах ионизации были использованы данные с ИСЗ КОРОНАС-Ф в энергетических каналах, приведенных на рис. 1. Блок расчета ионизации энергичными протонами был создан в Лаборатории химии и динамики атмосферы (ЦАО), при этом была реализована методика расчета, предложенная в работе [10]. Данные об атмосфере (температура и давление на высотах 0-100 км) брались из справочной атмосферы (CIRA'86 – COSPAR International Reference Atmosphere).

На Рисунке 2. изображен рассчитанный по данным о измеренных на ИСЗ КОРОНАС-Ф потоках протонов временной ход ионизации для 70^0 с. ш. в средней атмосфере для 3-х дней октября 2003 года (28, 29, 30). Мы подробно рассматриваем данный временной интервал, поскольку расчеты показали, что в последующие дни ноября 2003 года ионизация протонами атмосферы была существенно меньше и этот период не представляет интереса для фотохимического моделирования. На приведенном рисунке

видно, что максимальные значения ионизации приходятся на 29 октября (как и предполагалось) и расположены в диапазоне высот 35-70 км. В следующие сутки ионизация падает на два порядка. Сравнивая рисунки 1 и 2, мы видим, что максимум ионизации приходится примерно с 4 до 8 мирового времени 29 октября, тогда же, когда в околоземном пространстве наблюдалось резкое возрастание протонов во всех энергетических интервалах, связанное с приходом к Земле ударной волны.

Таким образом, ионизирующее воздействие на атмосферу солнечными протонами представляет собой во времени достаточно короткий импульс, расположенный в стратосфере и мезосфере.

Приведенный временной ход профилей ионизации был использован для расчета дополнительных источников окислов азота и водорода, по схеме, о которой было сказано выше.

3. Фотохимическое моделирование отклика озоносферы на СПС

Краткое описание численной модели

Для оценки чувствительности озоносферы над южным полюсом к вариациям давления и температуры была использована одномерная фотохимическая модель, разработанная в ЦАО и которая использовалась для расчета отклика озона и других малых газовых составляющих на солнечные протонные события /6/. Поведение малых газовых составляющих атмосферы в модели системой уравнений (i- номер соответствующей компоненты),

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \frac{\partial(n_i w)}{\partial z} - \frac{d}{dz} \left\{ K \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} + \left(\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{1}{H} \right) n_i \right] \right\} = P_i - L_i \quad (1)$$

где

$$P_i = \sum_{j,k} n_j n_k k_{jk}^i \quad \text{и} \quad L_i = \sum_j n_i n_j k_{ij}$$

химические источники и стоки соответственно, n_i – числовая плотность (концентрация) соответствующей компоненты, $T(z)$ – температура, $K(z)$ – коэффициент турбулентной диффузии, H – высота однородной атмосферы, z – высота над поверхностью Земли, k_{ij} – константы химических реакций.

При интегрировании системы уравнений (1), которая относится к так называемым «жестким системам», был использован метод «химических семейств», предложенный в работе /11/. «Жесткость» систем уравнений химической кинетики проявляется в данном случае в большой диапазоне значений характерных «времен жизни» химических компонент (от долей секунды до сотен лет), что потребовало бы очень малых временных шагов при интегрировании. Метод «семейств» позволяет в значительной степени снять ограничения на шаг, налагаемые «жесткостью» системы дифференциальных уравнений и значительно увеличить шаг интегрирования по времени. Фотохимический блок модели описывает взаимодействие между 60-ю химическими составляющими, участвующими в 164 фотохимических реакциях. Список химических реакций и реакций фотолиза представлен в таблицах 1 и 2 соответственно. В расчетах были использованы приведенные в табулированном виде в работе /12/ константы химических реакций, сечения поглощения, квантовые выходы и потоки солнечной радиации. Шаги интегрирования по времени менялись от 100 до 500 с. На каждом шаге по времени вертикальные распределения компонент (включение турбулентной диффузии) рассчитывались с помощью метода прогонки. При этом концентрации химических компонент на нижней границе модели фиксировались для долгоживущих компонент на

верхней границе модели. Концентрации на нижней границе фиксировались, а концентрации короткоживущих компонент на верхней границе определялись из условия фотохимического равновесия. Уравнения модели решались для диапазона высот 0-90 км. При описании химии тропосферы были учтены процессы «вымывания» в облаках для некоторых компонент. Разрешение модели по вертикали составляло 2 км.

Скорости фотодиссоциации рассчитывались следующим образом,

$$J_i(z) = \int \Phi_i(\lambda) I(\lambda, z) \sigma_i(\lambda, T) d\lambda \quad (2)$$

где $\Phi_i(\lambda)$ – квантовый выход, $\sigma_i(\lambda, T)$ – сечения поглощения, $I(\lambda, z)$ – интенсивность потока солнечной радиации на уровне z , которая в свою очередь может быть записана в виде:

$$I(\lambda, z) = I_\infty(\lambda) \exp\left(-\sum \int \sum n_j(z) \sigma_j(\lambda, T) \sec \theta dz\right) \quad (3)$$

где $I_\infty(\lambda)$ – интенсивность потока солнечной радиации на границе атмосферы, θ – зенитный угол Солнца. Скорости фотодиссоциации пересчитывались через каждый час модельного времени. Учитывались сезонные изменения зенитного угла Солнца для данной широты и его зависимость от высоты над поверхностью Земли. При «низком» Солнце ($\theta > 75^\circ$) вместо $\sec \theta$ в (3) использовались функции Чепмена /13/.

Ниже представлены результаты расчетов, демонстрирующие изменения в содержании озона и других малых газовых составляющих при учете дополнительных химических источников, обусловленных воздействием солнечных протонов.

Результаты моделирования

На Рисунке 3. представлены результаты фотохимических расчетов, демонстрирующих изменение содержания водородного радикала (ОН) после вспышки. Видно, что увеличение составляет около 80 % и существует около двух суток. Из сравнения рисунков 2 и 3 видно, что положение максимума эффекта по вертикали практически совпадает с положением максимума ионизации, однако смещено по времени приблизительно на сутки. Следует отметить, что «семейство нечетного водорода», к которому относится ОН, имеет короткое время жизни (время релаксации), что и демонстрируют приведенные расчеты.

На Рисунке 4. представлены результаты фотохимических расчетов, демонстрирующих изменение содержания окиси азота (NO) после вспышки. Видно, что максимальный эффект (рост) составляет около 40 %, а возмущение существует значительно дольше, чем в ОН. При этом положение максимума эффекта по вертикали также близко к распределению скорости ионизации, но имеет большую задержку по времени, чем для ОН. Здесь следует отметить, что «семейство нечетного азота», к которому относится NO, имеет гораздо большее время жизни, что и демонстрируют приведенные расчеты.

На Рисунке 5. представлены результаты фотохимических расчетов, демонстрирующих изменение содержания озона после вспышки. Видно, что максимальный эффект (разрушение) составляет около 30 % . Изменения в озоне существуют достаточно долго после вспышки. Этот эффект (последствия) обусловлен в свою очередь изменениями в содержании окиси азота, изображенными на предыдущем рисунке. Положение максимума максимального эффекта также совпадает с положением максимума ионизации.

На Рисунке 6. представлены результаты расчетов, демонстрирующих изменение содержания водяного пара после вспышки. Видно, что эти изменения достаточно небольшие (около 1 % в максимуме), однако эффект обладает большим последствием и существует значительно дольше, чем в ОН, кратковременное увеличение которого и является источником изменений в содержании водяного пара.

4. Выводы

Представленные результаты, основанные на расчетах ионизации атмосферы солнечными протонами по данным измерений на ИСЗ КОРОНАС-Ф потоков протонов с энергиями от 1 до 90 МэВ, вызванных вспышкой на Солнце 28 ноября 2003 года и фотохимическом моделировании отклика озона и некоторых других газовых составляющих, показывают, что в средней атмосфере после рассмотренной вспышки должны существовать заметные изменения в содержании газовых составляющих. Максимальные значения ионизации, вызванные торможением солнечных протонов в земной атмосфере, близки к расчетным значениям для вспышки 14 июля 2000 года, однако предстоит оценить общее количество образовавшихся ионных пар после этих вспышек, поскольку рассчитанные изменения состава после данного события оказались меньше, чем в июле 2000 года. Представляется также важным проведение анализа спутниковой информации о химическом составе атмосфере для этого периода, что позволило бы сопоставить теоретические расчеты с данными наблюдений.

Работа поддержана Российскими Фондом Фундаментальных Исследований (грант № 03-05-64675).

Литература

1. Crutzen, P., Izaksen, I., and Reid, G., Solar proton events: Stratospheric source of nitric oxide, *Science*, 189, 457-459, 1975.
2. Porter, H., Jackman, C., and Green, A. E. S., Efficiencies for production of atomic nitrogen and oxygen by relativistic proton impact in air, *J. Chem. Phys.*, 65, 154, 1976.
3. Solomon, S., and Crutzen, P., Analysis of the August 1972 solar proton event including chlorine chemistry, *J. Geophys. Res.*, 86, 1140-1151, 1981.
4. Jackman, C., McPeters, R., Labow, G., and Fleming, E., Northern Hemisphere atmospheric effects due to the July 2000 solar proton event, *Geophys. Res. Lett.*, 28, № 15, 2883-2886, 2001.
5. Krivolutsky, A., Cosmic ray influence on chemical composition of the Earth, *Advances in Space Research*, 27, № 5, 1993-2002, 2001.
6. Кривоуццкий А. А., Куминов А. А., Репнев А. И., Переяслова Н. К., Назарова М. Н., Базилевская Г. А. Фотохимическое моделирование отклика озоносферы на солнечное протонное событие в ноябре 1997 года, *Геомагнетизм и аэронаука*, том 41, № 2, 243-252, 2001.
7. Кривоуццкий А. А., Куминов А. А., Репнев А. И. Влияние космических лучей на озоносферу Земли (обзор), *Геомагнетизм и аэронаука*, том 39, № 3, 3-15, 1999.
8. Krivolutsky, A. A., History of cosmic ray influence on ozone layer-key steps, *Advances in Space Research*, 31, № 9, 2127-2138, 2003.
9. Блох Я.Л., Кужевский Б.М., Кузнецов С.Н. и др. "Научные задачи комплекса аппаратуры СКЛ" // в сб. "Комплексное исследование Солнца и солнечно-земных связей", Л., "Наука", 1989. с.80-88.
10. Vitt, F. M., and Jackman, C. H., A comparison of sources of odd nitrogen production from 1974 through 1993 in Earth's middle atmosphere as calculated using two-dimensional model, *J. Geophys. Res.*, A101, 6729-6739, 1996.

11. Turco, R. P., and R. C. Whitten, A comparison of several computational techniques for solving some common aeronomic problem, *J. Geophys. Res.*, 79, 3179, 1974.
12. DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., et al., Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling. Jet Propulsion Laboratories, Institute of Technology, Pasadena, CA, USA, 1997.
13. Swinder, W., Gardner, M. E., On the accuracy of certain approximation for Chapman function. Environmental Research Papers № 272, Air Force Cambridge Research, Bedford, MA, USA, 1967.

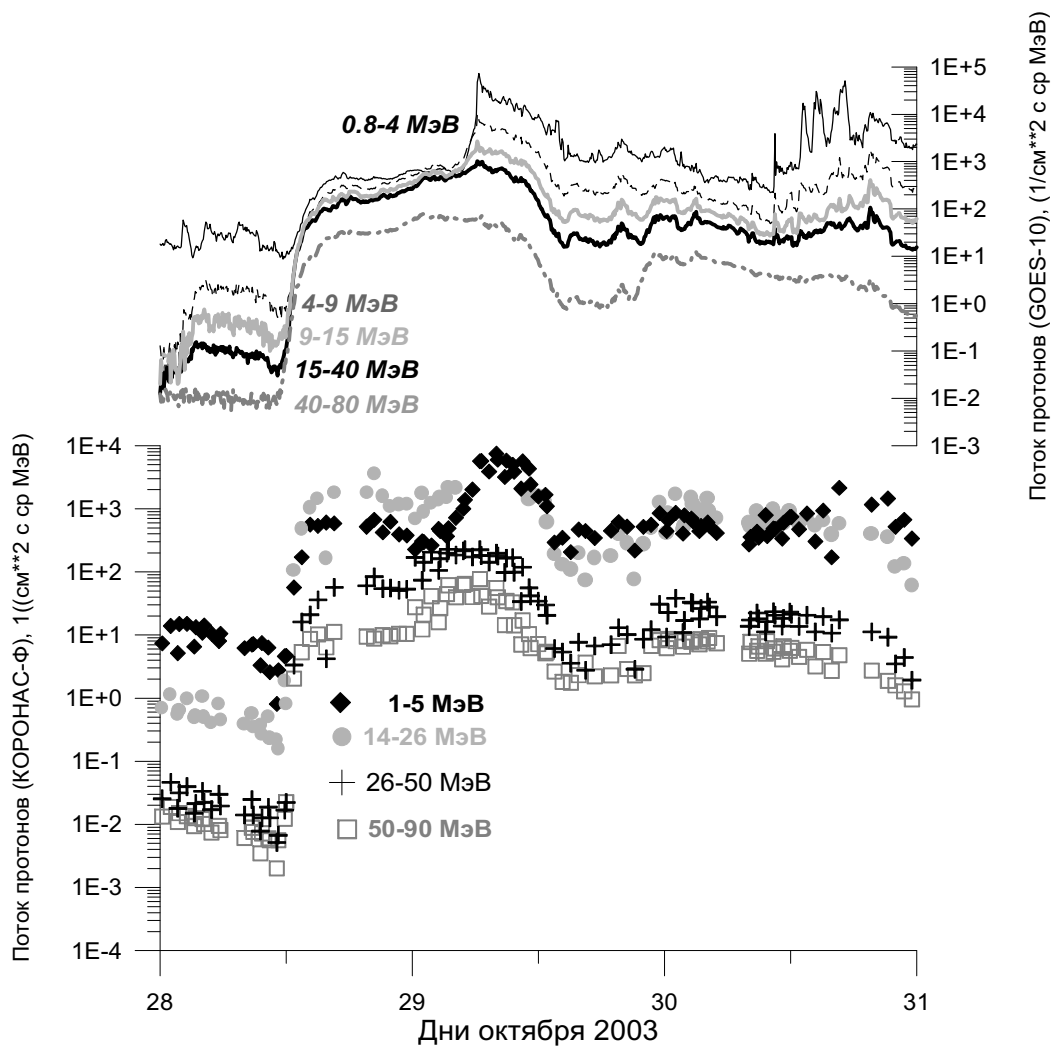
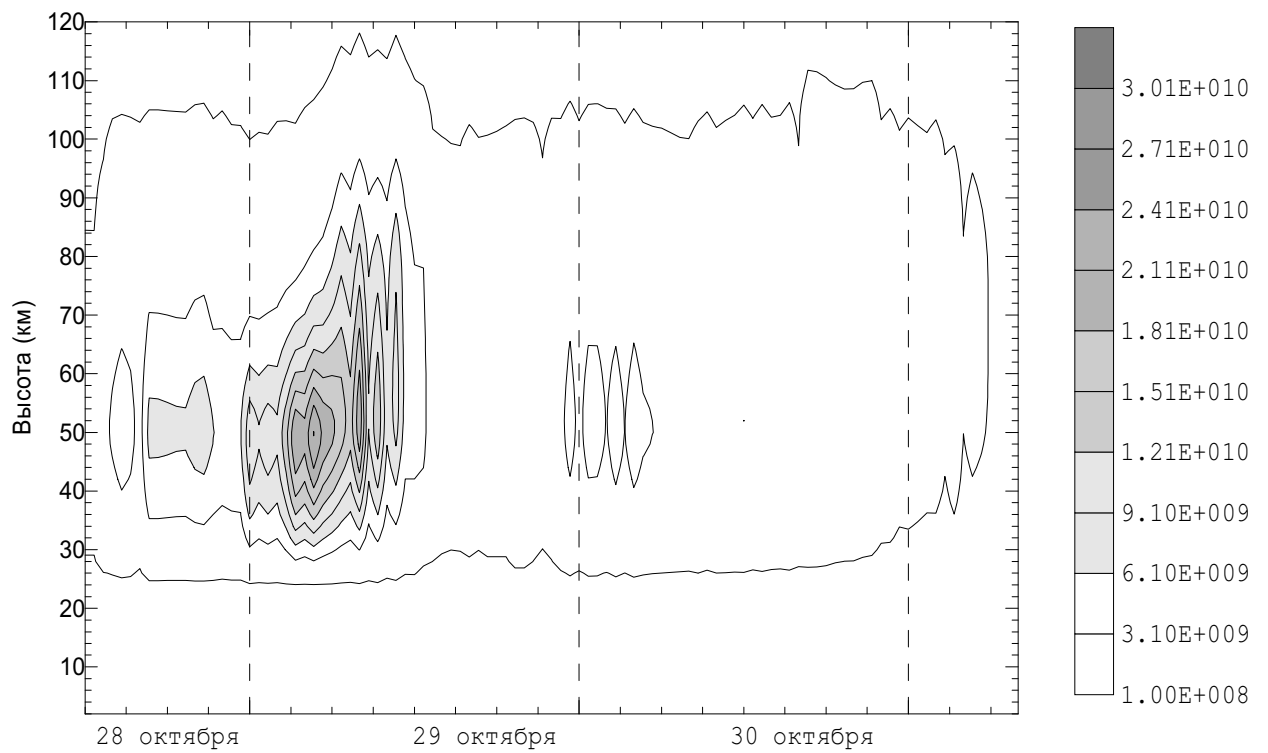
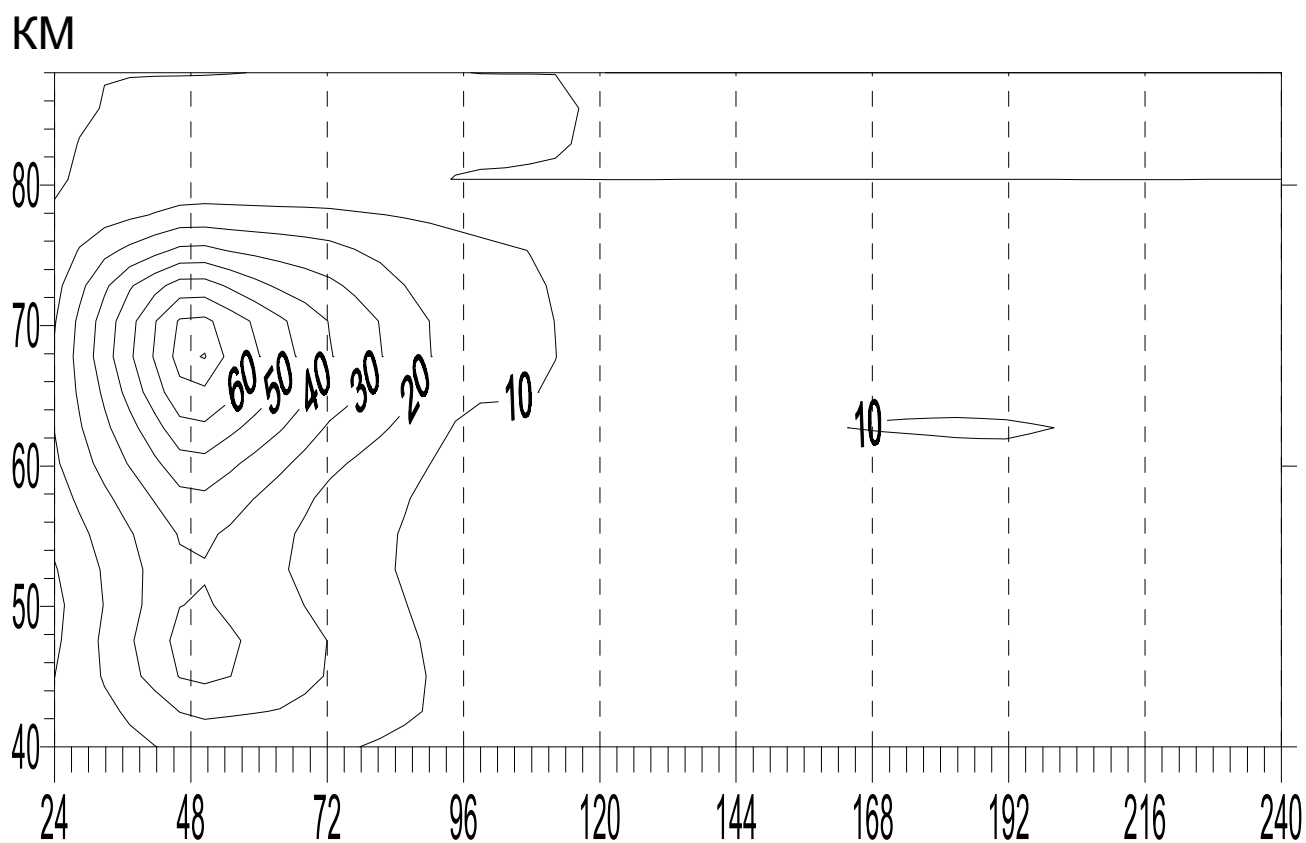


Рис. 1 Поток протонов, измеренных на ИСЗ «КОРОНАС-Ф» и «GOES» (вверху) в период 28-31 ноября 2003 года.

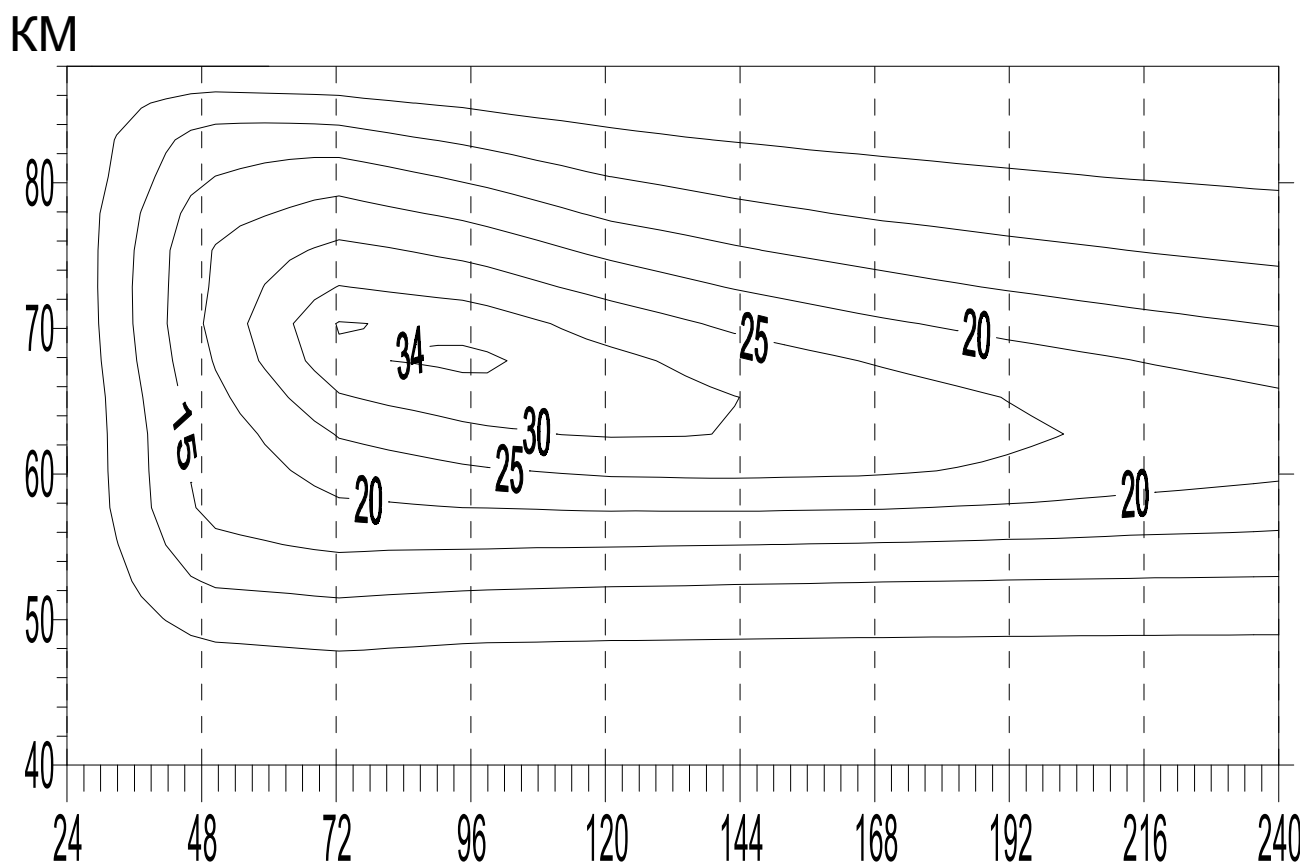


**Рис. 2 Скорости ионизации солнечными протонами после вспышки
28 октября 2003 года для 70⁰ с. ш.
(расчет по данным спутника КОРОНАС)**



Время (в часах) с начала суток 28 октября

Рис. 3 Изменения (%) в содержании радикала ОН после вспышки
28 октября 2003 года для 70⁰ с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)



Время (в часах) с начала суток 28 октября

Рис. 4 Изменения (%) в содержании окиси азота после вспышки 28 октября 2003 года для 70⁰ с. ш. (результаты фотохимического моделирования)

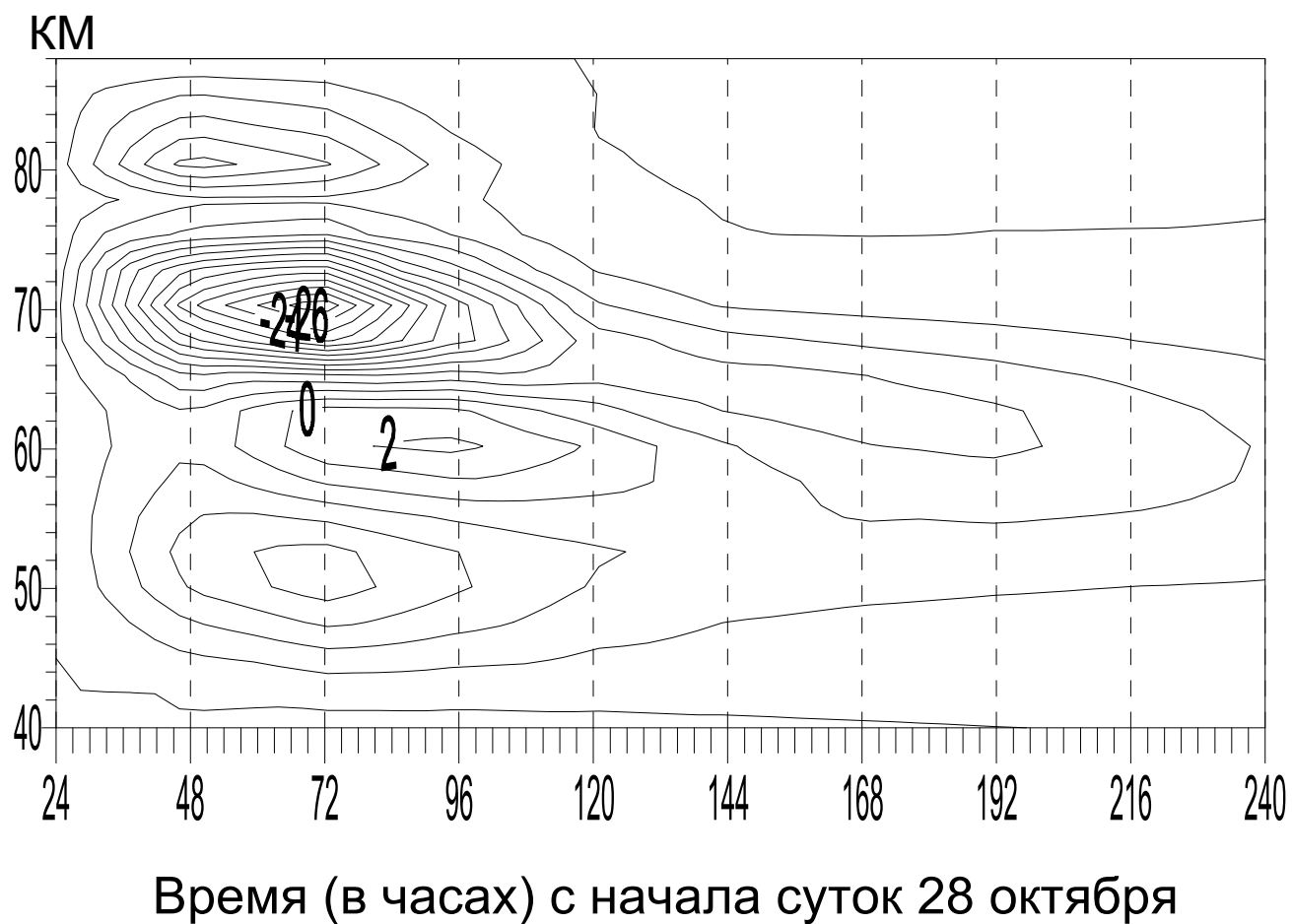
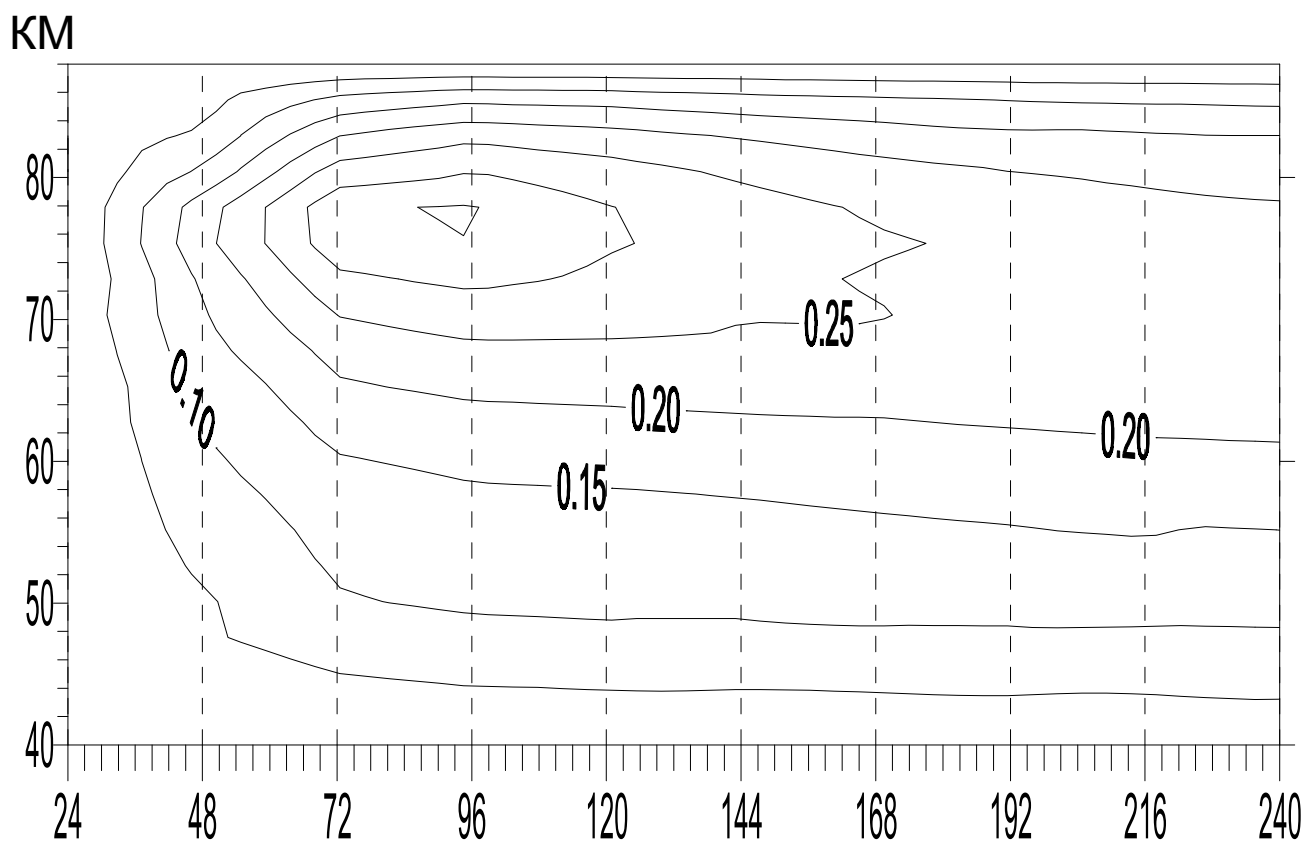


Рис. 5 Изменения (%) в содержании озона после вспышки
28 октября 2003 года для 70⁰ с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)



Время (в часах) с начала суток 28 октября

Рис. 6 Изменения (%) в содержании водяного пара после вспышки
28 октября 2003 года для 70⁰ с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)

Подписи к рисункам

Рис. 0 Временные зависимости потоков солнечных протонов различных энергий, зарегистрированных в околоземном космическом пространстве в экспериментах на ИСЗ КОРОНАС-Ф и GOES.

Рис. 1 Скорости ионизации солнечными протонами после вспышки
28 октября 2003 года для 70^0 с. ш.
(расчет по данным спутника КОРОНАС)

Рис. 2 Изменения (%) в содержании радикала ОН после вспышки
28 октября 2003 года для 70^0 с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)

Рис. 3 Изменения (%) в содержании окиси азота после вспышки
28 октября 2003 года для 70^0 с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)

Рис. 4 Изменения (%) в содержании озона после вспышки
28 октября 2003 года для 70^0 с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)

Рис. 5 Изменения (%) в содержании водяного пара после вспышки
28 октября 2003 года для 70^0 с. ш.
(результаты фотохимического моделирования)

Приложение

Таблица 1. Список химических реакций, используемых в модели

№.	Реакция	Скорость ($cm^3 \cdot s^{-1}$)
R1	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0 \times 10^{-34} (T/300)^{-2.3} [M]$
R2	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$5.2 \times 10^{-35} \exp(900/T) [M]$
R3	$O(^1D) + M \rightarrow O + M$	$2 \times 10^{-11} \exp(107/T)$
R4	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$8 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$
R5	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	1.2×10^{-10}
R6	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	1.2×10^{-10}
R7	$O(^1D) + H_2O \rightarrow HO + HO$	2.2×10^{-10}
R8	$O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$	1.1×10^{-10}
R9	$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1.40 \times 10^{-10} \exp(-470/T)$
R10	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$F(5.7 \times 10^{-32}, 1.6, 7.5 \times 10^{-11}, 0)^*$
R11	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	0.73×10^{-11}
R12	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	0.16×10^{-11}
R13	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	7.0×10^{-11}
R14	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$5.5 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$
R15	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(-240/T)$
R16	$OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$F(6.2 \times 10^{-31}, 1, 2.6 \times 10^{-11}, 0)$
R17	$OH + O \rightarrow OH + O_2$	$2.2 \times 10^{-11} \exp(120/T)$
R18	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$
R19	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$
R20	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$
R21	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.1 \times 10^{-14} \exp(-500/T)$
R22	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$
R23	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-13} \exp(600/T)$
R24	$H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$
R25	$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH$	1.125×10^{-10}
R26	$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3O + H$	0.3×10^{-10}
R27	$CH_4 + O(^1D) \rightarrow H_2CO + H_2$	0.075×10^{-10}
R28	$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$	$3.5 \times 10^{-11} \exp(-4550/T)$
R29	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$2.45 \times 10^{-12} \exp(-1775/T)$
R30	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$1.5 \times 10^{-13} \cdot (1 + 0.6 P_{atm})$
R31	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	1.1×10^{-10}
R32	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$< 3 \times 10^{-16}$ at $T = 298K$

R33	$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	$F(4.5 \times 10^{-31}, 3, 1.8 \times 10^{-12}, 1.7)$
R34	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$3.8 \times 10^{-13} \exp(800/T)$
R35	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O + O_2$	$0.75 \times 10^{-13} \exp(190/T)$
R36	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + CH_3OH + O_2$	$1.5 \times 10^{-13} \exp(190/T)$
R37	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow (CH_3)_2O_2 + O_2$	$0.25 \times 10^{-13} \exp(190/T)$
R38	$CH_3O_2H + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$2.66 \times 10^{-12} \exp(200/T)$
R39	$CH_3O_2H + OH \rightarrow CH_2O + OH + H_2O$	$1.14 \times 10^{-12} \exp(200/T)$
R40	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$3.9 \times 10^{-14} \exp(-900/T)$
R41	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	$3.0 \times 10^{-12} \exp(280/T)$
R42	$CH_3O_2 + NO_2 \rightarrow H_2CO + HNO_3$	0
R43	$CH_2O + OH \rightarrow H_2O + CHO$	1.0×10^{-11}
R44	$CHO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$3.5 \times 10^{-12} \exp(140/T)$
R45	$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$	4.9×10^{-11}
R46	$N_2O + O(^1D) \rightarrow NO + NO$	6.7×10^{-11}
R47	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(-3600/T)$
R48	$N + NO \rightarrow N_2 + O$	$2.1 \times 10^{-11} \exp(100/T)$
R49	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T)$
R50	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T)$
R51	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$F(9.0 \times 10^{-32}, 1.5, 3.0 \times 10^{-11}, 0)$
R52	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$3.5 \times 10^{-12} \exp(250/T)$
R53	$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_2 + M$	$F(2.5 \times 10^{-30}, 4.4, 1.6 \times 10^{-11}, 1.7)$
R54	$HNO_3 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	$K(M, T) **$
R55	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
R56	$NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M$	$F(9.0 \times 10^{-32}, 2, 2.2 \times 10^{-11}, 0)$
R57	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(170/T)$
R58	$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	$F(2.2 \times 10^{-30}, 3.9, 1.5 \times 10^{-12}, 0.7)$
R59	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	$K_{58} / 2.7 \times 10^{-27} \exp(11000/T)$
R60	$CH_3Cl + OH \rightarrow CH_2Cl + H_2O$	$4.0 \times 10^{-12} \exp(-1400/T)$
R61	$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$2.9 \times 10^{-11} \exp(-260/T)$
R62	$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(70/T)$
R63	$Cl + O_2 + M \rightarrow ClOO + M$	$2.7 \times 10^{-33} \exp(T/300)^{-1.5} [M]$
R64	$ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M$	$K_{63} / 5.7 \times 10^{-25} \exp(2500/T)$
R65	$ClO + O_3 \rightarrow ClOO + O_2$	$\leq 1.4 \times 10^{-17}$
R66	$ClO + O_3 \rightarrow OClO + O_2$	$1 \times 10^{-12} \exp(-4000/T)$
R67	$OClO + Cl \rightarrow 2ClO$	$3.4 \times 10^{-11} \exp(160/T)$

R68	$OCIO + O \rightarrow ClO + O_2$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-960/T)$	
R69	$OCIO + NO \rightarrow ClO + NO_2$	$2.5 \times 10^{-12} \exp(-600/T)$	
R70	$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-1400/T)$	
R71	$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$3.7 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$	
R72	$Cl + HO_2 \rightarrow OH + ClO$	$4.1 \times 10^{-11} \exp(450/T)$	
R73	$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(170/T)$	
R74	$Cl + H_2O_2 \rightarrow HCl + HO_2$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-980/T)$	
R75	$Cl + H_2CO \rightarrow HCl + HCO$	$8.1 \times 10^{-11} \exp(-30/T)$	
R76	$HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$	$2.6 \times 10^{-12} \exp(-350/T)$	
R77	$HCl + O \rightarrow Cl + OH$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-3300/T)$	
R78	$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$	$4.8 \times 10^{-13} \exp(700/T)$	
R79	$ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$	$6.4 \times 10^{-12} \exp(290/T)$	
R80	$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$	$F(1.8 \times 10^{-31}, 3.4, 1.5 \times 10^{-11}, 1.9)$	
R81	$CH_3Br + OH \rightarrow CH_2Br + H_2O$	$4.0 \times 10^{-12} \exp(-1470/T)$	
R82	$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-800/T)$	
R83	$BrO + O \rightarrow Br + O_2$	$1.9 \times 10^{-11} \exp(230/T)$	
R84	$BrO + BrO \rightarrow 2Br + O_2$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(40/T)$	
R85	$BrO + BrO \rightarrow Br_2 + O_2$	$2.8 \times 10^{-14} \exp(860/T)$	
R86	$Br + HO_2 \rightarrow HBr + O_2$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(-600/T)$	
R87	$Br + H_2O_2 \rightarrow HBr + HO_2$	$1.0 \times 10^{-11} \exp(-3000/T)$	
R88	$Br + H_2CO \rightarrow HBr + HCO$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-800/T)$	
R89	$OH + HBr \rightarrow Br + H_2O$	1.1×10^{-11}	
R90	$O + HBr \rightarrow Br + OH$	$5.8 \times 10^{-12} \exp(-1500/T)$	
R91	$BrO + OH \rightarrow Br + HO_2$	7.5×10^{-11} at $T = 298K$	
R92	$BrO + OH \rightarrow HBr + O_2$	0	
R93	$BrO + O_3 \rightarrow Br + 2O_2$	$\sim 1.0 \times 10^{-12} \exp(-3200/T)$	
R94	$BrO + NO \rightarrow Br + NO_2$	$8.8 \times 10^{-12} \exp(260/T)$	
R95	$BrO + NO_2 + M \rightarrow BrONO_2 + M$	$F(5.2 \times 10^{-31}, 3.2, 6.9 \times 10^{-12}, 2.9)$	
R96	$BrO + ClO \rightarrow Br + ClOO$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(220/T)$	
R97	$BrO + ClO \rightarrow BrCl + O_2$	$5.8 \times 10^{-13} \exp(170/T)$	
R98	$BrO + ClO \rightarrow Br + OCIO$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(430/T)$	
R99	$BrO + HO_2 \rightarrow HOBr + O_2$	$3.4 \times 10^{-12} \exp(540/T)$	
R100	$O(^3P) + HNO_3 \rightarrow NO_3 + OH$	3.0×10^{-17}	
R101	$O_3 + N \rightarrow NO + O_2$	2×10^{-16}	1
R102	$O(^3P) + NO_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	1×10^{-11}	1

R103	$Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M$	$6 \times 10^{-34} \exp(900/T) [M]$	3
R104	$CH_2O + O \rightarrow OH + HCO$	$3.4 \times 10^{-11} \exp(-1600/T)$	1
R105	$HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$	$F(1.8 \times 10^{-31}, 3.2, 4.7 \times 10^{-12}, 1.4)$	1
R106	$OH + HO_2NO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + NO_2$	$1.3 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	1
R107	$NO_2 + N \rightarrow N_2O + O$	$5.8 \times 10^{-12} \exp(220/T)$	1
R108	$OH + CHF_2Cl \rightarrow H_2O + CF_2Cl$	$1.0 \times 10^{-12} \exp(-1600/T)$	1
R109	$CF_2Cl + O_2 + M \rightarrow CF_2ClO_2$	$F(3.0 \times 10^{-30}, 4.0, 3.0 \times 10^{-12}, 1.0)$	1
R110	$CF_2ClO_2 + NO \rightarrow CF_2O + NO_2 + Cl$	$3.8 \times 10^{-12} \exp(400/T)$	1
R111	$CF_2ClO_2 + NO_2 + M \rightarrow CF_2ClOONO_2 + M$	$F(3.3 \times 10^{-29}, 6.7, 4.1 \times 10^{-12}, 2.8)$	4
R112	$CF_2ClO_2 + HO_2 \rightarrow CF_2ClOOH + O_2$	$3.4 \times 10^{-13} \exp(800/T)$	2
R113	$CF_2ClOONO_2 + M \rightarrow CF_2ClO_2 + NO_2 + M$	K_{111} / K_{eq}	2
R114	$OH + CF_2ClOOH \rightarrow H_2O + CF_2ClO_2$	$1.7 \times 10^{-12} \exp(220/T)$	2
R115	$CF_2ClO \rightarrow COF_2 + Cl$	$1 \times 10^{-14} \exp(-6240/T)$	2
R116	$O(^1D) + CHF_2Cl \rightarrow CF_2H + ClO$	5.5×10^{-11}	1
R117	$O(^1D) + CHF_2Cl \rightarrow CF_2O + HCl$	4.5×10^{-11}	1

Здесь:

$$* F(a, \alpha, b, \beta) = \frac{k_0(T)[M]}{1+m} 0.6^{[1+(\lg m)^2]},$$

$$\text{где } m = \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}$$

$$k_0(T) = aT^{-\alpha}$$

$$k_\infty(T) = bT^{-\beta}$$

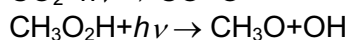
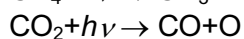
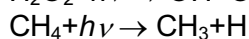
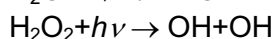
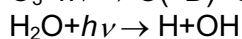
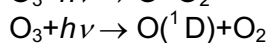
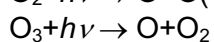
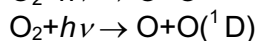
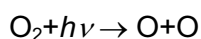
$$** K(M, T) = k_0 + \frac{k_2 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [M]},$$

$$\text{где } k_0 = 7.2 \times 10^{-15} \exp(785/T)$$

$$k_2 = 4.1 \times 10^{-16} \exp(1440/T)$$

$$k_3 = 1.9 \times 10^{-33} \exp(725/T)$$

Таблица 2. Список фотохимических реакций, использованных в модели



$\text{CH}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}_2+\text{CO}$
 $\text{CH}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{CHO}$
 $\text{CHO}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{CO}$
 $\text{N}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{N}_2+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{NO}+h\nu \rightarrow \text{N}+\text{O}$
 $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}$
 $\text{HNO}_3+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{NO}_2$
 $\text{NO}_3+h\nu \rightarrow \text{NO}_2+\text{O}$
 $\text{N}_2\text{O}_5+h\nu \rightarrow \text{NO}_2+\text{NO}_3$
 $\text{CH}_3\text{Cl}+h\nu \rightarrow \text{CH}_3+\text{Cl}$
 $\text{Cl}_2+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{Cl}$
 $\text{CCl}_4+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{CFCl}_3+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{CF}_2\text{Cl}_2+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{ClOO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}$
 $\text{OCIO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}$
 $\text{OCIO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{HCl}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{Cl}$
 $\text{HOCl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{HO}$
 $\text{ClO}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{O}$
 $\text{ClONO}_2+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{NO}_3$
 $\text{Br}_2+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{Br}$
 $\text{BrO}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{O}$
 $\text{HBr}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{H}$
 $\text{CH}_3\text{CCl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{products}$
 $\text{HOBr}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{OH}$
 $\text{H}_2\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{OH}$
 $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{N}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{N}_2+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{NO}_3+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}_2$
 $\text{CH}_4+h\nu \rightarrow \text{CH}_2+\text{H}_2$
 $\text{HNO}_3+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{NO}_3$
 $\text{N}_2\text{O}_5+h\nu \rightarrow 2\text{NO}_2+\text{O}$
 $\text{HO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{HO}_2+\text{NO}_2$
 $\text{CHF}_2\text{Cl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{CHF}_2$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}_2+\text{NO}_2$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}+\text{NO}_3$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{H}+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}+\text{OH}$

Список реакций фотодиссоциации, учитываемых в одномерной, зависящей от времени фотохимической модели ЦАО

$\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{O}+\text{O}$
 $\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{O}+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{O}_3+h\nu \rightarrow \text{O}+\text{O}_2$
 $\text{O}_3+h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D})+\text{O}_2$
 $\text{H}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{OH}$
 $\text{H}_2\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{OH}$
 $\text{CH}_4+h\nu \rightarrow \text{CH}_3+\text{H}$
 $\text{CO}_2+h\nu \rightarrow \text{CO}+\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}+h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$
 $\text{CH}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}_2+\text{CO}$
 $\text{CH}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{CHO}$
 $\text{CHO}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{CO}$
 $\text{N}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{N}_2+\text{O}({}^1\text{D})$

$\text{NO}+h\nu \rightarrow \text{N}+\text{O}$
 $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}$
 $\text{HNO}_3+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{NO}_2$
 $\text{NO}_3+h\nu \rightarrow \text{NO}_2+\text{O}$
 $\text{N}_2\text{O}_5+h\nu \rightarrow \text{NO}_2+\text{NO}_3$
 $\text{CH}_3\text{Cl}+h\nu \rightarrow \text{CH}_3+\text{Cl}$
 $\text{Cl}_2+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{Cl}$
 $\text{CCl}_4+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{CFCl}_3+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{CF}_2\text{Cl}_2+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{ClOO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}$
 $\text{OCIO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}$
 $\text{OCIO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{HCl}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{Cl}$
 $\text{HOCl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{HO}$
 $\text{ClO}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{O}$
 $\text{ClONO}_2+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{NO}_3$
 $\text{Br}_2+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{Br}$
 $\text{BrO}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{O}$
 $\text{HBr}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{H}$
 $\text{CH}_3\text{CCl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{products}$
 $\text{HOBr}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{OH}$
 $\text{H}_2\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{OH}$
 $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{N}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{N}_2+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{NO}_3+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}_2$
 $\text{CH}_4+h\nu \rightarrow \text{CH}_2+\text{H}_2$
 $\text{HNO}_3+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{NO}_3$
 $\text{N}_2\text{O}_5+h\nu \rightarrow 2\text{NO}_2+\text{O}$
 $\text{HO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{HO}_2+\text{NO}_2$
 $\text{CHF}_2\text{Cl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{CHF}_2$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}_2+\text{NO}_2$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}+\text{NO}_3$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{H}+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}+\text{OH}$

Список реакций фотодиссоциации, учитываемых в одномерной, зависящей от времени фотохимической модели ЦАО

$\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{O}+\text{O}$
 $\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{O}+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{O}_3+h\nu \rightarrow \text{O}+\text{O}_2$
 $\text{O}_3+h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D})+\text{O}_2$
 $\text{H}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{OH}$
 $\text{H}_2\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{OH}$
 $\text{CH}_4+h\nu \rightarrow \text{CH}_3+\text{H}$
 $\text{CO}_2+h\nu \rightarrow \text{CO}+\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}+h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$
 $\text{CH}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}_2+\text{CO}$
 $\text{CH}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{CHO}$
 $\text{CHO}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{CO}$
 $\text{N}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{N}_2+\text{O}({}^1\text{D})$
 $\text{NO}+h\nu \rightarrow \text{N}+\text{O}$
 $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}$
 $\text{HNO}_3+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{NO}_2$
 $\text{NO}_3+h\nu \rightarrow \text{NO}_2+\text{O}$

$\text{N}_2\text{O}_5+h\nu \rightarrow \text{NO}_2+\text{NO}_3$
 $\text{CH}_3\text{Cl}+h\nu \rightarrow \text{CH}_3+\text{Cl}$
 $\text{Cl}_2+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{Cl}$
 $\text{CCl}_4+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{CFCl}_3+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{CF}_2\text{Cl}_2+h\nu \rightarrow \text{products}$
 $\text{ClOO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}$
 $\text{OCIO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}$
 $\text{OCIO}+h\nu \rightarrow \text{ClO}+\text{O}(^1\text{D})$
 $\text{HCl}+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{Cl}$
 $\text{HOCl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{HO}$
 $\text{ClO}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{O}$
 $\text{ClONO}_2+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{NO}_3$
 $\text{Br}_2+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{Br}$
 $\text{BrO}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{O}$
 $\text{HBr}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{H}$
 $\text{CH}_3\text{CCl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{products}$
 $\text{HOBr}+h\nu \rightarrow \text{Br}+\text{OH}$
 $\text{H}_2\text{O}_2+h\nu \rightarrow \text{OH}+\text{OH}$
 $\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}(^1\text{D})$
 $\text{N}_2\text{O}+h\nu \rightarrow \text{N}_2+\text{O}(^1\text{D})$
 $\text{NO}_3+h\nu \rightarrow \text{NO}+\text{O}_2$
 $\text{CH}_4+h\nu \rightarrow \text{CH}_2+\text{H}_2$
 $\text{HNO}_3+h\nu \rightarrow \text{H}+\text{NO}_3$
 $\text{N}_2\text{O}_5+h\nu \rightarrow 2\text{NO}_2+\text{O}$
 $\text{HO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{HO}_2+\text{NO}_2$
 $\text{CHF}_2\text{Cl}+h\nu \rightarrow \text{Cl}+\text{CHF}_2$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}_2+\text{NO}_2$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{NO}_2+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}+\text{NO}_3$
 $\text{CF}_2\text{ClO}_2\text{H}+h\nu \rightarrow \text{CF}_2\text{ClO}+\text{OH}$