

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
Российской академии наук»
(ИПФ РАН)

На правах рукописи

Куликов Михаил Юрьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА
ВЫСОТАХ МЕЗОСФЕРЫ – НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЫ

25.00.29 – физика атмосферы и гидросферы

Диссертация на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Нижний Новгород - 2021

Оглавление

Оглавление	2
Введение	4
Глава 1. Аналитическое исследование нелинейного отклика фотохимии области мезопаузы на суточные вариации солнечной радиации	22
1.1 Мезосферная фотохимическая система и ее нелинейно-динамические свойства.....	22
1.2 Свойства двухсуточных фотохимических осцилляций и реакционно-диффузионных волн в области мезопаузы	30
1.3 Базовая динамическая модель мезосферной фотохимической системы	36
1.4 Аналитическое исследование механизмов генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы	42
1.5 Аналитическое исследование механизма генерации реакционно-диффузионных волн .	49
1.6 Определение основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для их экспериментальной регистрации.....	63
1.7 Выводы главы.....	69
Глава 2. Лабораторное моделирование физико-химических процессов внутри частиц полярных мезосферных облаков в результате воздействия солнечного ВУФ излучения ..	71
2.1 Полярные мезосферные облака. Обзор лабораторных исследований физико-химических процессов в результате облучения водяного льда фотонами и энергичными частицами	71
2.2. Описание лабораторной установки, моделирующей воздействие ультрафиолетовой радиации на водяной лед, последовательность проведения экспериментов	76
2.3 Калибровка источника ВУФ излучения.....	80
2.4 Оценка скорости фотодесорбции из тонких образцов водяного льда	86
2.5 Образование H_2O_2 внутри льда H_2O и $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$, облучаемого Лайман- α фотонами	90
2.6 Образование H_2O_2 внутри космического и мезосферного льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$	98
2.7 Выводы главы.....	100
Глава 3. Разработка новых методов восстановления ключевых характеристик мезосферы – нижней термосферы и их приложение к данным спутникового зондирования.....	101
3.1 Обзор методов восстановления ключевых характеристик атмосферы	101
3.2 Химическое равновесие ночного озона на высотах мезосферы – нижней термосферы	107
3.3 Критерий применимости условия химического равновесия ночного озона.....	112
3.4 Граница равновесия ночного озона по спутниковым данным SABER/TIMED.....	118

3.5 Влияние границы равновесия ночного озона на качество восстановления распределений ночных концентраций О и Н по данным SABER/TIMED.....	122
3.6 Восстановление пространственно-временных распределений ночных концентраций О(1D) в области мезопаузы по данным спутниковых измерений SABER/TIMED	125
3.7 Экспериментальная регистрация двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы.....	132
3.7.1 Результаты поиска по данным Н и О из базы SABER.....	133
3.7.2 Результаты поиска по данным Н и О, восстановленным по новой модели OH(ν)	137
3.7.3 Влияние высыпаний энергичных электронов. Глобальное распределение двухсуточных фотохимических осцилляций.....	140
3.8 Связь между дневными значениями концентраций OH, HO ₂ и O ₃	142
3.9 Метод статистической оценки качества измерений дневных концентраций OH, HO ₂ и O ₃	145
3.10 Оценка качества данных спутниковых измерений MLS/Aura.....	147
3.11 Выводы главы.....	156
Заключение.....	157
Список цитированной литературы	160
Список работ по теме диссертации.....	180

Введение

Актуальность темы исследования

Актуальность исследования мезосферы и нижней термосферы (МНТ) в первую очередь обусловлена значимостью процессов, протекающих в этой области, для эволюции атмосферы в целом и связью этих процессов с происходящими климатическими изменениями. При этом, несмотря на довольно большие усилия, направленные на ее исследование, МНТ остается наименее изученной областью атмосферы, за что неофициально называется «игноросферой». Поэтому химический состав МНТ, ее температурный режим, происходящие в ней динамические и химические процессы, а также энергетический баланс интенсивно изучаются в последнее десятилетие значительным числом научных коллабораций (например, Network for the Detection of Mesospheric Change [1]) и спутниковых кампаний (SABER/TIMED, MLS/Aura, SCIAMACHY-GOMOS-MIPAS/ENVISAT, OSIRIS/ODIN, AIM и др.). Так, например, девизом спутника TIMED является фраза «A Mission to Explore One of the Last Frontiers in Earth's Atmosphere».

Климатические изменения на высотах МНТ выглядят существенно заметней, чем в нижней атмосфере, поскольку происходят с гораздо большими скоростями или амплитудами. Например, согласно расчетам [2], удвоение концентрации CO_2 и CH_4 в атмосфере относительно уровня 1950-ых приводит к снижению температуры мезосферы на $\sim 10\text{K}$ и уменьшению концентрации воздуха в МНТ до 40%. Согласно экспериментальным данным [3], скорость уменьшения температуры мезосферы во второй половине 20 века достигала $\sim 0.5\text{-}1\text{ K/год}$. Кроме того, температурные изменения в нижней тропосфере могут существенно (на десятилетия) запаздывать по сравнению с МНТ [4]. Таким образом, характеристики протекающих в МНТ процессов являются важными индикаторами и предикторами возможных изменений состояния всей атмосферы, вызванных как вариациями естественных факторов, так и искусственными воздействиями.

Малые примеси (МП) и физико-химические процессы с их участием – один из ключевых факторов, определяющих фундаментальные свойства структуры и динамики МНТ. Во-первых, они оказывают существенное влияние на радиационный и тепловой баланс МНТ, например, обеспечивают один из основных источников нагрева воздуха за счет поглощения УФ излучения Солнца и последующих экзотермических реакций, а также радиационное охлаждение за счет CO_2 . В частности, они играют ключевую роль в формировании важных (прежде всего, с практической точки зрения) слоев атмосферных свечений возбужденных состояний OH , O и O_2 , которые широко используются, в том числе, для наземного и спутникового мониторинга наблюдаемых изменений климата. Более того, фотохимические процессы в МНТ

непосредственно участвуют в формировании первых двух слоев ионосферы (D и E) и, таким образом, оказывают существенное влияние на распространение радиоволн и работу спутниковых навигационных систем и систем связи. С другой стороны, эволюция МП МНТ подвержена влиянию всех типов атмосферного переноса, чувствительна к температуре, вариациям солнечной освещенности и др., т.е. они являются важными индикаторами и трассерами основных атмосферных процессов, в том числе, протекающих в нижних слоях атмосферы. Например, согласно вышеуказанным расчетам [2], удвоение концентрации CO_2 и CH_4 в атмосфере относительно уровня 1950-ых приводит к значительным изменениям концентраций основных МП МНТ, в частности, к уменьшению концентраций O_3 и NO на ~50-60% и увеличению концентрации N на ~550% на высоте 100 км.

Во-вторых, динамические и химические процессы в МНТ обуславливают формирование в области мезопаузы (80-90 км) самых высотных и загадочных облаков на Земле (полярных мезосферных облаков (ПМО) или ночных светящихся облаков), возникающих в условиях низких (ниже примерно 150 К) температур летней мезопаузы на средних и полярных широтах [5]. Есть основания полагать, что характеристики этих облаков являются важными и чувствительными индикаторами глобального изменения климата и антропогенного влияния на состав атмосферы (например, увеличения содержания метана [6]). Несмотря на тот факт, что ПМО были открыты в конце 19-го века [7], многие процессы их формирования и пространственно-временной эволюции остаются до сих пор плохо изученными. В частности, только сравнительно недавно [8] было представлено первое прямое подтверждение давней идеи начала 20-го века, что частицы ПМО преимущественно состоят из льда и образуются в результате конденсации водяного пара. Один из открытых вопросов на данный момент – влияние солнечного вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) облучения мезосферного льда на газовый состав области мезопаузы. Например, ракетные измерения концентрации O , проведенные в рамках нескольких международных кампаний по изучению ПМО, выявили непрогнозируемое существующими моделями истощение этой компоненты на высотах образования облаков [9]. Для объяснения обнаруженного эффекта было предположено [10], что причиной может быть неучитываемый ранее фотолиз молекул воды внутри частиц ПМО, который приводит к потоку химически активных МП в газовую фазу, где они участвуют в реакциях разрушения O . На модельных расчетах [11] было показано, что при максимально возможной скорости фотодесорбции из частиц ПМО эти процессы могут приводить к значительному (до нескольких раз) уменьшению концентрации O относительно невозмущенного уровня. Поэтому авторы работ [10, 11] справедливо указали на необходимость лабораторных измерений потоков фотопродуктов из твердой фазы в газовую в условиях, отвечающих реальной мезопаузе. Кроме того, из работ, посвященных лабораторному

исследованию воздействия энергичных частиц и фотонов на лед в космическом пространстве [12–25], следует, что солнечное воздействие может приводить к образованию внутри водяного льда перекиси водорода H_2O_2 . Применительно к ПМО этот процесс потенциально может быть объяснением неожиданных результатов нескольких ракетных измерений [26, 27], зарегистрировавших значительное увеличение содержания H_2O_2 в области мезопаузы именно в условиях существования облаков. Поэтому проведение лабораторного моделирования воздействия солнечного излучения на мезосферный лед является актуальным еще и с этой точки зрения.

В-третьих, фотохимия МНТ обладает рядом уникальных свойств, которые представляют существенный фундаментальный и практический интерес. К ним относится, в частности, возможность нелинейного отклика фотохимии мезопаузы (80-90 км) на суточные вариации освещенности и возникновение широкого спектра периодических (с периодами 2, 3, 4 и т.д. суток) и хаотических режимов поведения концентраций МП (см., например, [28–32]). Исследование этого феномена важно, например, с точки зрения предсказания возникновения нелинейного отклика в фотохимии других областей атмосферы вследствие присутствия различных природных и искусственных периодических воздействий. Кроме того, существенный интерес к этому явлению вызван возможным влиянием нелинейных фотохимических осцилляций на другие процессы в МНТ посредством соответствующей модуляции фотохимического нагрева воздуха. В частности, существует вопрос [30] о связи между фотохимическими осцилляциями с периодом 2 суток и механизмом возбуждения квазидвухдневных атмосферных волн [33, 34]. Более того, теоретические исследования показывают, что нелинейный отклик фотохимии мезопаузы чувствителен к процессам атмосферного переноса, которые могут приводить как к упрощению, так и усложнению пространственно-временной эволюции МП. Например, в работах [35–38] проведен анализ влияния на нелинейный отклик фотохимии мезопаузы вертикальной турбулентной диффузии и было обнаружено, что при реальных значениях коэффициента диффузии D_{zz} могут выживать только фотохимические осцилляции с периодом 2 суток, которые, тем не менее, полностью подавляются при $D_{zz} \geq 12 \text{ м}^2/\text{с}$. В работах [39, 40] исследовано влияние горизонтальной турбулентной диффузии и был обнаружен новый тип реакционно-диффузионных волн в виде распространяющихся фазовых фронтов 2-суточных фотохимических осцилляций со скоростью, пропорциональной коэффициенту диффузии. Таким образом, регистрация 2-суточных осцилляций и порожденных ими волн фазы открывает новые возможности для оценки ряда важнейших, но неизмеряемых параметров переноса на высотах данной области атмосферы, в частности, коэффициентов турбулентной диффузии в вертикальном и горизонтальном направлениях. Несмотря на то, что все вышеперечисленные исследования были выполнены

преимущественно путем численного моделирования, до настоящего времени не было представлено простой модели как самого механизма возникновения нелинейного отклика мезосферной фотохимии, так и его особенностей с учетом различных типов атмосферного переноса. Кроме того, несмотря на то, что возможность возникновения 2-суточных фотохимических осцилляций обсуждается уже более 30 лет, вопрос об их экспериментальной регистрации остается до сих пор открытым. Главная сложность регистрации обсуждаемого феномена в области мезопаузы связана с его существенной локализацией (2-3 км) по высоте, а также с трудностью измерений характеристик МП в МНТ.

Экспериментальное наблюдение МП на этих высотах производится с помощью двух групп методов: контактных и дистанционных. Контактные измерения осуществляются, главным образом, посредством ракет и проводятся эпизодически. Поэтому дистанционные методы (с поверхности земли, самолетов, стратостатов и спутников) являются основными при исследовании химических характеристик данной области. Однако для них существует проблема точности измерений, поскольку эти методы оперируют интегральным сигналом, который формируется излучением, приходящим, как правило, из широкого диапазона высот и почти всегда сильно зашумленным. Поэтому, несмотря на значительный рост объема данных наблюдений за эволюцией МП МНТ в последние два десятилетия (прежде всего, за счет спутниковых наблюдений посредством приборов NASA и Европейского космического агентства), число доступных прямым и регулярным измерениям МП этой области атмосферы остается по-прежнему невелико.

Общепризнано, что наиболее важными МП МНТ являются компоненты семейств нечетных соединений кислорода O_x (O , $O(^1D)$, O_3) и водорода HO_x (H , OH , HO_2). Реакции с участием данных компонент определяют химический состав и вносят существенный вклад в энергетический и радиационный баланс данной области атмосферы. Например, весь фотохимический нагрев МНТ происходит за счет реакций с участием O_x и HO_x . В частности, атомарный кислород, формируемый в результате фотолиза O_2 , является нелокальным (как по времени, так и по пространству) посредником, участвующим в трансформации поглощенной солнечной энергии в нагрев МНТ за счет экзотермических химических реакций. С другой стороны, столкновения CO_2 с O усиливают радиационное охлаждение этой области в полосе CO_2 15 мкм [41]. Кроме того, O совместно с H непосредственно участвует в балансе O_3 и в формировании слоев свечения возбужденных состояний OH ($OH(v)$, Meinel bands), O ($O(^1S)$, green line) и O_2 ($O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2(a^1\Delta_g)$). Напомним, что эти атмосферные свечения (airglow) широко используются в качестве индикаторов для мониторинга наблюдаемых изменений климата, различных динамических и волновых процессов на высотах МНТ, в том числе генерируемых в нижней тропосфере (например, гравитационных волн). Физико-химические процессы с

участием компонент семейств O_x и HO_x непосредственно участвуют в формировании первых двух слоев ионосферы (D и E) и, таким образом, оказывают существенное влияние на (1) распространение радиоволн и работу спутниковых навигационных систем и (2) глобальную электрическую цепь (ионосферный потенциал) и через нее, например, на электродинамические характеристики нижней атмосферы [42]. С другой стороны, эволюция компонент этих семейств подвержена влиянию всех типов атмосферного переноса, чувствительна к температуре, вариациям солнечной освещенности [43], изменениям содержания антропогенных газов [2] и др., т.е. МП МНТ являются важными индикаторами и трассерами основных атмосферных процессов, в том числе, протекающих в нижних слоя атмосферы. Температура, концентрации молекул водяного пара и молекулярного кислорода, а так же высота над уровнем моря, от которой зависят коэффициенты фотодиссоциации этих веществ, являются основными параметрами, наиболее существенно влияющими на их эволюцию. Как уже было отмечено, число доступных прямым и регулярным измерениям компонент семейств HO_x и O_x по-прежнему невелико. Фактически со спутников измеряются концентрации озона O_3 (на высотах 50-105 км), гидроксила OH (50-80 км) и гидропероксида HO_2 (50-70 км), а с поверхности Земли – только O_3 (50-80 км).

В условиях, когда регулярные непосредственные измерения большинства компонент семейств HO_x и O_x на высотах МНТ фактически отсутствуют, развитие и применение непрямых методов остается, по существу, единственным методом их мониторинга и является одной из основных задач нескольких спутниковых кампаний (например, SABER/TIMED [44]), посвященных исследованию МНТ. Одним из эффективных способов увеличения информативности экспериментальных данных МП атмосферы является использование верифицированных химических (химико-транспортных) моделей для извлечения информации о неизмеряемых характеристиках. В рамках такого подхода (его нередко называют «обратным моделированием») модель выступает в качестве априорной связи между измеряемыми непосредственно и восстанавливаемыми МП. Эти связи могут применяться также для независимого определения параметров атмосферы (например, температуры) из имеющихся экспериментальных данных, валидации данных одновременных наблюдений нескольких МП, оценки констант химических реакций, известных с большой погрешностью, исследования источников (эмиссий) различных химических компонент и др. Отметим, что привлечение моделей к обработке измеряемых данных может значительно (в разы) увеличивать информативность результатов экспериментальных кампаний по исследованию атмосферы.

Наиболее простая, по-видимому, модель, позволяющая осуществить указанный подход, следует из условия равновесия одной или нескольких МП со сравнительно малыми временами жизни. Вот уже несколько десятилетий соотношения, следующие из условия равновесия

дневного и ночного озона, используются для определения распределений О и Н на высотах мезосферы и нижней термосферы по данным дневных и ночных ракетных и спутниковых измерений озона и интенсивности свечений OH^* , $\text{O}(^1\text{S})$ и $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ в ИК диапазоне [45–62]. Кроме того, условие химического равновесия ночного озона было использовано для определения сезонной и глобальной климатологии О по данным спутниковых измерений WINDII/UARS [63, 64], для исследования механизмов эмиссии OH^* , морфологии и изменчивости его распределения в МНТ области [65–69], для определения нагрева МНТ за счет экзотермических реакций [70, 71], для исследования отклика мезосферного слоя OH^* на распространение внутренних гравитационных волн [72]. Данное условие применялось также в теоретических работах для определения зависимости высоты положения максимума OH^* от концентрации О и температуры [73, 74] и анализе годовых вариаций OH^* [75]. Вместе с тем, выполнимость условия химического равновесия ночного озона фактически нигде детально не исследовалось.

Начиная с 2002, успешно продолжается миссия прибора SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry) на спутнике TIMED (Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics and Dynamics), так что к настоящему моменту накоплены значительные массивы данных одновременных профилей, в частности, температуры, концентрации воздуха, концентрации озона (по данным зондирования на длине волны 9.6 мкм), суммарного ИК излучения (volume emission rate) возбужденного ОН вблизи длины волны 2 мкм (в результате переходов (9-7) и (8-6)) и вблизи длины волны 1.6 мкм (в результате переходов (5-3) и (4-2)) в широких диапазонах локальных времен (0-24 ч) и широт (82°S , 82°N) с достаточно высоким пространственно-временным разрешением (например, с разрешением по вертикали до 0.3 км). В последние несколько лет эти данные стали доступны для всеобщего использования. Эти обстоятельства заметно усилили в последнее время интерес к использованию этих данных для различных приложений. В частности, совсем недавно стартовала кампания по существенной ревизии моделей излучения OH^* и методов восстановления ночных распределений концентраций О и Н как по данным этой спутниковой кампании, так и некоторых других экспериментов (в частности, SCIAMACHY), так что в последнее время можно наблюдать рост числа соответствующих статей, публикуемых в самых престижных зарубежных журналах [58, 62, 76–82]. Тем не менее, вопрос о применимости условия химического равновесия ночного озона, в частности, для восстановления распределений О и Н остается до сих пор открытым.

Данная диссертация посвящена решению ряда задач в русле изложенных выше вопросов.

Цели и задачи работы

Цели данной работы:

1. Теоретическое исследование нелинейного отклика фотохимии области мезопаузы на суточные вариации солнечной радиации.
2. Лабораторное исследование физико-химических процессов с участием частиц полярных мезосферных облаков в результате воздействия солнечного ВУФ излучения.
3. Разработка новых методов восстановления ключевых характеристик МНТ и их приложение к данным спутникового зондирования.

Для достижения указанных целей был поставлен и решён ряд задач:

1. Аналитическое исследование механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы.
2. Аналитическое исследование механизма генерации реакционно-диффузионных волн, инициируемых этими осцилляциями.
3. Отыскание основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для последующей регистрации этого феномена в данных ракетного и спутникового зондирования. Применение найденных индикаторов для анализа данных спутниковых измерений SABER/TIMED.
4. Исследование продуктов фотодиссоциации твердого молекулярного кислорода ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм с целью проверки обоснованности применения озон – метода для калибровки лабораторных ВУФ источников фотонов.
5. Лабораторные измерения скорости фотодесорбции из водяного льда, облучаемого ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм в диапазоне температур 120-150К, и приложение полученных результатов для оценки скорости фотодесорбции из частиц ПМО и выяснения важности этого процесса для фотохимии области мезопаузы.
6. Регистрация и измерение параметров фотопроизводства H_2O_2 внутри тонких образцов водяного льда ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм и приложение полученных результатов для оценки концентрации этой компоненты внутри частиц ПМО.
7. Исследование корректности приближения химического равновесия ночного озона на высотах МНТ, широко используемого для восстановления пространственно-временных распределений ночных концентраций О и Н по данным ракетных и спутниковых измерений в диапазоне высот 80-100 км.
8. Поиск простого и удобного для практического использования критерия химического равновесия ночного озона, позволяющего определять высотную границу области, в которой это равновесие имеет место, по локальным (по времени и месту) данным измерений.

9. Определение по данным спутниковых измерений SABER/TIMED годовой эволюции границы равновесия ночного озона и исследование влияния положения этой границы на качество восстановления распределений ночных концентраций O и N по данным спутникового зондирования.

10. Определение пространственно-временной эволюции ночной концентрации O(¹D) на высотах МНТ по данным спутниковых измерений SABER/TIMED.

11. Разработка метода статистически корректной оценки качества одновременных измерений нескольких атмосферных компонент при условии их фотохимического равновесия.

12. Применение метода для статистической оценки качества данных одновременных измерений OH, HO₂ и O₃, полученных в рамках спутниковой кампании MLS/Aura.

Научная новизна работы

В рамках данной работы был получен ряд новых результатов. Отметим основные из них:

1. Показано, что двухсуточные фотохимические осцилляции в области мезопаузы возникают в результате неустойчивости вынужденных колебаний мезосферной фотохимии с периодом 1 сутки

2. Исследован механизм генерации порождаемых этими осцилляциями реакционно-диффузионных волн и найдено выражение для скорости распространения волны, определяющее, в том числе, направление распространения волны в зависимости от параметров.

3. Предложены индикаторы возбуждения двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимые для последующей регистрации этого феномена в данных ракетного и спутникового зондирования. В результате анализа данных спутниковых измерений SABER/TIMED впервые зарегистрированы эти осцилляции.

4. Показано, что сложная мультиплетная структура ИК поглощения озона в диапазоне длин волн вблизи 1040 см⁻¹, возникающая в результате облучения твердого молекулярного кислорода УФ излучением, может быть связана с образованием димера O₃⋯O₃ или комплексов O₃⋯(O₂)_n, а не с комплексами O с O₃ или O₂, как предполагалось ранее.

5. На основании лабораторных измерений потоков фотопродуктов из водяного льда в условиях, отвечающих реальной мезопаузе, показано, что фотодесорбция из частиц ПМО является несущественным процессом для фотохимии области мезопаузы.

6. Выполнены комплексные измерения фотопроизводства H₂O₂ внутри льда H₂O и H₂O:O₂ ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм при температурах 20-140К. Обнаружено, что в случае чистого льда H₂O₂ образуется при температурах ниже 60К. В случае льда H₂O:O₂ H₂O₂ образуется во всем диапазоне температур 20-140К в результате реакции псевдопервого порядка. Проведено детальное исследование кинетики этого процесса во льду H₂O:O₂=9:1 в зависимости

от температуры, времени облучения и его интенсивности, а также определен квантовый выход H_2O_2 в зависимости от температуры. Показано, что если частицы полярных мезосферных облаков содержат $\sim 0.1\%$ O_2 , то концентрация H_2O_2 в твердой фазе может достигать ее типичных газозависимых величин на высотах мезопаузы.

7. Впервые показано, что условие химического равновесия ночного озона выполняется выше некоторой границы (кривой равновесия), которая сложным образом зависит от координат и времени и отсекает заметную часть высотно-широтной области, где это условие широко применяется для восстановления распределений концентраций O и H по данным ракетных и спутниковых измерений.

8. Найдено простое и удобное для практического использования соотношение, позволяющее определять границу химического равновесия ночного озона по локальным данным измерений.

9. По данным спутниковых измерений SABER/TIMED обнаружено, что в зависимости от года, сезона и широты граница равновесия ночного озона лежит в диапазоне высот 77–86 км и является чувствительным индикатором эволюции средней атмосферы. Восстановление ночных O и H с помощью условия химического равновесия ночного озона ниже этой границы приводит к значительной (до 5–8 раз) недооценке концентрации O в диапазоне высот 80–85 км, но практически не сказывается на качестве восстановления атомарного водорода.

10. Используя данные спутниковых измерений SABER/TIMED, впервые определена пространственно-временная эволюция ночной концентрации $\text{O}(^1\text{D})$ на высотах МНТ.

11. Разработан метод статистически корректной оценки качества одновременных измерений нескольких атмосферных компонент при условии их фотохимического равновесия.

12. Найдено алгебраическое соотношение, связывающее дневные концентрации OH , HO_2 и O_3 на высотах МНТ. Статистическая оценка качества одновременных измерений этих компонент, полученных в рамках спутниковой кампании MLS/Aura, показала, что данные измерений HO_2 неточны и существенно занижают положение мезосферного максимума концентрации этой компоненты.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты аналитического исследования двухсуточных фотохимических осцилляций и реакционно-диффузионных волн фазы этих осцилляций позволяют предсказывать и анализировать возникновение подобных нелинейных явлений, инициируемых различными природными и искусственными периодическими воздействиями, в фотохимии других областей атмосферы.

Найденные индикаторы существования двухсуточных фотохимических осцилляций и обнаружение этих осцилляций в результате анализа данных измерений открывают новые возможности для оценки ряда неизмеряемых параметров переноса на высотах мезопаузы. Например, возникновение/подавление двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы контролируется локальным значением коэффициента вертикальной турбулентной диффузии D_{zz} . Следовательно, обнаружение этих осцилляций в некой географической точке является индикатором того, что в этой точке $D_{zz} \leq 12 \text{ м}^2/\text{с}$. Хорошо известно, что коэффициент вертикальной турбулентной диффузии является одним из важнейших, но неизмеряемых динамических параметров верхней мезосферы – нижней термосферы, определяющих состав и структуру данной области. Многочисленные исследования посвящены восстановлению распределений этой характеристики по данным наземных и спутниковых измерений (например, [83–94]). Тем не менее, в настоящее время известна лишь локальная эволюция профиля D_{zz} над небольшим количеством научных станций, либо глобальный средний профиль. В частности, недавно [94] по данным климатологии O были восстановлены глобальные средние значения $D_{zz} = 30\text{--}70 \text{ м}^2/\text{с}$ на высотах 80–90 км, существенно превышающие порог подавления двухсуточных фотохимических осцилляций. Для адекватного моделирования трехмерных распределений состава и структуры МНТ необходимо знание пространственного распределения D_{zz} . Таким образом, экспериментальная регистрация двухсуточных фотохимических осцилляций в ряде географических точек может использоваться для проверки и последующей настройки процедур восстановления в будущих исследованиях, направленных на получение более детальных пространственно-временных распределений D_{zz} .

Исследование продуктов фотодиссоциации твердого молекулярного кислорода ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм позволило подтвердить обоснованность применения «озон» – метода для калибровки лабораторных источников ВУФ фотонов. Результаты лабораторных измерений потоков фотопродуктов из частиц ПМО позволяют закрыть вопрос о влиянии фотодесорбции на фотохимию области мезопаузы, поднятый в работах [10, 11]. Полученные данные о квантовом выходе образования H_2O_2 внутри льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ под действием ВУФ излучения полезны для оценки эффективности образования H_2O_2 в космическом льду в сравнении с облучением MeV-протонами. Результаты, свидетельствующие о возможности образования H_2O_2 внутри частиц ПМО, если они содержат небольшое количество O_2 , демонстрируют важность исследования химического состава частиц ПМО.

Помимо определения распределений O, H и других МП, разработанный критерий равновесия ночного озона является полезным для решения достаточно широкого ряда задач на высотах МНТ: определения нагрева этой области за счет экзотермических реакций, исследования физико-химических механизмов формирования OH^* , морфологии и

изменчивости его распределения и наблюдаемой эмиссии, отклика OH^* и его эмиссии на планетарные и внутренние гравитационные волн и др.

Результаты исследования условия химического равновесия ночного озона и его применения для восстановления ночных O и H по данным спутникового зондирования могут быть востребованы при решении широкого ряда подобных задач в других областях атмосферы. Математически корректная стратегия использования условия равновесия МП, позволяющая избегать неконтролируемых ошибок при восстановлении неизмеряемых характеристик атмосферы, должна включать численный или аналитический анализ выполнимости этого условия и, при необходимости, отыскание критерия равновесия с помощью алгоритма, описанного в разделе 3.3.

Первые данные о распределении ночного $\text{O}(^1\text{D})$ на высотах МНТ показывают, что ночные концентрации этой МП сравнимы с дневными значениями, что стимулирует последующие теоретические и экспериментальные исследования влияния процессов с участием ночного $\text{O}(^1\text{D})$ на химический и тепловой баланс области мезопаузы. Кроме того, насколько нам известно, некоторые будущие ракетные кампании по исследованию МНТ будут пытаться зарегистрировать слабоинтенсивное излучение $\text{O}(^1\text{D})$ на длине волны 630 нм или определить его распределение другими методами, что, в случае получения удовлетворительных результатов, даст возможность сопоставить их с нашими данными.

Метод статистически корректной оценки качества одновременных измерений нескольких атмосферных компонент при условии их фотохимического равновесия может быть полезным для решения подобных задач при изучении фотохимических процессов, протекающих в стратосфере и тропосфере. Применение алгебраической связи между OH , NO_2 и O_3 в рамках решения некорректной задачи восстановления профилей этих МП по микроволновым спектрам, измеряемым в рамках спутниковой кампании MLS/Aura , может способствовать улучшению точности определения этих характеристик на высотах МНТ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Двухсуточные фотохимические осцилляции в области мезопаузы возникают в результате параметрической неустойчивости вынужденных колебаний мезосферной фотохимии с периодом 1 сутки.

2. Реакционно-диффузионные волны в виде распространяющихся в зональном направлении фазовых перепадов двухсуточных осцилляций обусловлены членами, пропорциональными первой производной по этой координате, в системе уравнений для амплитуд гармонических колебаний концентраций атомарных кислорода и водорода с периодом 2 суток в результате совместного проявления горизонтальной турбулентной

диффузии и зональной неоднородности фазы суточных вариаций солнечной радиации. Величина скорости распространения волны пропорциональна коэффициенту диффузии и зональному градиенту фазы внешнего воздействия. Направление распространения волны определяется соотношением между фазами осцилляций O и H с периодом 2 суток и фазой внешнего воздействия и зависит от внутренних параметров мезосферной фотохимии.

3. Наиболее выраженной особенностью двухсуточных фотохимических осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между последовательными (с интервалом в сутки) значениями концентрации атомарного водорода в конце ночи. Необходимыми условиями проявления этого феномена в локальном профиле H перед рассветом являются определенные ограничения на величины времен жизни семейства нечетного водорода и O в эти моменты локального времени. Результаты обработки спутниковых данных SABER/TIMED с применением выявленных критериев свидетельствуют о существовании двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы.

4. Сложная мультиплетная структура ИК поглощения озона вблизи длины волны 1040 см^{-1} , возникающая в результате облучения твердого молекулярного кислорода ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм , обусловлена возникновением димеров $O_3 \cdots O_3$ или комплексов $O_3 \cdots (O_2)_n$, а не комплексов O с O_3 или O_2 . Метод, основанный на измерении скорости образования O_3 в процессе облучения твердого молекулярного кислорода, применим для калибровки источника Лайман- α фотонов.

5. Почти все продукты реакции фотодиссоциации молекул воды в частицах полярных мезосферных облаков остаются в твердой фазе и основная химическая реакция между ними - это рекомбинация $H + OH \rightarrow H_2O$, которая протекает очень быстро по сравнению с характерными временами выхода фотопродуктов в газовую фазу. Это закрывает поставленный в ряде предшествующих работ вопрос о фотодесорбции из водяного льда как причине наблюдаемого истощения атомарного кислорода во время существования полярных мезосферных облаков.

6. Облучение чистого водяного льда Лайман- α фотонами в вакуумных условиях приводит к образованию перекиси водорода (H_2O_2) при температурах ниже 60 К . В случае льда $H_2O:O_2$ H_2O_2 образуется при температурах ниже 140 К в результате реакции псевдопервого порядка. Квантовый выход образования H_2O_2 в результате облучения льда $H_2O:O_2$ существенно зависит от температуры. Если частицы полярных мезосферных облаков содержат $\sim 0.1\%$ O_2 или больше, то концентрация H_2O_2 в твердой фазе будет достигать или заметно превышать типичные газофазные величины перекиси водорода на высотах мезопаузы.

7. Условие химического равновесия ночного озона на высотах мезосферы - нижней термосферы хорошо (со средним и стандартным отклонениями не более 10%) выполняется

выше некоторой границы (кривой равновесия), которая сложным образом зависит от координат и времени и отсекает заметную часть высотно-широтной области, где это условие широко применяется для восстановления распределений концентраций О и Н по данным ракетных и спутниковых измерений.

8. Существует простой и удобный для практического использования критерий по величине объемной скорости эмиссии возбужденного гидроксила, позволяющий определять границу химического равновесия ночного озона по локальным (по времени и месту) данным измерений.

9. Среднемесячная граница равновесия ночного озона лежит в диапазоне высот 77–86 км в зависимости от года, сезона и широты, и является чувствительным индикатором эволюции средней атмосферы.

10. Восстановление ночных О и Н с помощью условия химического равновесия ночного озона ниже границы, где это условие не выполняется, приводит к значительной (до 5-8 раз) недооценке концентрации О в диапазоне высот 80–85 км, но практически не сказывается на качестве восстановления атомарного водорода.

11. В зависимости от месяца среднемесячные ночные распределения $O(^1D)$ демонстрируют от 2 до 4 максимумов со значениями до 340 см^{-3} , которые локализованы по высоте (~92-96 км) и широте (на $\sim 20\text{-}40^\circ\text{S,N}$ и $\sim 60\text{-}80^\circ\text{S,N}$). Среднегодовые ночные распределения в 2003-2005 гг. имеют один слабый максимум на ~ 93 км и $\sim 65^\circ\text{S}$ со значениями $150\text{-}160 \text{ см}^{-3}$ и 3 ярко выраженных максимума (со значениями до 230 см^{-3}) на ~ 95 км и $\sim 35^\circ\text{S}$, на ~ 94 км и $\sim 40^\circ\text{N}$, на ~ 93 км и $\sim 65\text{-}75^\circ\text{N}$ соответственно. Таким образом, ночные концентрации $O(^1D)$ сравнимы с дневными значениями концентрации этой компоненты. Следовательно, процессы с участием ночного $O(^1D)$ могут заметно влиять на химический и тепловой баланс области мезопаузы.

12. Существует однозначная связь между дневными концентрациями ОН, HO_2 и O_3 на высотах МНТ, зависящая только от параметров, которыми являются температура и концентрация воздуха, а также константы 8-ми химических реакций. Применение установленной связи к данным спутниковой кампании MLS/Aura улучшает качество восстановления HO_2 , в частности, исправляет высотное положение мезосферного максимума этой компоненты.

Методы исследования и степень достоверности результатов

Для решения задач, поставленных в рамках данной работы, применяются аналитические методы теории колебаний и волн, численное исследование фотохимических моделей различной сложности, методы лабораторного исследования физико-химических процессов внутри ледяных образцов, облучаемых в вакуумных условиях фотонами или энергичными частицами,

статистические методы восстановления характеристик системы по зашумлённым временным рядам экспериментальных данных. Все полученные результаты обладают высокой степенью достоверности и являются обоснованными. Достоверность получаемых результатов обеспечивается применением признанных методов и оригинальных подходов, взаимодополняющих друг друга. Достоверность теоретических результатов проверяется трехмерным численным моделированием. Адекватность используемых моделей продемонстрирована в большом количестве предшествующих работ. Результаты по теме диссертации опубликованы в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, докладывались на международных и всероссийских конференциях, обсуждались на семинарах ИПФ РАН, Института атмосферной физики университета Ростока (Kühlungsborn, Germany) и Института Альфреда Вегенера (Bremerhaven, Germany).

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Список литературы содержит 231 наименование, список работ по теме диссертации включает 23 статьи. Общий объём диссертации составляет 182 страницы и включает 74 рисунка и 5 таблиц.

Первая глава диссертации посвящена аналитическому исследованию двухсуточных фотохимических осцилляций и реакционно-диффузионных волн в виде фазовых перепадов этих осцилляций, а также поиску основных индикаторов этого феномена, необходимых для их последующей экспериментальной регистрации.

В разделе 1.1 выполнен краткий обзор исследований нелинейно-динамических свойств мезосферной фотохимической системы посредством моделей разной размерности.

В разделе 1.2 описаны основные свойства двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы и реакционно-диффузионных волн в виде фазовых перепадов этих осцилляций.

В разделе 1.3 представлена математически корректно упрощенная модель данной системы, описывающая временную эволюцию концентраций O, O₃, H, OH и HO₂ с учетом суточных вариаций освещенности.

В разделе 1.4 эта модель применена для аналитического исследования механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций и построения системы двух максимально простых дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью.

В разделе 1.5 эта система была применена для аналитического исследования механизма генерации реакционно-диффузионных волн мезосферной фотохимии.

В разделе 1.6 проведен поиск основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для их последующей экспериментальной регистрации.

В разделе 1.7 представлены выводы из полученных в главе результатов.

Вторая глава посвящена лабораторному исследованию физико-химических процессов с участием частиц полярных мезосферных облаков в результате воздействия солнечного ВУФ излучения. Кроме того, в этой главе изложены результаты исследования продуктов фотодиссоциации твердого молекулярного кислорода ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм с целью проверки обоснованности применения озон – метода для калибровки лабораторных ВУФ источников фотонов.

В разделе 2.1 представлены краткие сведения об основных свойствах полярных мезосферных облаков и их связи с газофазной фотохимией мезопаузы. На основании предшествующих исследований, сформулирована задача о возможном дополнительном влиянии облаков на химию данной области атмосферы посредством процессов, инициируемых солнечным ВУФ излучением. Выполнен обзор результатов лабораторных исследований водяного льда, облучаемого фотонами и энергичными частицами, проведенных для различных астрофизических приложений.

В разделе 2.2 описана лабораторная установка, моделирующая воздействие ультрафиолетового излучения на водяной лед, а также последовательность проведения экспериментов.

В разделе 2.3 представлен применяемый озон – метод калибровки используемого источника Лайман- α фотонов, а также выявленные нетривиальные особенности спектров ИК поглощения озона, которые потребовали проведения анализа корректности применения этого метода для калибровки лабораторных источников излучения.

В разделе 2.4 на основании результатов выполненных лабораторных экспериментов представлена оценка скорости фотодесорбции из тонких образцов водяного льда в зависимости от температуры.

В разделе 2.5 на основании результатов выполненных лабораторных экспериментов определены характеристики фотопроизводства H_2O_2 внутри льда H_2O и $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ в зависимости от температуры.

В разделе 2.6 полученные данные привлечены, во-первых, для оценки эффективности образования H_2O_2 в космическом льду в сравнение с облучением MeV-протонами. Во-вторых, проведена оценка возможной концентрации молекул H_2O_2 , накапливающихся внутри частиц полярных мезосферных облаков под действием солнечного излучения.

В разделе 2.7 представлены выводы главы.

Третья глава посвящена разработке новых методов восстановления ключевых характеристик МНТ и их приложению к данным спутникового зондирования.

В разделе 3.1 представлен краткий обзор методов восстановления ключевых характеристик атмосферы, основанных, прежде всего, на использовании условия фотохимического равновесия, и их конкретных приложений.

В разделе 3.2 проведено исследование выполнимости условия химического равновесия ночного озона на высотах МНТ с помощью результатов расчетов годовой эволюции фотохимии этой области.

В разделе 3.3 выполнено построение простого и удобного для практического использования количественного критерия, позволяющего определять границы применимости этого условия непосредственно по самим данным измерений.

В разделе 3.4 этот критерий был применен к спутниковым данным SABER/TIMED для определения годовой эволюции границы равновесия ночного озона.

В разделе 3.5 с помощью данного критерия исследовано качество восстановления распределений ночных концентраций О и Н ниже границы равновесия ночного озона.

В разделе 3.6 этот критерий был применен для восстановления пространственно-временных распределений ночных концентраций $O(^1D)$.

В разделе 3.7 критерий был применен для экспериментальной регистрации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы посредством индикаторов, найденных в разделе 1.6.

В разделе 3.8 найдена алгебраическая связь между локальными концентрациями ОН, HO_2 и O_3 , следующая из условия их фотохимического равновесия.

В разделе 3.9 проведена разработка метода статистической оценки качества одновременных дневных измерений ОН, HO_2 и O_3 при условии их фотохимического равновесия.

В разделе 3.10 метод применен к данным спутниковых измерений MLS/Aura, проведено сравнение полученных распределений с результатами расчетов с помощью 3D химико-транспортной модели и с некоторыми другими доступными данными.

В разделе 3.11 представлены выводы главы.

Апробация работы

Результаты выполненных исследований докладывались на семинарах ИПФ РАН, РГГМУ, Института атмосферной физики университета Ростока (Kühlungsborn, Germany) и Института Альфреда Вегенера (Bremerhaven, Germany), совещаниях по программе фундаментальных исследований ОФН РАН «Физика атмосферы: электрические процессы, радиофизические методы исследований», на международных конференциях: 4-ом и 5-ом Рабочих совещаниях программы «REACTOR» Европейского научного фонда (2003 г.,

Будапешт, Венгрия; 2004г., Прага, Чехия); 24-ой, 26-ой и 27-ой Генеральной Ассамблее Международного Союза Геодезии и Геофизики IUGG (2007, Перуджа, Италия, 2015, Прага, Чехия, 2019, Монреаль, Канада); 35-ой и 38-ой Научной ассамблеи COSPAR (2004г., Париж, Франция, 2010, Бремен, Германия), Генеральной ассамблеи Европейского союза наук о Земле (2005, 2011, 2012, 2016 гг., Вена, Австрия), Международном симпозиуме «Topical Problems of Nonlinear Wave Physics» (2005, 2008, 2014, 2017 гг., Нижний Новгород, Россия); на всероссийских конференциях: 9-ой Всероссийской школе-семинаре «Волны – 2004» (Москва), XV научной сессии Совета по нелинейной динамике (2006г., Москва), Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Состав атмосферы. Атмосферное электричество. Климатические процессы» (2003г., Нижний Новгород; 2004г., Москва; 2005г., Борок; 2006г., Москва; 2007г., Нижний Новгород; 2008г., Борок; 2009г., Москва; 2010г., Нижний Новгород; 2011г., Борок; 2012г., Москва; 2014г., Борок; 2015г., Шепси; 2017г., Борок), Научной школе «Нелинейные Волны» (2004, 2006, 2008, 2018 гг., Нижний Новгород), Всероссийской Открытой конференции «Современные проблемы дистанционного зондирования земли из космоса» (2019 и 2020 гг., Москва) и др.

Личный вклад автора

Всего по теме диссертации опубликовано 23 статьи (см. список работ автора в конце диссертации) в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, из них в 19-ти автор диссертации является первым автором (в двух из них - единственным), что подчеркивает его определяющий вклад в эти работы. Аналитические исследования, представленные в главе 1, были выполнены самостоятельно, либо вклад автора был основным. Трехмерное численное моделирование мезосферы – нижней термосферы, используемое в разделе 1.5 было проведено М.В. Беликовичем; автор был инициатором этих расчетов и анализировал полученные результаты, в том числе, в процессе подготовки соответствующей статьи. Лабораторные исследования, представленные в главе 2, были выполнены в лаборатории химии атмосферы Института Альфреда Вегенера, руководимой проф. О. Шремсом, при этом по инициативе автора было проведено дооснащение экспериментальной установки источником ВУФ фотонов и фотодиодом. Все задачи этой главы были инициированы автором, он самостоятельно планировал все эксперименты и проводил их совместно с инженером (Th. Bluszcz) этой лаборатории и студентами Университета Бремена, а также выполнил всю обработку экспериментальных данных и подготовку соответствующих статей. Кратко упоминаемые в разделе 2.3 квантово-химические расчеты были выполнены соавторами из ННГУ (О.Б. Гаджиев, С.К. Игнатов). Автор был одним из инициаторов этих исследований и участвовал в обсуждении полученных результатов. Все задачи главы 3 были решены при основном вкладе

автора или под его руководством. Трехмерное численное моделирование, результаты которого были использованы в разделах 3.2, 3.8 и 3.10, проводилось М.В. Беликовичем. Автор был инициатором этих исследований и проводил анализ и интерпретацию полученных результатов, в том числе в процессе подготовки соответствующих статей. Обработку данных SABER/TIMED автор проводил совместно с М.В. Беликовичем и А.А. Нечаевым.. Разработка метода статистически корректной оценки качества одновременных измерений нескольких атмосферных компонент при условии их фотохимического равновесия и его приложение к данным кампании MLS/Aura проведены А.А. Нечаевым и М.В. Беликовичем. Эти исследования были инициированы автором и проводились под его руководством, автор проводил анализ и интерпретацию полученных результатов, в том числе в процессе подготовки соответствующей статьи.

Благодарности

Пользуясь приятной возможностью, автор выражает глубокую благодарность и признательность своему учителю Александру Марковичу Фейгину за чуткое руководство и доверие, интересные и плодотворные дискуссии, всестороннюю помощь при выполнении всех наших работ, не только представленных в диссертации. Автор крайне признателен всем своим соавторам из ИПФ РАН (отдельное спасибо - Михаилу Витальевичу Беликовичу и Антону Андреевичу Нечаеву), ННГУ (отдельное спасибо – Станиславу Константиновичу Игнатову), ИХХВ РАН (Петру Геннадиевичу Сенникову), РГГМУ, Института атмосферной физики университета Ростова (отдельное спасибо – Михайло Григалашвили и Герду Зоннеманну) и Института Альфреда Вегенера (отдельное спасибо – Отто Шремсу) за совместную работу, сотрудникам отдела 240 ИПФ РАН за замечательную атмосферу в отделе и совместную работу по другим темам, авторам спутниковых кампаний SABER/TIMED и MLS/Aura за любезно предоставленные данные измерений.

Глава 1. Аналитическое исследование нелинейного отклика фотохимии области мезопаузы на суточные вариации солнечной радиации

В разделе 1.1 выполнен краткий обзор исследований нелинейно-динамических свойств мезосферной фотохимической системы посредством моделей разной размерности. В разделе 1.2 описаны основные свойства двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы и реакционно-диффузионных волн в виде фазовых перепадов этих осцилляций. В разделе 1.3 представлена математически корректно упрощенная модель данной системы, описывающая временную эволюцию концентраций O, O₃, H, OH и HO₂ с учетом суточных вариаций освещенности. В разделе 1.4 эта модель применена для аналитического исследования механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций и построения системы двух максимально простых дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью, которая в следующем разделе 1.5 используется для аналитического исследования механизма генерации реакционно-диффузионных волн мезосферной фотохимии. В разделе 1.6 проведен поиск основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для их последующей экспериментальной регистрации.

1.1 Мезосферная фотохимическая система и ее нелинейно-динамические свойства

Практически все химические системы по своей природе нелинейны и потенциально могут обладать нетривиальными нелинейно-динамическими свойствами, например, мультистабильностью и/или автоколебаниями. Более того, как правило, химические системы подвергаются различным внешним периодическим воздействиям и в случае нелинейного отклика в таких системах могут возникать субгармонические (по отношению к периоду внешнего воздействия) или хаотические колебания (см., например, [95]). В атмосфере Земли такие свойства были обнаружены, например, в фотохимии тропосферы и стратосферы [96–104]. В частности, в работах [38, 100, 103] было показано, что внезапный характер возникновения антарктической озонной дыры в середине 80-х годов 20-го века и ее последующая эволюция связаны с мультистабильностью и автоколебаниями полярной нижнестратосферной фотохимической системы.

Процессы переноса обычно существенно модифицируют (упрощают или усложняют) поведение систем с нетривиальными нелинейно-динамическими свойствами. В частности, диффузия может приводить к образованию нелинейных, так называемых реакционно-диффузионных волн (например, концентрационных фронтов, движущихся с постоянной скоростью [105]) или пространственно-временных паттернов [95]. Из-за протекания экзотермических реакций сложное поведение химических систем проявляется в

термодинамических характеристиках окружающей их среды посредством соответствующей пространственно-временной модуляции химического нагрева.

Одним из интригующих свойств фотохимии мезосферы является возможность нелинейного отклика мезосферной фотохимической системы на суточные вариации освещенности [28–32], который на высотах области мезопаузы (80-90 км) приводит к возникновению широкого спектра периодических (с периодами 2, 3, 4 и т.д. суток) и хаотических осцилляций концентраций малых газовых составляющих. Отметим, что суточные вариации освещенности являются ключевым механизмом воздействия Солнца на химические процессы во всей атмосфере [106]. Однако, на сегодняшний день неизвестны какие-либо другие атмосферные химические системы, которые обладают подобными нелинейно-динамическими свойствами. Кроме того, интерес к нелинейным осцилляциям в районе мезопаузы продиктован возможностью их нетривиального проявления в поведении основных параметров мезосферы за счет фотохимического нагрева воздуха мезосферы. Дело в том, что экзотермические реакции с участием МП, входящих в состав этой системы, обеспечивают основной фотохимический нагрев воздуха мезосферы, и на высотах области нелинейного отклика скорость притока тепла за счет данных процессов достигает 1-2 К в сутки. Поэтому возникновение нетривиального поведения МП может заметно проявляться в изменчивости температуры воздуха верхней мезосферы и, за счет этого, в вариациях других характеристик данной области. В частности, присутствие в спектре вариаций нагрева воздуха компоненты с периодом двое суток позволяет предположить наличие связи [29, 30] нелинейных фотохимических осцилляций с возбуждением квазидвухсуточных волн. Эти мощные атмосферные волны регулярно наблюдаются в мезосфере и нижней термосфере уже более 40 лет (начиная с [33, 34]), однако возможные механизмы их возбуждения в зависимости от широты и сезона до сих пор обсуждаются [107].

В мезосферную фотохимическую систему (МФХС) принято включать около двадцати реакций (см. Таблицу 1.1) с участием шести нечетных соединений кислорода и водорода (O , $O(^1D)$, O_3 , H , OH , HO_2), концентрации которых на мезосферных высотах изменяются с характерным временным масштабом $\tau_0 = 10^4 - 10^5$ с. Система подвержена внешнему воздействию с периодом в одни сутки, связанному с восходом и заходом Солнца и проявляющемуся в периодической модуляции коэффициентов фотодиссоциации молекул озона, водяного пара и молекулярного кислорода (реакции (16), (7) и (8) соответственно). Ключевыми параметрами МФХС являются высота и температура, от которой зависят скорости протекания большинства приведенных в Таблице 1.1 реакций.

Таблица 1.1 - Список реакций мезосферной фотохимической системы.

(1) $O+OH+M \rightarrow HO_2+M$	(11) $O+O+M \rightarrow O_2+M$
(2) $H+HO_2 \rightarrow O_2+H_2$	(12) $O_3+H \rightarrow O_2+OH$
(3) $OH+HO_2 \rightarrow O_2+H_2O$	(13) $O_3+OH \rightarrow O_2+HO_2$
(4) $O+OH \rightarrow O_2+H$	(14) $H+HO_2 \rightarrow 2OH$
(5) $O+HO_2 \rightarrow O_2+OH$	(15) $OH+OH \rightarrow O+H_2O$
(6) $O_2+H+M \rightarrow HO_2+M$	(16) $O_3+h\nu \rightarrow O_2+O, O(^1D)$
(7) $H_2O+h\nu \rightarrow H+OH$	(17) $OH+H+M \rightarrow H_2O+M$
(8) $O_2+h\nu \rightarrow 2O$	(18) $H+HO_2 \rightarrow H_2O+O$
(9) $O+O_2+M \rightarrow O_3+M$	(19) $O(^1D)+M \rightarrow O+M$
(10) $O+O_3 \rightarrow 2O_2$	(20) $H_2O+O(^1D) \rightarrow 2OH$

Несмотря на то, что фотохимические реакции с участием молекул H_2O (см. реакции (7) и (20) в Таблице 1.1) являются основным источником для семейства нечетного водорода, на рассматриваемом временном интервале концентрацию водяного пара так же можно считать параметром (т.е. полагать неменяющейся во времени величиной, зависящей только от координат), поскольку в интересующей нас области атмосферы характерное время изменения концентрации H_2O многократно превышает τ_0 (см., например, [106]). При этом на высотах 80-90 км реакция (20) не важна по сравнению с реакцией (7). Учитывая сравнительно малое время жизни $O(^1D)$ (много меньше 1 с), на высотах области мезопаузы эту компоненту можно исключить из рассмотрения, так что нульмерная модель МФХС является системой пяти уравнений первого порядка по времени для концентраций H , O , O_3 , OH и HO_2 :

$$\frac{dH}{dt} = k_4 \cdot O \cdot OH + k_7 \cdot H_2O - H \cdot ((k_2 + k_{14} + k_{18}) \cdot HO_2 + k_6 \cdot M \cdot O_2 + k_{12} \cdot O_3 + k_{17} \cdot M \cdot OH) \quad (1.1)$$

$$\frac{dO}{dt} = k_{15} \cdot OH^2 + k_{18} \cdot H \cdot HO_2 + k_{16} \cdot O_3 + 2k_8 \cdot O_2 - O \cdot ((k_1 \cdot M + k_4) \cdot OH + k_5 \cdot HO_2 + k_9 \cdot M \cdot O_2 + k_{10} \cdot O_3 + 2k_{11} \cdot O \cdot M) \quad (1.2)$$

$$\frac{dO_3}{dt} = k_9 \cdot M \cdot O_2 \cdot O - O_3 \cdot (k_{10} \cdot O + k_{12} \cdot H + k_{13} \cdot OH + k_{16}) \quad (1.3)$$

$$\frac{dOH}{dt} = k_5 \cdot O \cdot HO_2 + k_{12} \cdot O_3 \cdot H + 2k_{14} \cdot H \cdot HO_2 + k_7 \cdot H_2O - OH \cdot ((k_1 \cdot M + k_4) \cdot O + k_3 \cdot HO_2 + k_{13} \cdot O_3 + k_{17} \cdot M \cdot H + 2k_{15} \cdot OH) \quad (1.4)$$

$$\frac{dHO_2}{dt} = k_1 \cdot M \cdot O \cdot OH + k_6 \cdot H \cdot M \cdot O_2 + k_{13} \cdot O_3 \cdot OH - HO_2 \left((k_2 + k_{14} + k_{18}) \cdot H + k_3 \cdot OH + k_5 \cdot O \right) \quad (1.5)$$

В представленных уравнениях k_{1-18} - константы реакций, представленных в Таблице 1, их используемые ниже численные значения соответствуют последним данным NASA JPL, M - концентрация воздуха.

Режимы поведения МФХС в зависимости от высоты представлены на бифуркационной диаграмме (рисунок 1.1a), построенной в рамках нульмерной модели этой системы при типичных для данной области атмосферы значениях концентрации H_2O и температуры. На этом рисунке показаны профили концентрации H , рассчитанные в последовательные моменты времени, соответствующие концу ночи и разделенные интервалом в 24 часа. Участки бифуркационной диаграммы, где есть только одно значение концентрации H на каждой высоте, соответствуют тривиальному поведению (вынужденным колебаниям с периодом в один день). Следовательно, два, три, четыре и другие значения концентрации H на фиксированной высоте указывают на субгармонические колебания (с периодами в 2, 3, 4 дня и т. д.) или хаотические колебания. Из рисунке 1.1a, в частности, можно видеть, что область нелинейного отклика охватывает диапазон высот 83.7-85.9 км, тогда как двухсуточные колебания имеют место в диапазоне высот 83.7-84.7 км. На рисунке 1.2 показан пример локальных колебаний концентраций H , O , O_3 , OH и HO_2 с этим периодом.

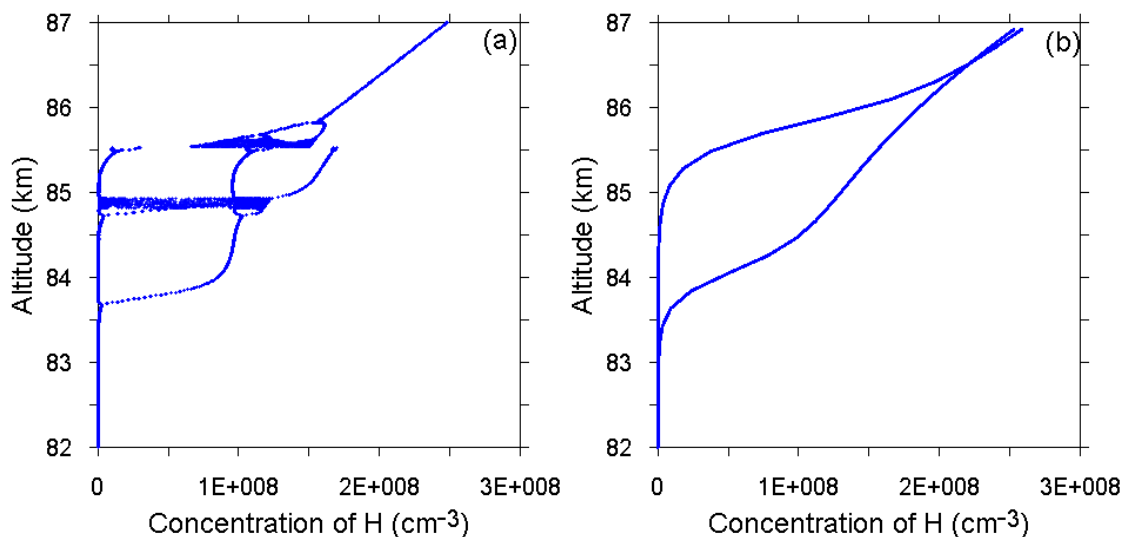


Рисунок 1.1 – (а) Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая режимы поведения мезосферной фотохимической системы в зависимости от высоты (см. текст), построенная в рамках нульмерной модели (1.1-1.5). (б) То же, что на рисунке 1a, но с учетом вертикальной турбулентной диффузии с коэффициентом $D_{zz} = 10 \text{ м}^2/\text{с}$.

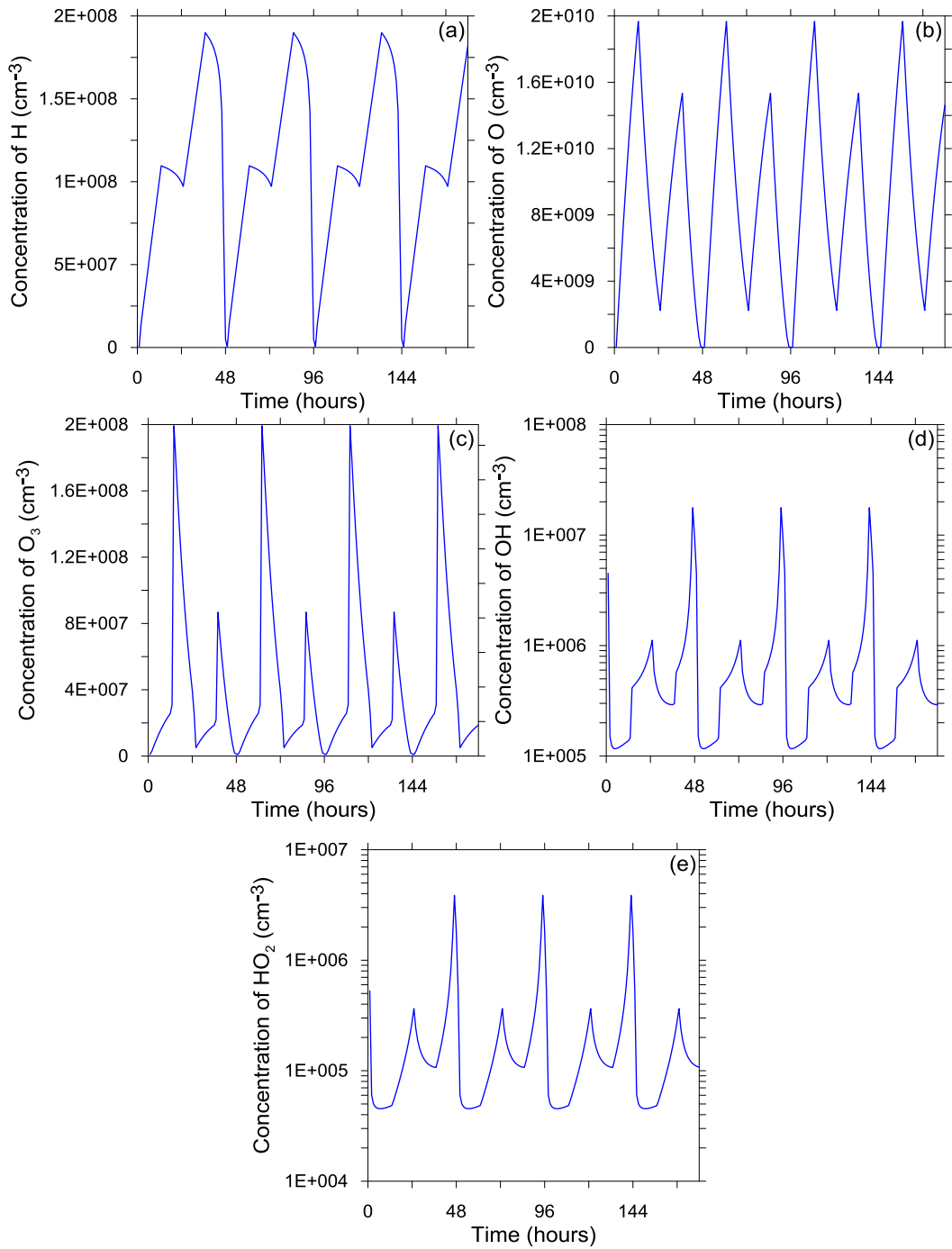
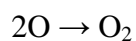
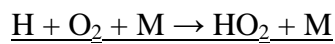
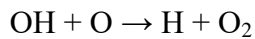
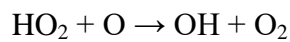


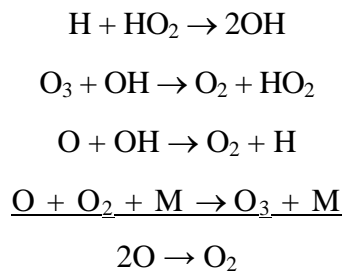
Рисунок 1.2 - Осцилляции концентраций H, O, O₃, OH и HO₂ на высоте 84.5 км с периодом, равным двум суткам.

В работе [32] было показано, что химический механизм возникновения нелинейного поведения МФХС в области мезопаузы определяется хорошо известным каталитическим циклом, разрушающим атомарный кислород:



Принципиальным свойством данного цикла является то, что скорость разрушения О не зависит от его концентрации, а определяется только концентрацией каталитического агента (Н). В работе [32] было показано, что именно этот цикл обуславливает нелинейно-динамический механизм обсуждаемого феномена, который проявляется в особенностях динамики системы в ночное время. В это время происходит нелинейная релаксация О и Н вследствие отключения источников, приводящая к существованию в фазовом пространстве системы областей с существенно различающимися скоростями движения изображающей точки. В работе [32] было продемонстрировано, что такая структура фазового пространства может приводить к разбеганию траекторий.

Тем не менее, в работе [108] был выполнен стехиометрический сетевой анализ МФХС. На основании этого анализа был сделан вывод, что химический механизм, предложенный в работе [32], является стабильным, а ответственным за нетривиальные нелинейно-динамические свойства МФХС является другой каталитический цикл:



В связи с этим, в работе автора диссертации [109] был проведен специальный анализ обоих механизмов путем расчета нульмерной модели МФХС. Было обнаружено, что формальное исключение из модели реакции $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$, или $\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$, или обеих этих реакций, тем не менее, полностью сохраняет все качественные свойства данной системы и практически не сказывается количественно на характерных величинах ее переменных (см. рисунок 1.3а), тогда как удаление любой реакции, входящей в состав механизма [32], полностью разрушает нелинейный отклик МФХС на суточные вариации освещенности (см. рисунок 1.3б). Дело в том, что на высотах области мезопаузы характерные величины скоростей первых двух реакций из механизма [108] как минимум на 1 порядок меньше, чем, например, скорости реакций $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ и $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$. Поэтому реакции $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ и $\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$ являются вторичными для мезосферной фотохимии и не влияют на ее нелинейно-динамические свойства. Таким образом, наш анализ показал, что выводы работы [108] являются полностью неверными.

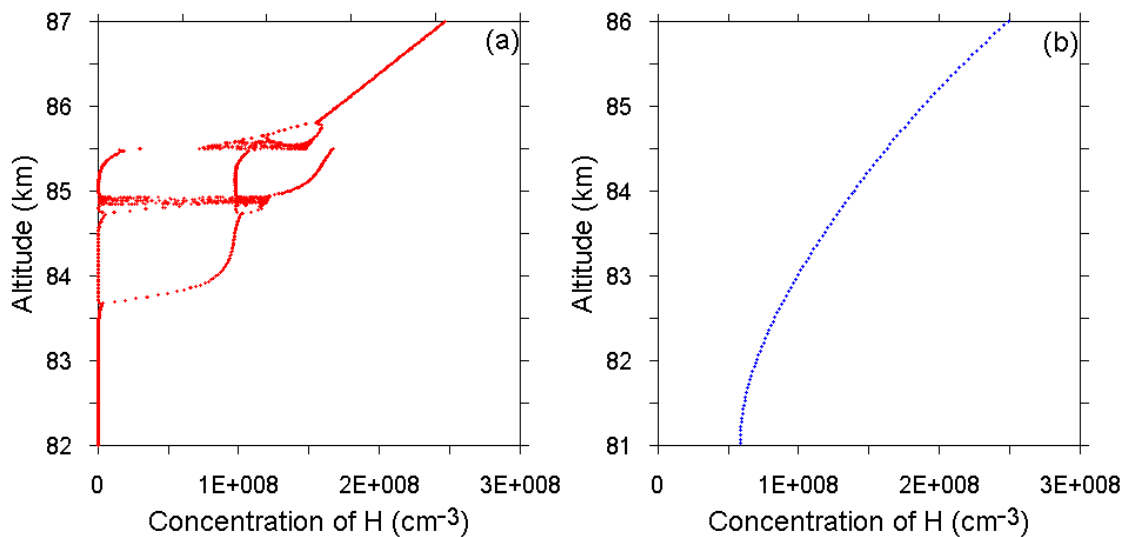


Рисунок 1.3 – Бифуркационные диаграммы, демонстрирующие режимы поведения мезосферной фотохимической системы в зависимости от высоты, построенные в рамках нульмерной модели (1.1-1.5), но без учета реакций $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ или $\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2$ (левая панель) или без учета реакции $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ (правая панель).

В работах [35–40, 110–113] проведено исследование нелинейного отклика мезосферной фотохимии с учетом различных типов атмосферного переноса (турбулентная диффузия и ветер в вертикальном и горизонтальном направлениях, волновые воздействия разных пространственно-временных масштабов). В частности, в работах [35–38] проведен анализ влияния вертикальной турбулентной диффузии на эволюцию (МФХС) и было показано, что учет пространственного переноса приводит к существенному обеднению спектра возможных режимов поведения этой системы. Оказалось, что при возможных в летнее время значениях коэффициента вертикальной диффузии [85] $D_{zz} \sim 5\text{--}12 \text{ м}^2/\text{с}$ в районе мезопаузы может "выживать" двухсуточный режим осцилляций МФХС (см. рисунок 1.1b), который при больших значениях D_{zz} полностью подавляется. Этот вывод был подтвержден в работе [112] с использованием глобальной трехмерной модели динамики и химического состава средней атмосферы COMMA-IAP.

В работе автора диссертации [111] исследовано совместное воздействие вертикальной турбулентной диффузии и вертикальной адвекции. Было показано, что влияние адвекции является несимметричным относительно направления скорости среднезонального вертикального ветра и в зависимости от направления ветра может приводить как к подавлению субгармонических осцилляций концентрации МП верхней мезосферы, так и к существенному увеличению амплитуды этих осцилляций и протяженности области высот нелинейного отклика. При значениях коэффициента вертикальной турбулентной диффузии меньше $(5\div 7) \text{ м}^2/\text{с}$ вертикальная адвекция может приводить к появлению более сложных режимов поведения

мезосферной фотохимии (в частности, трёхсуточного и хаотического), которые без учёта вертикальной адвекции существуют только при более чем на порядок меньших значениях коэффициента вертикальной турбулентной диффузии.

В работах автора диссертации [110, 113] исследовано воздействие квазидвухсуточной атмосферной волны на двухсуточные фотохимические осцилляции. Показано, что волна приводит к захвату фазы фотохимических осцилляций фазой осцилляций ветра и, тем самым, обуславливает появление волны малых газовых составляющих, основные пространственно-временные характеристики которой (направление распространения, период и зональное волновое число) соответствуют характеристикам вынуждающей атмосферной волны. Такие осцилляции МП мезосферы обуславливают возникновение волны фотохимического нагрева, которая находится в пространственно-временном резонансе с квазидвухсуточной атмосферной волной. При этом минимальные амплитуды волны, необходимые для возникновения указанных эффектов, оказываются заметно меньше своих максимально возможных значений в реальных условиях мезопаузы, что позволяет говорить о возможности резонансного усиления квазидвухсуточной атмосферной волны в результате самовоздействия посредством возбуждаемой ей волной МП.

В работах автора диссертации [39, 40] было обнаружено, что влияние горизонтальной турбулентной диффузии приводит к формированию нового класса нелинейных волн реакционно-диффузионного типа в виде бегущих в зональном направлении с постоянной скоростью фронтов фазы двухсуточных осцилляций концентраций МП. Скорость распространения данных волн прямо пропорциональна величине коэффициента горизонтальной турбулентной диффузии и может достигать нескольких м/с. Поэтому потенциально возможная экспериментальная регистрация этих волн в реальных условиях верхней мезосферы (спутниковыми методами или посредством ракетных измерений) делает возможным определение крайне важной характеристики мезосферной динамики - коэффициента горизонтальной турбулентной диффузии [114], чьи величины к настоящему моменту не измеряются.

Однако, все вышеперечисленные исследования были выполнены преимущественно путем численного моделирования, так что до настоящего времени не было представлено простой модели как самого механизма возникновения нелинейного отклика мезосферной фотохимической системы, так и его особенностей с учетом разнообразных типов атмосферного переноса. Кроме того, несмотря на то, что 2-суточные фотохимические осцилляции в области мезопаузы обсуждаются уже более 30 лет, вопрос об их экспериментальной регистрации остается до сих пор открытым. Как уже упоминалось, главная сложность регистрации этого

феномена связана с его существенной локализацией (2-3 км) по высоте, а также с общей труднодоступностью измерений МП МНТ.

1.2 Свойства двухсуточных фотохимических осцилляций и реакционно-диффузионных волн в области мезопаузы

Динамику концентраций Н, О, О₃, ОН и НО₂, показанную на рисунке 1.2, можно линейно разделить на три части: среднее (за двое суток) значение, суточные колебания («истинные» колебания с периодом 1 сутки) и «истинные» колебания с периодом 2 суток. Последние два члена нормированы на соответствующее им среднее (за двое суток) значение и представлены на панелях рисунка 1.4. Видно, что «истинные» двухдневные колебания заметны в эволюции всех МП, но особенно выражены в Н, О₃, ОН и НО₂.

Напомним, что в экспериментальных данных по исследованию мезосферы зарегистрированы динамически обусловленные колебания МП, вызванные квазидвухдневной атмосферной волной. В частности, в работе [115] найдены квазидвухдневные колебания О на высоте 90-110 км с относительной амплитудой ~10% (см. рисунок 3 в [115]), которые были получены по данным спутниковой кампании WINDII. В работе [116] обнаружены квазидвухдневные колебания О₃ в данных UARS MLS с амплитудой ~0.05-0.1 ppmv на высотах ~70-80 км (см. рисунок 3 в [116]), что соответствует ~15% относительно средних значений О₃ на этих высотах. Таким образом, мы можем заключить, что нелинейный фотохимический отклик на суточные вариации солнечной радиации приводит к двухдневным колебаниям концентраций Н, О, О₃, ОН и НО₂, которые заметно превышают их возмущения за счет воздействия атмосферной волны. Более того, некоторые особенности двухсуточных фотохимических колебаний (в частности, разница на несколько порядков между возможными значениями концентрации Н в конце ночи, см. рисунок 1.1), потенциально могут быть использованы для экспериментальной регистрации этого явления.

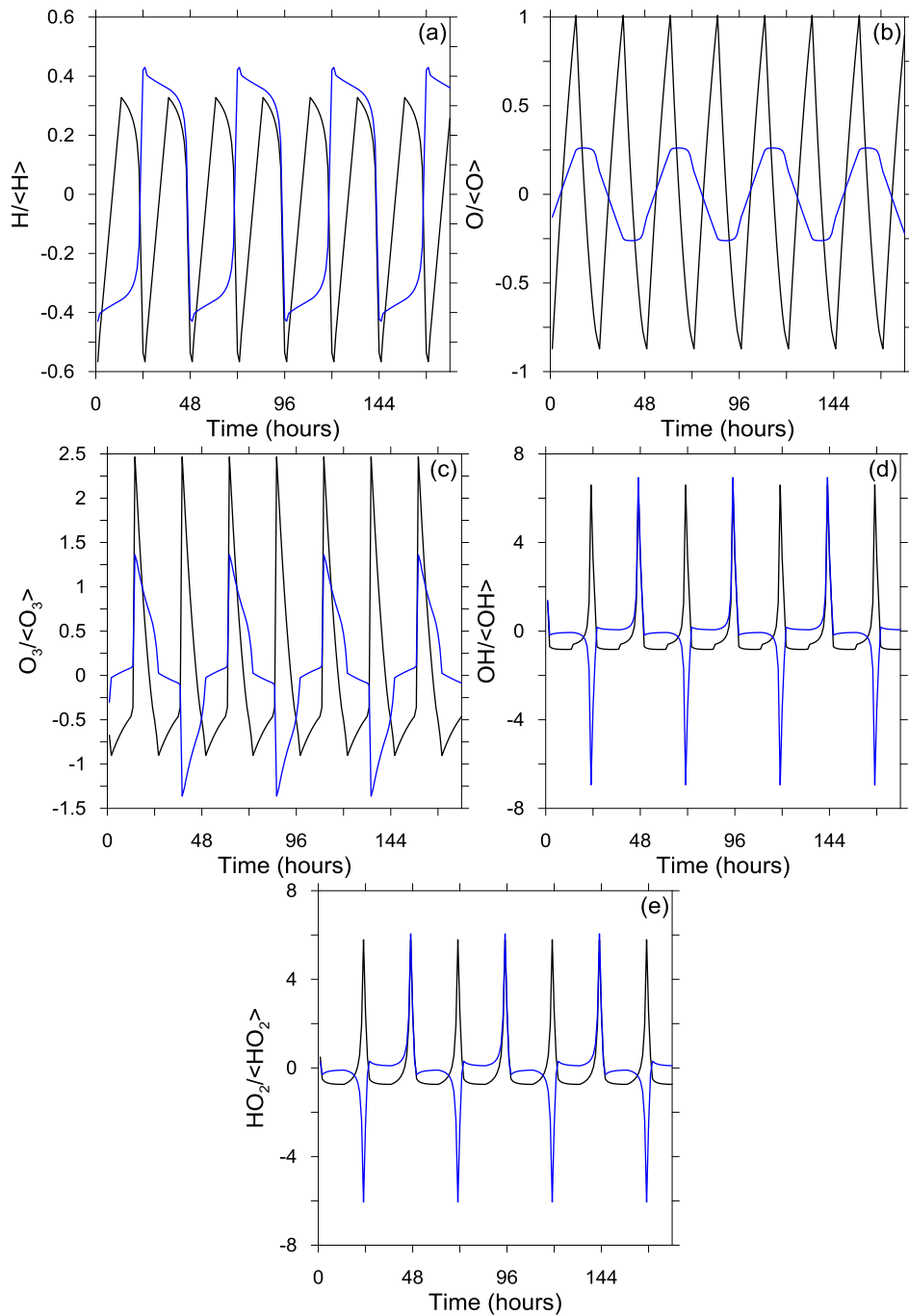


Рисунок 1.4 – «Чистые» суточные колебания H, O, O₃, OH и HO₂ на высоте 84.5 км (черные кривые) и «чистые» колебания этих переменных с периодом 2 суток (синие кривые). Оба типа колебаний нормированы на соответствующее им среднее (за двое суток) значение ($\langle H \rangle$, $\langle O \rangle$, $\langle O_3 \rangle$, $\langle OH \rangle$ или $\langle HO_2 \rangle$) соответственно.

В работах автора диссертации [39, 40] была численно обнаружена важная особенность двухсуточных фотохимических осцилляций. С одной стороны, это вынужденные колебания и их фаза φ_{ph} связана с фазой суточных вариаций солнечной радиации φ_0 . С другой стороны, в зависимости от начальных условий могут существовать два решения, различающиеся только

фазами, сдвинутыми на π . С учетом данной особенности φ_{ph} может быть представлена в виде суммы трех величин:

$$\varphi_{ph} = \varphi_0 / 2 + \delta\varphi + \alpha \quad (1.6)$$

В этом выражении α - константа, зависящая от широты и высоты, $\delta\varphi = 0$ или $\delta\varphi = \pi$ в зависимости от начальных условий. На рисунке 1.5 показаны два возможных решения МФХС, отвечающие этим значениям фазы. Это означает, что горизонтальное распределение $\varphi_{ph}(x)$ в принципе может быть произвольным, что приводит к резким горизонтальным градиентам концентраций Н, О, О₃, ОН и НО₂ в окрестности резких фазовых скачков. В зональном (вдоль широтного круга) направлении существует естественная неоднородность распределения фазы суточных вариаций освещенности, вызванная зависимостью моментов времени восхода и захода Солнца от зональной координаты:

$$\varphi_0(x) = 2\pi \cdot x \cdot L^{-1}, \quad x \in [0, L], \quad (1.7)$$

где L – длина соответствующей широтной окружности. Таким образом, комбинируя уравнения (1.6) и (1.7), получаем, что зональное распределение $\varphi_{ph}(x)$ можно представить в виде:

$$\varphi_{ph}(x) = \pi \cdot x \cdot L^{-1} + \delta\varphi(x) + \alpha \quad (1.8)$$

Отсюда, в частности, следует, что даже в случае $\delta\varphi(x) \equiv const$ на зональной окружности имеется, по крайней мере, один резкий фазовый перепад в точке с координатой $x = L$.

Наличие резких перепадов в горизонтальном распределении концентраций МП делает необходимым учет горизонтальной турбулентной диффузии, которая приводит к «сглаживанию» концентрационных перепадов, но не фазовых скачков. Формирующийся в результате масштаб L_x горизонтальной неоднородности фазы осцилляций и концентраций малых газовых составляющих определяется, очевидно, балансом фотохимических и диффузионных процессов. Из этого соотношения можно записать грубую оценку для величины масштаба:

$$L_x \sim \sqrt{D_{xx} \cdot \tau_0}, \quad (1.9)$$

где D_{xx} – коэффициент горизонтальной турбулентной диффузии. При типичных (для высот нелинейного отклика из работы [114]) величинах $D_{xx} \sim (10^5 - 3 \cdot 10^6) \text{ м}^2/\text{с}$ и $\tau_0 \sim 10^5 \text{ с}$ величина L_x варьируется в диапазоне (100-500) км.

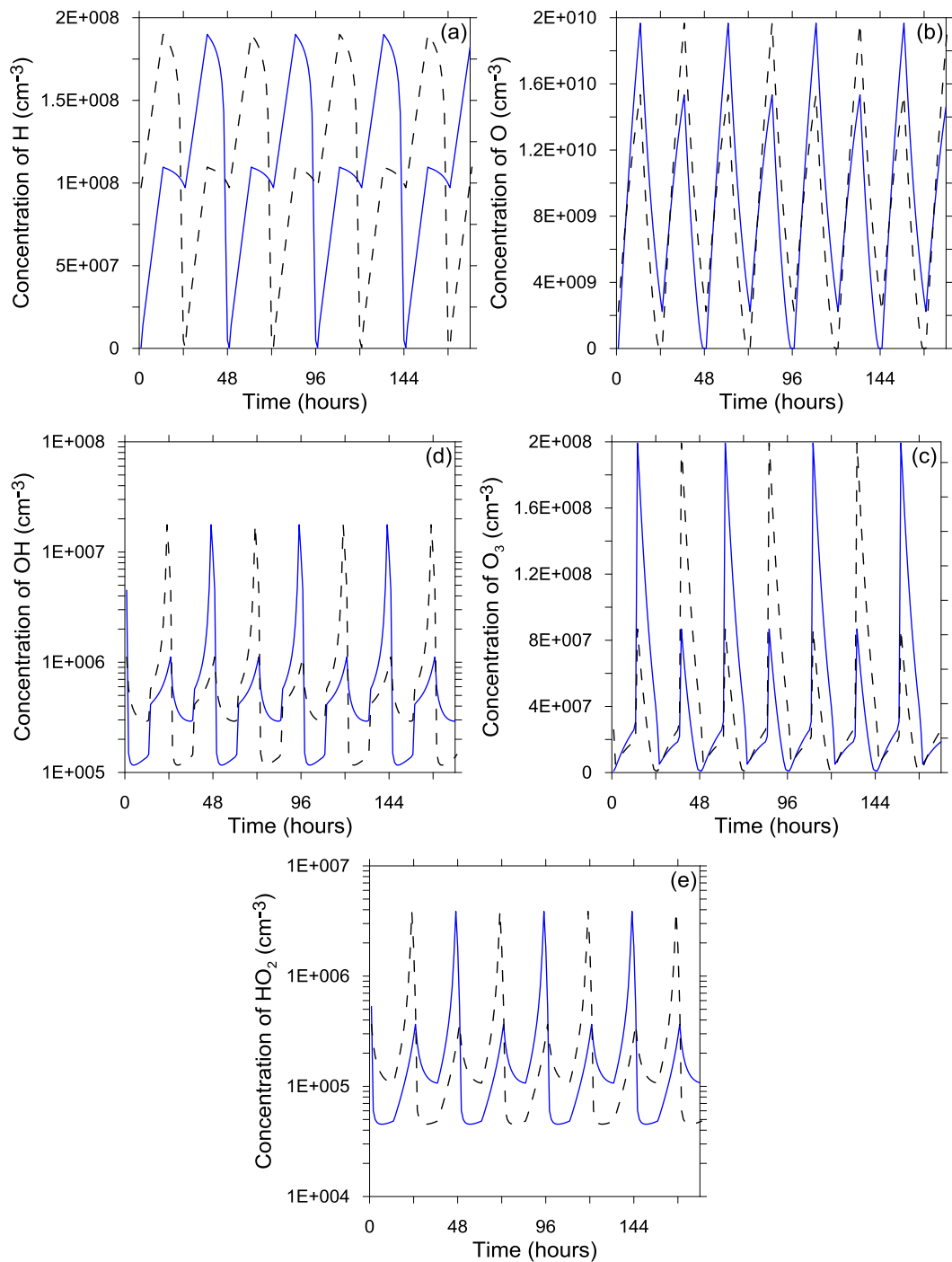


Рисунок 1.5 – Двухсуточные осцилляции концентрации атомарного водорода на высоте 84.5 км, отвечающие разным значениям фазы, сдвинутым на π .

Как уже упоминалось, в работах [39, 40] в рамках одномерной (по зональной координате) модели численно исследовано влияние горизонтальной турбулентной диффузии на фазовый перепад двухсуточных фотохимических осцилляций. Был обнаружен новый класс нелинейных волн реакционно-диффузионного типа (РДВ) в виде бегущих в зональном направлении с постоянной скоростью фронтов фазы двухсуточных осцилляций концентраций МП (см. рисунок 1.6).

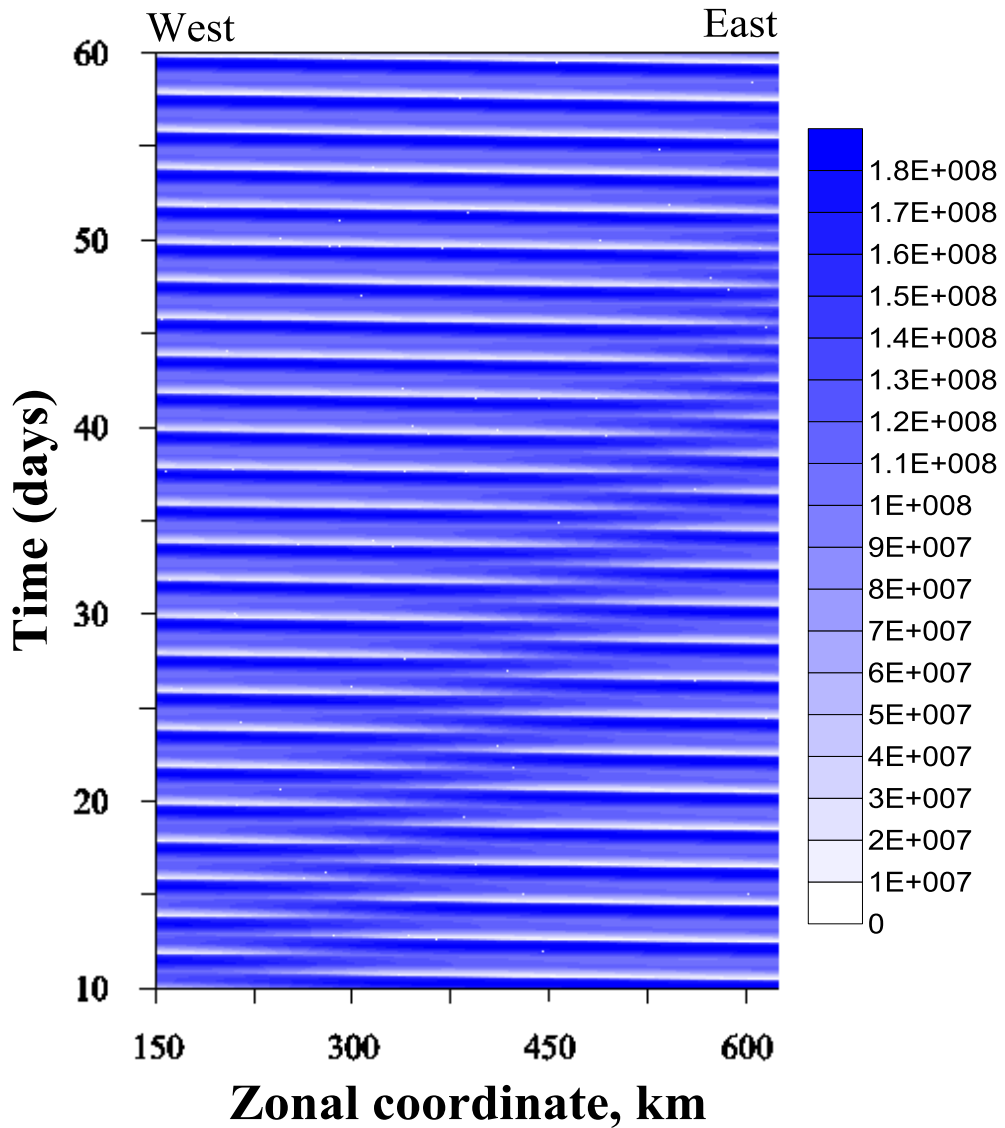


Рисунок 1.6 – Пространственно-временная эволюция концентрации N на высоте 84.5 км, демонстрирующая распространение фазового фронта.

На основании проведенного моделирования было оценено, что скорость данной волны прямо пропорциональна величине коэффициента горизонтальной турбулентной диффузии и горизонтальному градиенту фазы внешнего воздействия:

$$V \sim D_{xx} \cdot \frac{d\varphi_0}{dx} \sim D_{xx} / L_x. \quad (1.10)$$

На рисунке 1.7 представлен пример локальной эволюции концентраций N , O , O_3 , OH и HO_2 в условиях распространения фазового фронта. В работе автора диссертации [117] было продемонстрировано, как каждая переменная N изменяется относительно ее начальных колебаний (N^{in}) до прихода волны. Для этого мы вычислили разницу $(N - N^{in}) / (N + N^{in})$ как функцию времени (см. правые панели на рисунке 1.7). Видно, что распространение фронта существенно возмущает (практически до 100%) все компоненты, и эти вариации значительно больше, чем вариации, обусловленные, например, квазидвухдневной атмосферной волной.

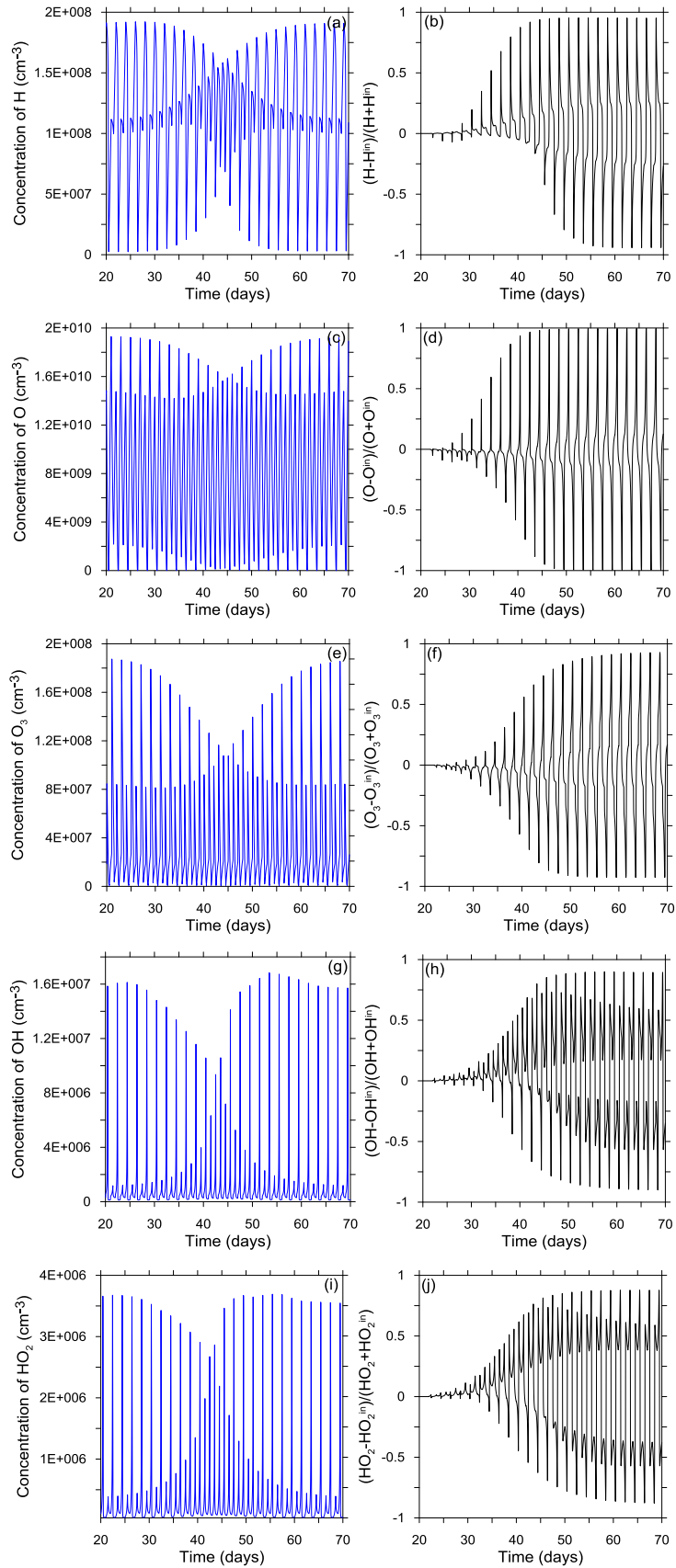


Рисунок 1.7 – Локальная эволюция концентраций H, O, O₃, OH и HO₂ на высоте 84.5 км в условиях распространения фазового фронта (левые панели). Правые панели: относительное отличие каждой представленной переменной от ее начального режима поведения (см. текст).

Отметим, что возможность возникновения в распределенных химических системах, обладающих нетривиальными нелинейно-динамическими свойствами, волновых процессов различного типа обнаружена достаточно давно. Такие волны в виде бегущих фронтов, импульсов, спиральных волн, периодических и непериодических последовательностей волн и др. (см., например, [95]) вызываются совместным проявлением диффузии и нелинейности этих систем. РДВ зарегистрированы в системах различной природы (химических, биологических, геологических и др. [95]), однако до настоящего момента была известна единственная работа [105], в которой указывалось на возможность возникновения реакционно-диффузионных волн в естественном химическом реакторе, каким является атмосфера Земли. В этой работе проведен анализ химической системы нижней стратосферы, описывающей эволюцию компонент семейств ClO_x , NO_x и HO_x , и выявлены нетривиальные нелинейно-динамические свойства: наличие двух устойчивых и одного неустойчивого состояний равновесия в фазовом пространстве системы. В рамках одномерной (зависящей только от горизонтальной координаты) модели с учетом диффузии было обнаружено, что при специально заданном начальном распределении концентраций МП в данной системе возникает реакционно-диффузионная волна в виде бегущего фронта концентраций МП, вызываемая конкуренцией между «более устойчивым» и «менее устойчивым» состояниями равновесия.

Механизм возникновения мезосферных РДВ должен быть принципиально иным, чем в классических системах. Дело в том, что два возможных режима поведения МФХС с разными фазами отвечают *одной и той же* траектории в фазовом пространстве системы, т.е. одному и тому же аттрактору (устойчивому предельному циклу), а не двум, как в классических системах. Более того, скорость распространения классических РДВ обычно пропорциональна \sqrt{D} , а не D , как в нашем случае.

1.3 Базовая динамическая модель мезосферной фотохимической системы

В работах [31, 32, 39, 40, 100, 103, 110, 111, 113] было показано, что исследование эволюции атмосферных фотохимических систем наиболее удобно проводить с помощью математически корректно упрощенных моделей (ниже, следуя работе [100], будем называть их базовыми динамическими моделями). Базовые динамические модели (БДМ) сохраняют в интересующей области значений параметров основные качественные и количественные свойства "полной" системы, но включают при этом минимально возможное число динамических переменных, описываемых дифференциальными уравнениями, и максимально возможное число переменных, описываемых локальными во времени и пространстве соотношениями.

Основная идея построения таких моделей состоит в разделении переменных системы (концентраций включенных в нее химических компонент) на три группы в соответствии с соотношением между характерными временами их жизни " τ " и временным масштабом изучаемого явления τ_0 . Переменные из первой группы, для которых $\tau \gg \tau_0$, являются параметрами. На рассматриваемом временном интервале τ_0 их концентрации можно считать неменяющимися во времени величинами, зависящими только от координат. Переменные из второй группы являются «быстрыми»: $\tau \ll \tau_0$, с учетом диссипативности атмосферных фотохимических систем полагается, что они находятся в состоянии мгновенного устойчивого равновесия. Их "мгновенно-равновесные" значения определяются (в случае нульмерных моделей) из системы *алгебраических* уравнений, получаемых приравниванием нулю производных по времени в отвечающих им уравнениях химической кинетики, и являются в общем случае нелинейными функциями от параметров и отнесенных к третьей группе «медленных» переменных, эволюция которых с характерным временем $\tau \approx \tau_0$ описывается дифференциальными уравнениями.

Важная особенность атмосферных фотохимических систем (ФХС) состоит в том, что определенные группы быстрых переменных (разных для различных атмосферных ФХС) могут образовывать *медленные* семейства, характерное время жизни которых существенно превышает индивидуальные времена жизни входящих в них быстрых компонент. Это происходит, когда скорости реакций «внутри» медленного семейства, не изменяющие его полную концентрацию, оказываются много больше, чем скорости реакций, обеспечивающие стоки и источники суммарной концентрации этого семейства (см. рисунок 1.8). Формальным отражением этой ситуации является вырожденность соответствующей системы алгебраических уравнений. В таком случае для корректного моделирования с помощью БДМ в ней необходимо учесть дополнительное дифференциальное уравнение, описывающее медленную эволюцию концентрации семейства, а из вырожденной системы алгебраических уравнений удалить одно (в принципе, любое) уравнение для одной из быстрых компонент этого семейства [118].

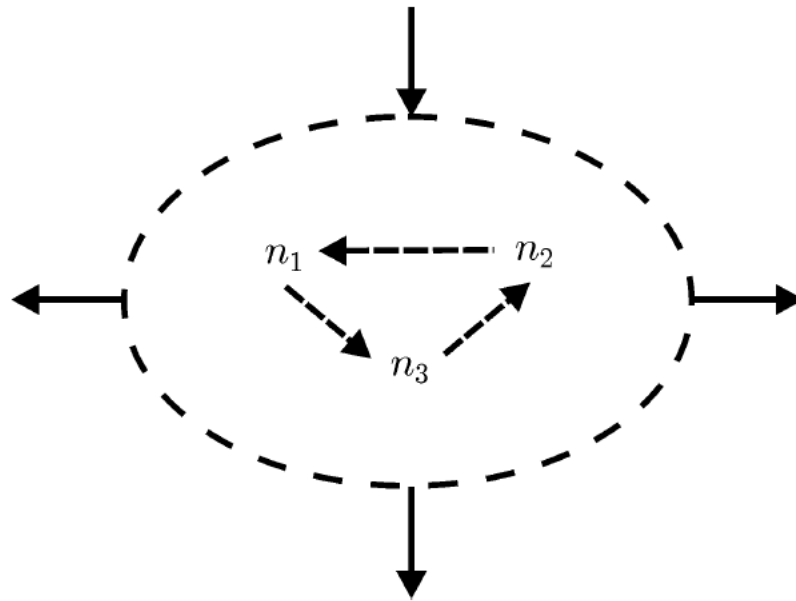


Рисунок 1.8 – Пример медленного семейства, состоящего из трёх быстрых переменных. Пунктирными стрелками показаны реакции внутри семейства, не изменяющие его полную концентрацию, сплошными — реакции, обеспечивающие его стоки и источники.

Алгоритм выделения «медленных» химических семейств «вручную» представлен в работе [31]. В работе автора диссертации [118] предложен автоматизированный метод их поиска в высокоразмерных системах, включающих в себя несколько десятков или сотен реагирующих компонент, на основе численного моделирования. Непонимание концепции медленных семейств быстрых компонент может приводить к грубым ошибкам как при численном моделировании пространственно-временной эволюции конкретной атмосферной фотохимической системы, так и при извлечении информации о плохо измеряемых компонентах из имеющихся экспериментальных данных. Например, в работе [119] был предложен метод восстановления пространственного распределения концентрации H_2O в мезосфере на основании условия фотохимического равновесия между концентрациями H_2O и OH , который в последующей работе [120] этих же авторов был применен для исследования корреляции между данными наблюдений за полярными мезосферными облаками и результатами определения степени насыщенности воздуха водяными парами на высотах 80–86 км. В результате такого анализа было, в частности, получено, что облака могут существовать в условиях, когда восстановленные по данным измерений OH концентрации H_2O были заметно меньше, чем характерные концентрации насыщенного водяного пара. На самом деле, как будет показано ниже, H_2O непосредственно связана с концентрацией HO_x , а не с OH , т.е. фотохимического равновесия между концентрациями H_2O и OH в области МНТ не существует в принципе. В свою очередь, на высотах 80–86 км концентрация HO_x имеет существенное время жизни

(порядка 10^5 с) и вследствие суточных вариаций солнечной освещенности обычно эволюционирует довольно далеко от своего мгновенного равновесного значения.

Нульмерная базовая динамическая модель мезосферной фотохимической системы, описывающая ее эволюцию с характерными временными масштабами $\tau_0 = 10^4 - 10^5$ с, построена в работе [31]. В данной работе было отмечено, что концентрация атомарного кислорода на высотах 80-90 км обладает характерным временем жизни порядка τ_0 и поэтому ее следует считать медленной переменной. В уравнении (1.2) баланса этой компоненты члены $k_{16} \cdot O_3 + 2k_8 \cdot O_2$ и $-O \cdot (k_1 \cdot M \cdot OH + k_5 \cdot HO_2 + k_9 \cdot M \cdot O_2)$ много больше, чем остальные стоки и источники. Концентрации оставшихся компонент (O_3 , H , OH и HO_2) являются быстрыми переменными, поскольку в течение суток их характерные времена жизни почти всегда (за исключением 2-3 часов в конце ночи) оказываются меньше (10^2-10^3)с. При этом H , OH и HO_2 образуют «медленное» семейство нечетного водорода HO_x , чье характерное время изменения оказывается порядка времени изменения концентрации атомарного кислорода. Как уже выше указывалось, данная особенность учитывается введением дополнительного уравнения на концентрацию семейства. Это уравнение получается путем сложения исходных уравнений (1.1, 1.4-1.5) модели МФХС, отвечающих концентрациям H , OH и HO_2 :

$$\frac{d}{dt}(HO_x) = 2 \cdot k_7 \cdot H_2O - 2 \cdot (k_2 + k_{18}) \cdot k_{14} \cdot H \cdot HO_2 - 2 \cdot k_3 \cdot HO_2 \cdot OH - 2 \cdot k_{15} \cdot OH^2 - 2 \cdot k_{17} \cdot M \cdot OH \cdot H.$$

По той же причине, что и в уравнении для O , в уравнении для HO_x можно пренебречь последними двумя слагаемыми. Кроме того, нужно удалить из вырожденной алгебраической системы уравнение для одной из быстрых компонент этого семейства (в данном случае – для концентрации H). Отметим также, что на высотах области мезопаузы концентрация H на несколько порядков превышает концентрации других компонент медленного семейства, т.е. $HO_x \sim H$. В результате базовая динамическая модель МФХС представляет собой систему двух дифференциальных уравнений первого порядка по времени для концентраций O и H :

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha \cdot H - \mu \cdot (1 - s(t)) \cdot O + \delta \cdot s(t) \\ \frac{dH}{dt} = -\beta \cdot \frac{H^2}{O^2} - \sigma \cdot \frac{H^2}{O} + \gamma \cdot s(t) \end{cases}, \quad (1.11)$$

где $s(t) = 1$ днем и $s(t) = 0$ ночью, $\alpha = 2k_6 \cdot O_2 \cdot M$, $\mu = k_9 \cdot O_2 \cdot M$, $\delta = 2k_8 \cdot O_2$,

$\beta = 2 \frac{k_3 k_6^2}{k_5 k_4} \cdot O_2^2 \cdot M^2$, $\sigma = 2 \frac{k_6 (k_2 + k_{18})}{k_5} \cdot O_2 \cdot M$, $\gamma = 2k_7 \cdot H_2O$. Во втором уравнении оставлены

только существенные члены (так же, как ранее для O). Концентрации оставшихся компонент – быстрые переменные и могут быть найдены из следующей системы алгебраических уравнений:

$$O_3 = \begin{cases} \frac{k_9 \cdot O}{k_{16}} - \text{днем} \\ \text{const} - \text{ночью} \end{cases}, \quad OH = \frac{k_6 \cdot H}{k_4 \cdot O}, \quad HO_2 = \frac{k_6 \cdot H}{k_5 \cdot O}. \quad (1.12)$$

Спектр режимов поведения БДМ представлен на рисунке 1.9. Сравнение результатов расчетов представленной БДМ и полной модели МФХС (см. рисунок 1.1) показывает, что базовая модель в общем неплохо воспроизводит основные качественные и количественные свойства системы в типичных для мезосферы областях значений основных параметров, а отмеченное выше нарушение условия равновесия концентраций O_3 , H , OH и HO_2 в конце ночи проявляется, главным образом, в некотором смещении бифуркационных значений параметров относительно их «правильных» значений. В частности, спектр режимов поведения МФХС в зависимости от высоты, представленный на рисунке 1.9, оказывается смещенным примерно на 0.5–1 км вниз, однако типы бифуркаций и их последовательность при монотонном изменении высоты остались при этом практически неизменными.

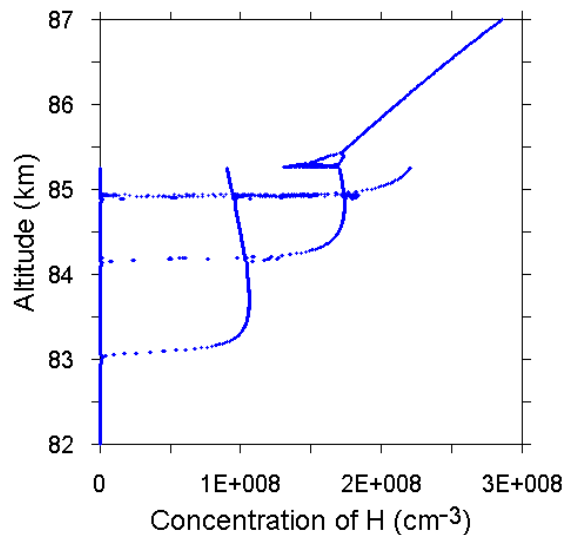


Рисунок 1.9 – Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая спектр режимов поведения МФХС в зависимости от высоты по модели (1.11).

Отметим, что, несмотря на минимально возможное (для возникновения сложных режимов поведения) число дифференциальных уравнений, система (1.11), тем не менее, довольно сложна, так что ее применение в исходном виде для аналитического исследования механизма генерации двухсуточных осцилляций практически невозможно. Во-первых, внешнее периодическое воздействие является сильным (не малым по амплитуде), так что за одни сутки величины переменных МФХС могут варьироваться на несколько порядков. Другими словами, временная эволюция этих переменных существенно промодулирована периодом 1 суток. Во-вторых, это воздействие существенно негармоническое (меандр), что приводит к генерации широкого спектра высших гармоник с периодами 1/2, 1/4 и т.д. суток, чьи амплитуды

сравнительно медленно спадают в зависимости от их номера. В-третьих, дробно-степенная нелинейность во втором уравнении системы (1.11) фактически делает невозможным проведение гармонического амплитудно-фазового разложения, которое позволило бы непосредственно из этой системы получить уравнения для гармоник с периодом двое суток. Поэтому мы воспользовались методами и подходами, широко используемыми при решении подобных задач в нелинейной динамике. На начальном этапе был проведен численный анализ отдельных членов уравнений данной системы с целью выделения из их числа наиболее важных, которые определяют нелинейный отклик на внешнее периодическое воздействие. При этом другие, менее существенные слагаемые были удалены из системы. Очевидно, что такое упрощение приводит как к количественным, так и к качественным изменениям: меняются границы области нелинейного отклика, типы бифуркаций и их последовательность. Однако, для последующего анализа нам было важно, что «урезанная» система по-прежнему демонстрирует осцилляции с периодом двое суток. На втором этапе мы провели разложение полученной системы уравнений вблизи порога удвоения периода. Как можно видеть из рисунка 1.10, возбуждение двухсуточного режима, как и в полной модели (1.1-1.5) (см. рисунок 1.1), происходит "мягко", т.е. вблизи высоты 83 км решение слабо отличается от односуточных осцилляций. Это означает, что в окрестности этого порога решение можно представить в виде суммы основного решения с периодом 1 сутки и малой добавки, отвечающей новому периоду, уравнения для которой можно найти путем линеаризации упрощенной системы уравнений.

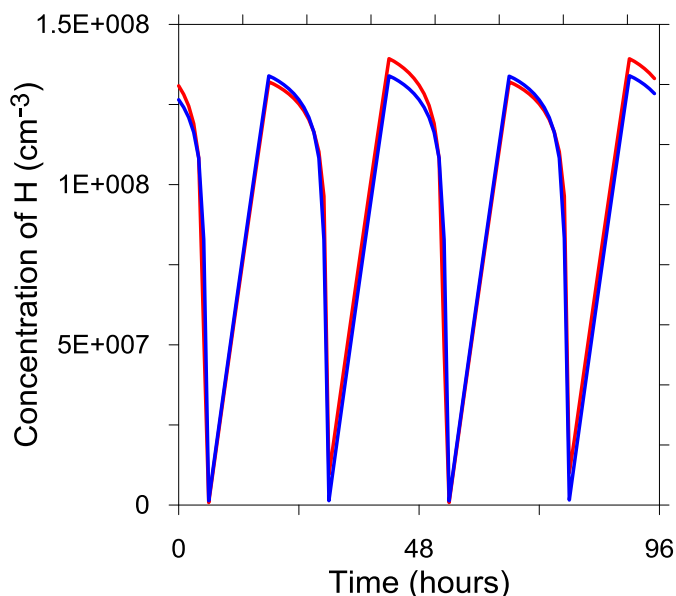


Рисунок 1.10 – Осцилляции Н на высоте 83 (синяя кривая) и 83.06 км (красная).

1.4 Аналитическое исследование механизмов генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы

На первом этапе упрощения системы (1.11) функция $s(t)$ была заменена на сумму двух гармоник, отвечающих нулевой и основной частоте внешнего воздействия $\omega_0 = 2\pi/T_f$ ($T_f = 24$ ч.), чтобы в спектре осцилляций переменных МФХС существенно уменьшить амплитуды высших гармоник внешнего периодического воздействия (с периодами 1/2, 1/4 и т.д. суток):

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha H - \frac{\mu}{2}(1 - \sin \omega_0 t)O + \frac{\delta}{2} + \frac{\delta}{2} \sin \omega_0 t \\ \frac{dH}{dt} = -\beta \frac{H^2}{O^2} - \sigma \frac{H^2}{O} + \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \sin \omega_0 t \end{cases}, \quad (1.13)$$

Бифуркационная диаграмма (БД) для этой системы представлена на рисунке 1.11а. Как и следовало ожидать, такая замена сохраняет главное свойство исходной системы (нелинейный отклик), несмотря на существенные количественные и качественные изменения по сравнению с БД, представленной на рисунке 1.9. Заметим, во-первых, что постоянные члены в правых частях уравнений (1.13) обеспечивают неотрицательность переменных, поэтому исключать их не имеет смысла. Во-вторых, слагаемое $-\alpha H$ в первом уравнении является ключевым: оно обеспечивает обратную связь с переменной O , без чего нелинейный отклик невозможен при любых значениях параметров этой системы. Важно, что именно это слагаемое отражает наличие в исследуемой фотохимической системе каталитического цикла разрушения O , чья скорость формально не зависит от концентрации разрушаемого вещества, а определяется концентрацией H . Данный цикл, как уже выше отмечалось, обеспечивает *химический* механизм возникновения нелинейного отклика [32].

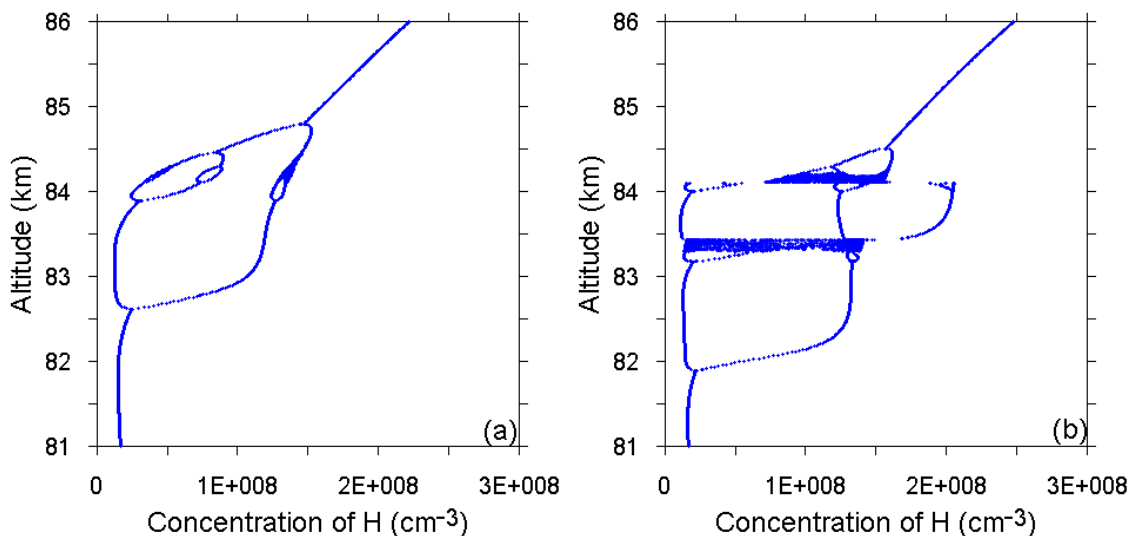


Рисунок 1.11 – Бифуркационные диаграммы, демонстрирующие спектр режимов поведения систем уравнений (1.13) (a) и (1.14) (b).

На втором этапе был отброшен член, отвечающий за линейную периодическую диссипацию переменной O :

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha \cdot H + \frac{\delta}{2} + \frac{\delta}{2} \sin \omega_0 t \\ \frac{dH}{dt} = -\beta \frac{H^2}{O^2} - \sigma \frac{H^2}{O} + \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma}{2} \sin \omega_0 t \end{cases} \quad (1.14)$$

БД для этой системы представлена на рисунке 1.11b. Отметим, что представленные режимы поведения заметно лучше (с точки зрения их спектра и последовательности) соответствуют исходной системе (см. рисунок 1.9), чем в предыдущем случае.

На третьем этапе мы исследовали необходимость одновременного учета внешнего периодического воздействия для обеих переменных системы (1.14). Оказалось, что исключение этого воздействия в первом уравнении полностью разрушает нелинейный отклик (см. рисунок 1.12a), тогда как его присутствие в уравнение для переменной H является менее важным (см. рисунок 1.12b), и его можно отбросить.

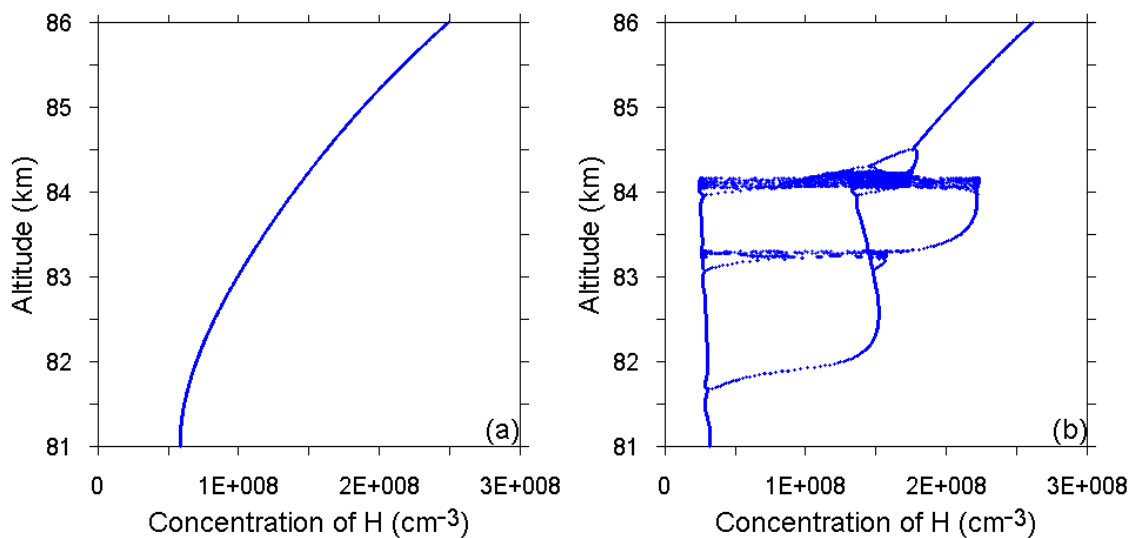


Рисунок 1.12 – Бифуркационные диаграммы, демонстрирующие спектр режимов поведения системы уравнений (1.14) без учета внешнего периодического воздействия в первом (a) и во втором (b) уравнении этой системы

Наконец, мы исследовали важность того или иного типа нелинейности и соответственно рассмотрели две системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha \cdot H + \frac{\delta}{2} + \frac{\delta}{2} \sin \omega_0 t \\ \frac{dH}{dt} = -\beta \frac{H^2}{O^2} + \frac{\gamma}{2} \end{cases} \quad (1.15)$$

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha \cdot H + \frac{\delta}{2} + \frac{\delta}{2} \sin \omega_0 t \\ \frac{dH}{dt} = -\sigma \frac{H^2}{O} + \frac{\gamma}{2} \end{cases} \quad (1.16)$$

Оказалось, что обе нелинейности приводят к возникновению нелинейного отклика (см. рисунок 1.13), однако режимы поведения системы (1.16) заметно лучше (с точки зрения их спектра и последовательности) соответствует исходной системе (1.11). Поэтому она и была выбрана для последующего анализа. В случае системы (1.15) нелинейный отклик оказался неограниченным сверху по высоте, что приводит (см. рисунок 1.13а) к возможности генерации мультипериодических осцилляций с периодом в несколько десятков суток и т.д. В частности, на высоте 90 км данный тип нелинейности приводит к возникновению осцилляций с периодом 39 суток, чего не наблюдается в исходной системе.

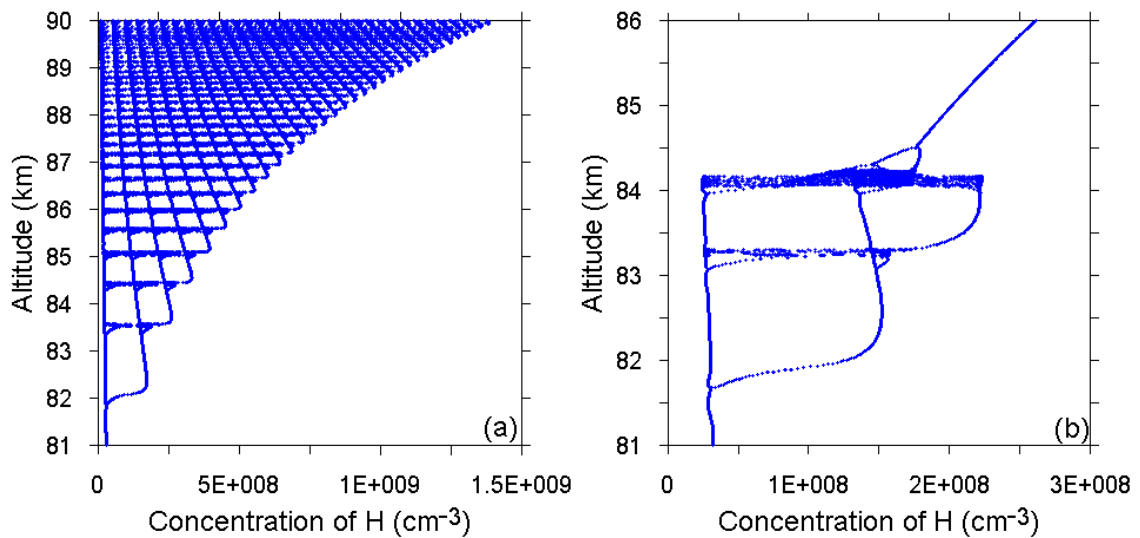


Рисунок 1.13 – Бифуркационные диаграммы, демонстрирующие спектр режимов поведения систем уравнений (1.15) (a) и (1.16) (b).

Перейдем к безразмерным переменным в системе (1.16). Для этого сделаем следующую замену переменных:

$$x = \frac{2 \cdot \alpha}{\delta} O, \quad y = \frac{2\gamma \cdot \alpha^2}{\sigma \cdot \delta^2} H, \quad \tau = \frac{\omega_0 t}{2\pi},$$

что позволяет заметно уменьшить число параметров:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = \alpha_0 (1 + \sin(2\pi\tau) - y) \\ \frac{dy}{d\tau} = \beta_0 \left(1 - \frac{y^2}{x}\right) \end{cases}, \quad (1.17)$$

где $\alpha_0 = \frac{2\pi \cdot \gamma \cdot \alpha^2}{\sigma \cdot \delta \cdot \omega_0}$, $\beta_0 = \frac{2\pi \cdot \gamma \cdot \alpha}{\delta \cdot \omega_0}$. Далее для определенности и простоты будем считать эти

параметры независимыми, а в качестве контрольного параметра рассматривать, например, β_0 .

На рисунке 1.14 приведен пример БД системы (1.17) при $\alpha_0 = 10$. Можно видеть, что при данном значении α_0 генерация осцилляций с удвоенным периодом начинается вблизи $\beta_{bif} \approx 2.6$.

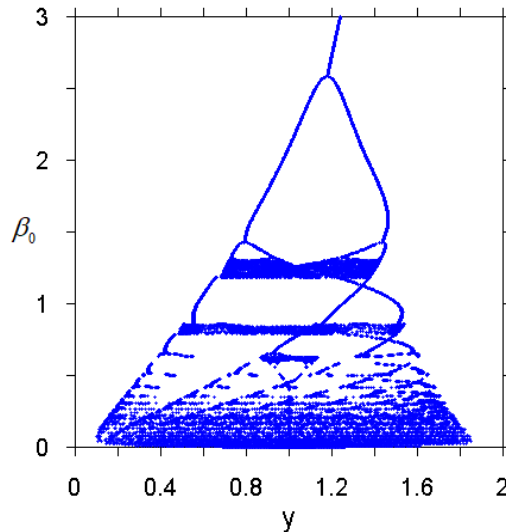


Рисунок 1.14 – Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая спектр режимов поведения системы уравнений (1.17).

Линеаризуем систему (1.17) вблизи бифуркационного значения параметра $\beta_{bif} \approx 2.6$, воспользовавшись тем, что новое решение с удвоенным периодом слабо отличается от решения с периодом 1. Для этого представим решение в виде: $x = x_1 + x_2$, $y = y_1 + y_2$, $|x_2|, |y_2| \ll |x_1|, |y_1|$ и далее будем учитывать, что (x_1, y_1) – решение системы до бифуркации ($\beta_0 > \beta_{bif}$) и оно периодически с периодом внешнего воздействия. Разложим систему (1.17) в ряд до первого порядка по малым параметрам $x_2/x_1, y_2/y_1$:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \alpha_0 (1 + \sin(2\pi\tau) - y_1 - y_2) \\ \frac{dy_1}{d\tau} + \frac{dy_2}{d\tau} = \beta_0 \left(1 - \frac{y_1^2}{x_1} + \frac{y_1^2}{x_1^2} x_2 - 2 \frac{y_1}{x_1} y_2 \right) \end{cases}$$

Исключая старшие слагаемые, ответственные за генерацию (x_1, y_1) , получаем линейную систему уравнений для (x_2, y_2) :

$$\begin{cases} \frac{dx_2}{d\tau} = -\alpha_0 y_2 \\ \frac{dy_2}{d\tau} = \beta_0 \left(\frac{y_1^2}{x_1^2} x_2 - 2 \frac{y_1}{x_1} y_2 \right) \end{cases} \quad (1.18)$$

Здесь $\frac{y_1^2}{x_1^2}$ и $\frac{y_1}{x_1}$ - периодичные функции с периодом внешнего воздействия, поэтому уместно

провести их разложение в ряд Фурье:

$$\begin{aligned} \frac{y_1^2}{x_1^2} &= \left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_0 + \left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_1 \sin(2\pi\tau + \varphi) + \sum \dots \\ \frac{y_1}{x_1} &= \left(\frac{y_1}{x_1} \right)_0 + \left(\frac{y_1}{x_1} \right)_1 \sin(2\pi\tau + \varphi) + \sum \dots \end{aligned}$$

где $\left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_0$, $\left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_1$, $\left(\frac{y_1}{x_1} \right)_0$, $\left(\frac{y_1}{x_1} \right)_1$ - нулевые и первые Фурье-гармоники функций $\frac{y_1^2}{x_1^2}$ и $\frac{y_1}{x_1}$

соответственно. Выше под знаком суммирования стоят высшие гармоники внешнего периодического воздействия. Очевидно, что в приближении, которому отвечает система (1.18), эти гармоники с периодами 0.5, 0.25, 0.125 и т.д. суток не могут приводить к возбуждению решения с периодом 2. Это означает, что в первом порядке малости данные гармоники можно

отбросить, а конкретные значения констант $\left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_0$, $\left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_1$, $\left(\frac{y_1}{x_1} \right)_0$, $\left(\frac{y_1}{x_1} \right)_1$ определить из

разложения в ряд Фурье численного решения системы (1.17) вблизи порога бифуркации $\beta_{bif} \approx 2.6$. В результате система (1.18) легко переписывается в виде одного уравнения:

$$\frac{d^2 x_2}{d\tau^2} + 2\beta_0 \left(\left(\frac{y_1}{x_1} \right)_0 + \left(\frac{y_1}{x_1} \right)_1 \sin(2\pi\tau + \varphi) \right) \frac{dx_2}{d\tau} + \alpha_0 \beta_0 \left(\left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_0 + \left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_1 \sin(2\pi\tau + \varphi) \right) x_2 = 0, \quad (1.19)$$

которое представляет собой уравнение линейного осциллятора с параметрическим воздействием и периодической диссипацией. На рисунке 1.15 представлена временная эволюция решения этого уравнения, полученная при значении параметра $\beta_0 = 2.55$, т.е. немного меньше порогового значения $\beta_{bif} \approx 2.6$. Можно видеть, что это решение представляет искомые осцилляции с периодом 2, амплитуда которых экспоненциально растет со временем. Проведенный численный анализ показывает, во-первых, что если величины констант уравнения (1.19) определить при значении параметра $\beta_0 > \beta_{bif}$, то осцилляции с периодом 2 не возбуждаются. Во-вторых, полученное уравнение можно существенно упростить, поскольку как постоянная часть частоты, так и периодическая диссипация не приводят к генерации интересующего нас типа решения, поэтому их можно отбросить.

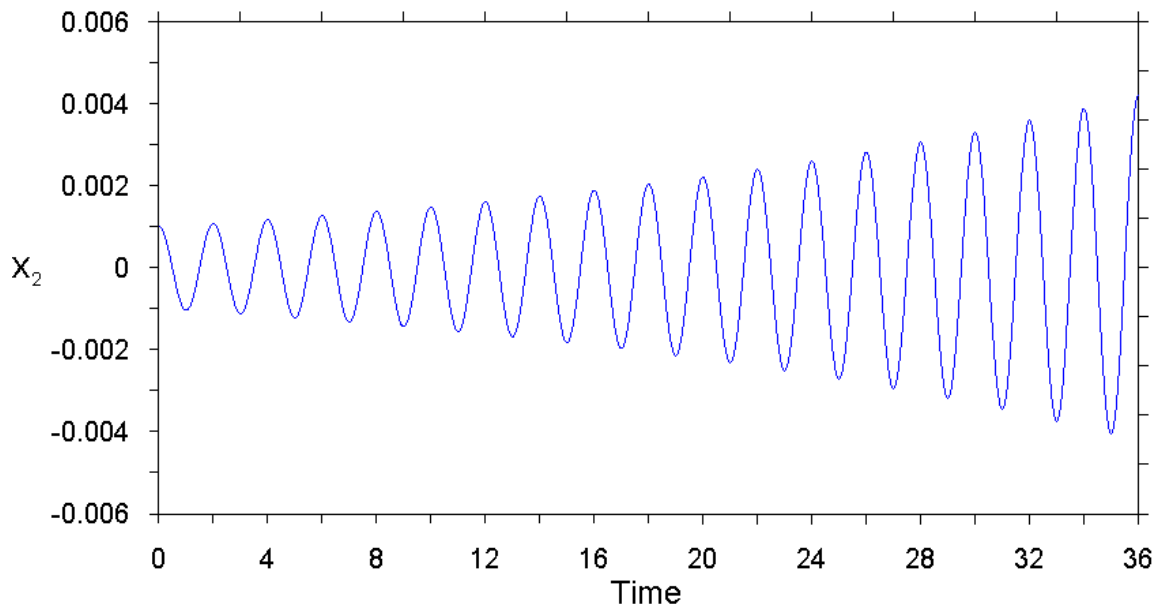


Рисунок 1.15 – Временная эволюция решения уравнения (1.19), полученная при значении параметра β_0 немного больше порогового значения.

Полученное уравнение

$$\frac{d^2 x_2}{d\tau^2} + a \cdot \sin(\omega\tau + \varphi) x_2 = 0, \quad (1.20)$$

где $a = \frac{\gamma^2 \cdot \alpha^3}{\sigma \cdot \delta^2 \cdot \omega_0^2} \cdot \left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_1 > 0$, $\omega = 2\pi$, представляет собой частный случай уравнения Матье.

Его решение в первом приближении (без учета влияния гармоник $3\omega/2$, $5\omega/2$ и т.д.) можно записать в аналитическом виде:

$$x_2 = A \exp\left(i \frac{\omega}{2} \tau + \tau \sqrt{\frac{a}{2} - \frac{\omega^2}{4}} + i \frac{\varphi}{2}\right) + B \exp\left(i \frac{\omega}{2} \tau - \tau \sqrt{\frac{a}{2} - \frac{\omega^2}{4}} + i \frac{\varphi}{2}\right) + k.c. \quad (1.21)$$

Из данного выражения можно сделать два вывода. Во-первых, инкремент колебаний на половинной частоте возникает при соотношении

$$a > \omega^2 / 2. \quad (1.22)$$

Во-вторых, поскольку фаза фотохимических осцилляций φ с частотой внешнего воздействия линейно связана с собственной фазой этого воздействия φ_0 ($\varphi = \varphi_0 + const$), то фаза осцилляций с удвоенным периодом $\varphi_2 = \varphi_0 / 2 + const$. Отметим, во-первых, что в исходной системе (1.11) такая связь между фазами двухсуточных осцилляций и суточных вариаций освещенности является неочевидной, и в работах [39, 40] она была найдена численным образом. Во-вторых, из данного фазового соотношения следует, что с учетом инвариантности $\varphi_0 \rightarrow \varphi_0 + 2\pi$ фаза возбуждающихся субгармонических осцилляций в зависимости от начальных условий может принимать два значения, различающихся на π .

Таким образом, в данном разделе проведено аналитическое исследование механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в районе мезопаузы. Мы можем заключить, что эти осцилляции есть результат неустойчивости вынужденных фотохимических осцилляций с периодом 1 сутки, описываемой частным случаем уравнения Матье. Нетрудно заметить, что данный механизм так же ответственен за генерацию всех бифуркаций удвоения периода и последовательного «мягкого» возбуждения субгармонических осцилляций с периодом 4, 8, 16 и т.д. суток. Действительно, если

(1) мы рассмотрим систему (1.17) вблизи порога возникновения осцилляций, например, с периодом 4 (см. рисунок 1.12),

(2) представим решение в виде $x = x_1 + x_2 + x_4$, $y = y_1 + y_2 + y_4$, $|x_4|, |y_4| \ll |x_1 + x_2|, |y_1 + y_2|$, где $(x_1 + x_2, y_1 + y_2)$ – решение системы до бифуркации и включает в себя гармоники с частотами ω и $\omega/2$ соответственно,

(3) проведем все необходимые разложения по малым параметрам и в ряды Фурье в соответствие с процедурами, изложенными выше,

(4) выделим слагаемые резонансные к интересующей нас частоте,

то получим следующее уравнение, приводящее к генерации частоты $\omega/4$:

$$\frac{d^2 x_4}{d\tau^2} + \tilde{a} \cdot \sin\left(\frac{\omega}{2}\tau + \frac{\varphi_0}{2} + const\right) x_4 = 0,$$

где φ_0 - фаза внешнего периодического воздействия. Заметим, с формальной точки зрения в качестве «внешнего» воздействия, необходимого для возбуждения этих осцилляций, выступают собственные осцилляции с частотой $\omega/2$, а не исходное воздействие с частотой ω . Другими словами, осцилляции на частоте $\omega/4$ есть результат неустойчивости фотохимических осцилляций с частотой $\omega/2$, что также описывается частным случаем уравнения Матье. Для возбуждения осцилляций с частотой $\omega/8$ мы получим уравнение:

$$\frac{d^2 x_8}{d\tau^2} + \hat{a} \cdot \sin\left(\frac{\omega}{4}\tau + \frac{\varphi_0}{4} + const\right) x_8 = 0$$

и т.д.

Отметим, что полученный механизм генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в принципе не может объяснять демонстрируемое исходной фотохимической системой «жесткое» возбуждение режимов поведения с нечетными периодами, например, с периодом трое суток (см. рисунки 1.1а и 1.9). Однако, он хорошо работает для всех последующих бифуркаций удвоения этого периода, когда происходит «мягкое» возбуждение субгармонических осцилляций с периодами 6, 12, 24 и т.д. суток.

В заключение сформулируем основные условия для возникновения нелинейного отклика на внешнее периодическое воздействие в фотохимии других областей атмосферы. Условие неустойчивости второй субгармоники внешнего воздействия (1.22) в размерных переменных выглядит следующим образом:

$$\frac{\alpha \cdot \sigma}{\omega_0^2} \left(\frac{H^2}{O^2} \right)_1 > \frac{1}{2}.$$

Можно видеть, что для возникновения неустойчивости внешнее воздействие должно быть сильным, при этом, чем выше его частота, тем больше должна быть его амплитуда. С другой стороны, воздействие с большим периодом (например, заметно больше характерного времени эволюции интересующей нас системы τ_0) может не приводить к глубоким вынужденным осцилляциям на частоте этого воздействия. Поэтому, оптимальный период воздействия должен быть порядка τ_0 . В тоже время, наличие каталитического цикла разрушения некой химической компоненты x , приводящего к возникновению в уравнении баланса для этой компоненты линейного слагаемого, независимого от концентрации x (как в первом уравнении системы (1.17)), не выглядит необходимым условием. Подобное слагаемое может, например, обеспечить химический источник, пропорциональный концентрации другой химической переменной y . Такое может быть, в частности, когда x рождается в результате фотодиссоциации y или бимолекулярной реакции $y+z \rightarrow x$, а относительное изменение третьей переменной z мало по сравнению с относительными изменениями первых двух переменных, т.е. $z \approx \text{const}$, например, z – концентрация воздуха.

Таким образом, в данном разделе проведено аналитическое исследование механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы. Для этого исходная система уравнений химической кинетики, описывающая временную эволюцию концентраций O , O_3 , H , OH и HO_2 с учетом суточных вариаций освещенности, была последовательно упрощена до системы двух нелинейных уравнений первого порядка по времени с синусоидальным внешним воздействием, содержащей минимально необходимое количество членов для возникновения двухсуточных осцилляций. Линеаризация этой системы вблизи порога удвоения периода позволила выделить в явном виде частный случай уравнения Матье, в котором при большой амплитуде внешнего воздействия возникает экспоненциальный рост первой субгармоники вынуждающей силы.

1.5 Аналитическое исследование механизма генерации реакционно-диффузионных волн

В предыдущем разделе было показано, что удвоение периода описывается линейным уравнением, в котором при соответствующей амплитуде внешнего воздействия возникает

неограниченная неустойчивость первой субгармоники этого воздействия. Однако, в исходной модели амплитуда двухсуточных осцилляций является ограниченной, поэтому для целей данного раздела был найден наиболее простой механизм, стабилизирующий экспоненциальный рост уравнения Матье. Для этого система (1.17) была разложена в ряд до более высоких порядков малости и методом перебора найдена наиболее подходящая (с точки зрения ограничения неустойчивости) нелинейность вида $-x_2^2 y_2$. Таким образом, была получена система двух дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью, удобная для аналитического исследования реакционно-диффузионных волн:

$$\begin{cases} \frac{dx_2}{d\tau} = -y_2 \\ \frac{dy_2}{d\tau} = a \cdot \sin(\omega\tau + \varphi) x_2 - x_2^2 y_2 \end{cases} \quad (1.23)$$

На рисунке 1.16 показана БД этой системы в зависимости от параметра a , демонстрирующая возможность широкого спектра нетривиальных режимов поведения как субгармонических, так и хаотических.

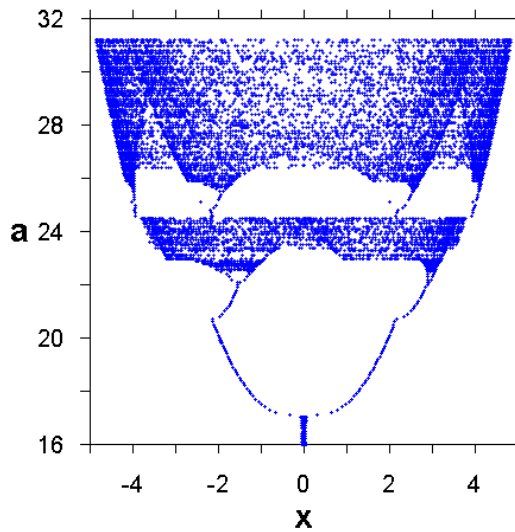


Рисунок 1.16 – Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая спектр режимов поведения системы (1.23) при $\omega = 2\pi$.

Можно видеть, что нелинейный отклик в данной системе возникает при значениях параметра $a > 17$, что несколько ниже, чем порог удвоения периода $a_{bif} \approx 19.74$ в соответствии с аналитическим выражением (1.22). Такое небольшое отличие возникает вследствие не учета в этом выражении слабого влияния гармоник с полуцелыми периодами: $3\omega/2$, $5\omega/2$ и т.д.

На рисунке 1.17 представлены временная эволюция переменных системы (1.23) и соответствующие временные спектры, отвечающие осцилляциям с периодом 2.

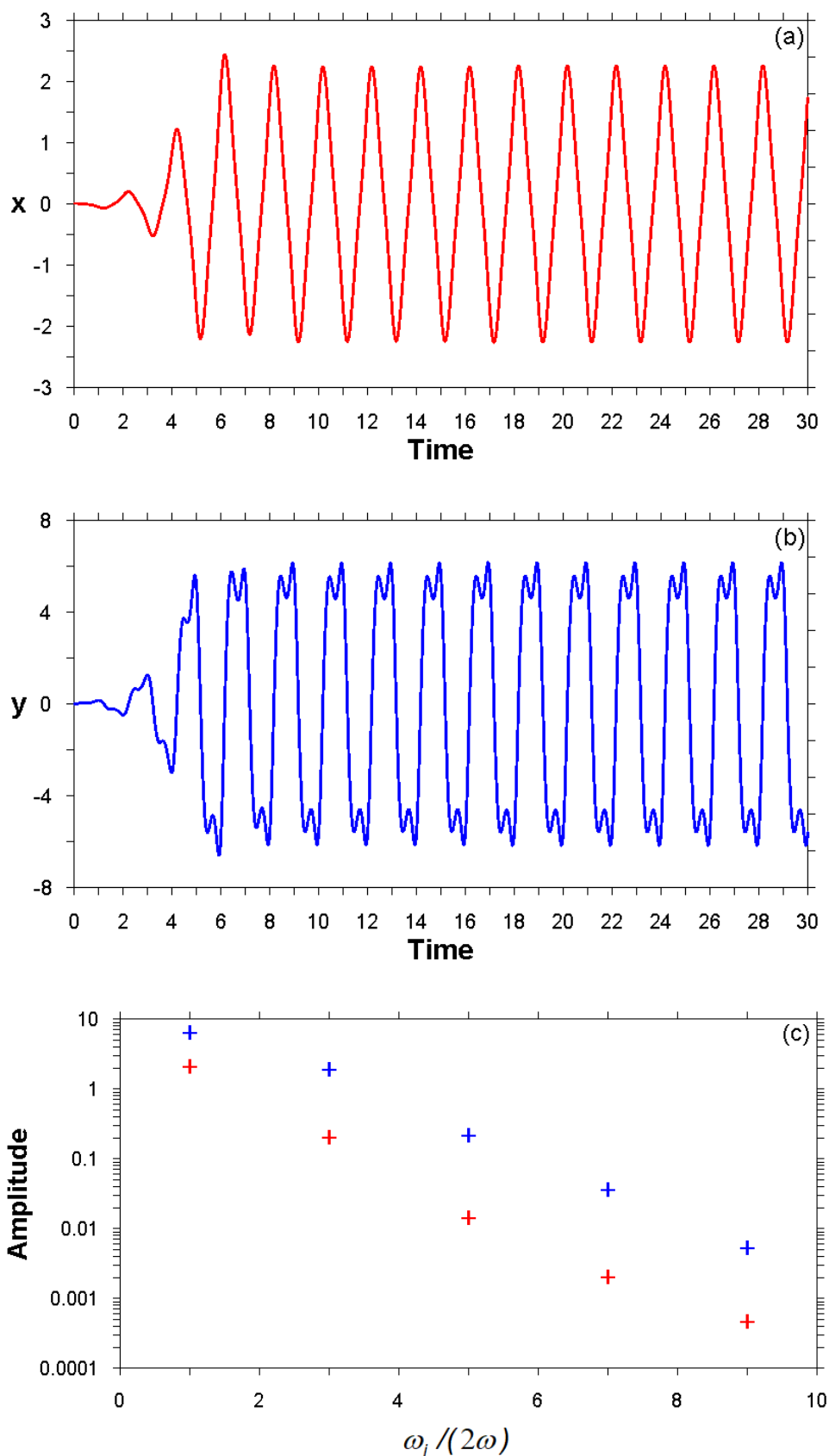


Рисунок 1.17 – Временная эволюция переменных системы (1.23) и соответствующие временные спектры гармонических колебаний при $a = 20$.

Можно видеть, во-первых, что гармонические колебания с половинной частотой ($\omega/2$) обладают наибольшей амплитудой, тогда как амплитуды кратных ей гармоник быстро спадают с их номером, поэтому при последующем анализе их влиянием в первом порядке малости действительно можно пренебрегать. Во-вторых, другим благоприятным моментом является полное отсутствие в представленных спектрах частоты внешнего периодического воздействия и ее высших гармоник.

С целью проверки возможности моделирования РДВ с помощью системы (1.15) была рассмотрена замкнутая цепочка таких нелинейных осцилляторов, связанных диффузионной связью, с линейной пространственной неоднородностью фазы внешнего периодического воздействия:

$$\begin{cases} \frac{\partial x_2}{\partial \tau} = -y_2 + D \frac{\partial^2 x_2}{\partial l^2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial \tau} = \alpha \sin\left(\omega\tau + \frac{2\pi}{L}l\right)x_2 - x_2^2 y_2 + D \frac{\partial^2 y_2}{\partial l^2} \end{cases}, \quad (1.24)$$

где D - коэффициент диффузии, L - длина цепочки осцилляторов, т.е. длина соответствующей «окружности», которую образуют пространственно разнесенные осцилляторы, l - координата на этом круге (с запада на восток). В результате численного анализа системы (1.24) были обнаружены реакционно-диффузионные волны (см. рисунок 1.18), обладающие практически всеми теми же свойствами, что и волны в исходной системе уравнений МФХС (1.1-1.5).

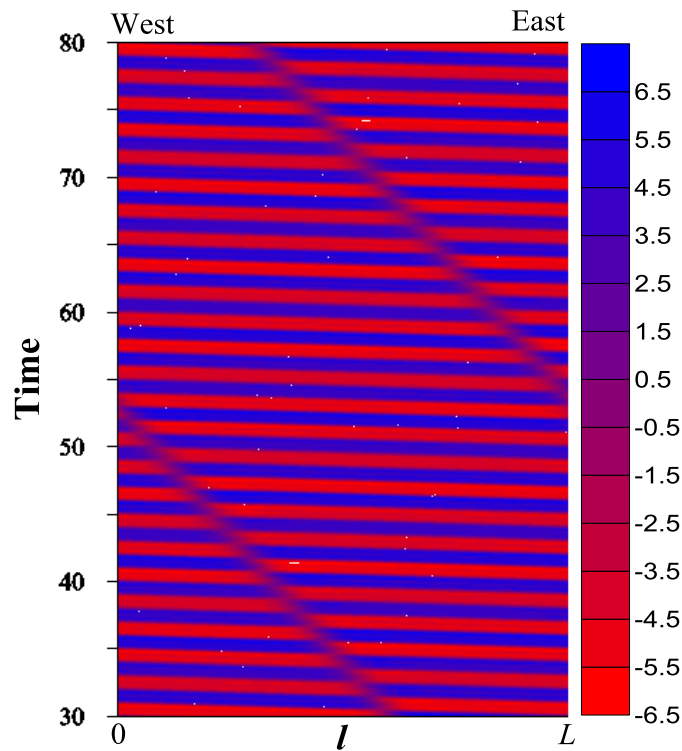


Рисунок 1.18 – Пространственно-временная эволюция переменной y_2 , демонстрирующей распространение фазового фронта в системе (1.24). Значения параметров: $\omega = 2\pi$, $a = 20$.

Во-первых, эти волны имеют строго определенное направление распространения. Во-вторых, прохождение данных волн через фиксированную точку пространства (т.е. через конкретный осциллятор) приводит к изменению фазы локальных осцилляций на π (см. рисунок 1.19). В-третьих, при равномерном распределении фазы внешнего воздействия фазовые перепады остаются неподвижными, т.е. волны не возникают. В-четвертых, скорость распространения волн с хорошей степенью точности прямо пропорциональна D и обратно пропорциональна L .

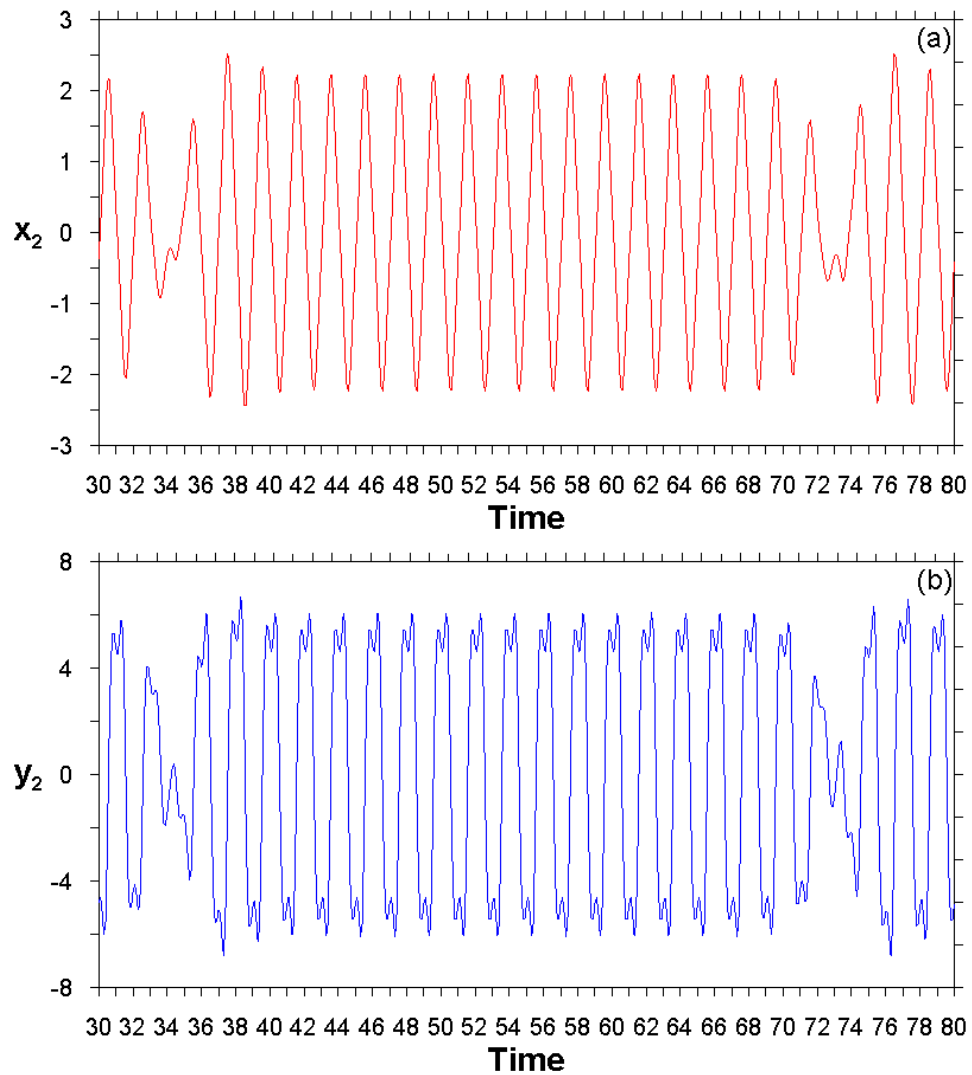


Рисунок 1.19 – Локальная эволюция переменных системы (1.24) в условиях распространения фазового фронта.

В то же время было зафиксировано одно существенное отличие. Для всех комбинаций параметров (a, ω, D, L) волны в системе (1.24) распространяются в направлении, противоположном градиенту фазы внешнего воздействия, т.е. на запад, как показано на рисунке 1.18. Напомним, что фазовые фронты в исходной системе (1.1-1.5) (см. рисунок 1.6), а также в упрощенных системах (1.11) и (1.17) распространяются строго на восток. Поэтому мы пересмотрели линеаризацию системы (1.17) вблизи порога удвоения периода, проведя анализ всех отбрасываемых членов уравнения (1.19), и включили в уравнение (1.20) еще один член:

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} + (a \cdot \sin(\omega\tau + \varphi) + b) \cdot x_2 = 0, \quad (1.25)$$

где $b = \frac{\gamma^2 \cdot \alpha^3}{\sigma \cdot \delta^2 \cdot \omega_0^2} \cdot \left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_0 > 0$, $\left(\frac{y_1^2}{x_1^2} \right)_0$ – нулевая Фурье-гармоника функций $\frac{y_1^2}{x_1^2}$. В этом случае

условие неустойчивости первой субгармоники внешнего воздействия выглядит следующим образом:

$$a > \left| \omega^2 / 2 - 2 \cdot b \right|. \quad (1.26)$$

С учетом нового члена система (1.23) преобразуется к виду:

$$\begin{cases} \frac{dx_2}{d\tau} = -y_2 \\ \frac{dy_2}{d\tau} = a \cdot (\sin(\omega\tau + \varphi) + b) \cdot x_2 - x_2^2 y_2 \end{cases}. \quad (1.27)$$

Несколько решений этой системы для разных значений параметра b показаны на рисунке 1.20. Видно, что амплитуды гармоник с частотами $3\omega/2$, $5\omega/2$, $7\omega/2$, ... уменьшаются с увеличением параметра b , т.е. гармоника с частотой $\omega/2$ становится более выраженной. Таким образом, при последующем анализе гармониками с частотами $3\omega/2$, $5\omega/2$, $7\omega/2$, ... можно пренебречь в первом порядке малости.

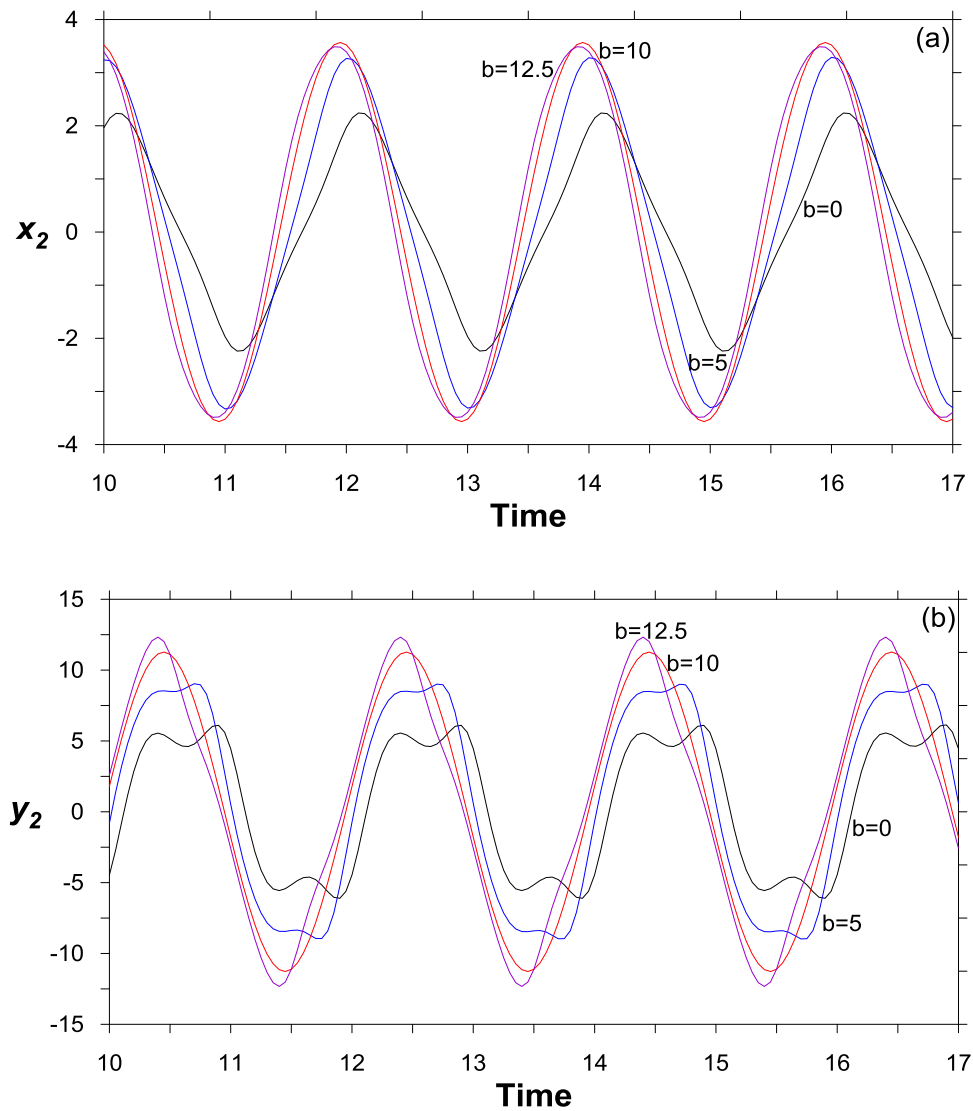


Рисунок 1.20 – Временная эволюция переменных системы (1.27) при разных значениях параметра b . Значения остальных параметров $\omega = 2\pi$, $a = 20$.

Далее мы рассмотрели замкнутую цепочку нелинейных осцилляторов с диффузионной связью и с линейной пространственной неоднородностью фазы внешнего периодического воздействия:

$$\begin{cases} \frac{\partial x_2}{\partial \tau} = -y_2 + D \frac{\partial^2 x_2}{\partial l^2} \\ \frac{\partial y_2}{\partial \tau} = a \cdot \left(\sin \left(\omega \tau + \frac{2\pi}{L} l \right) + b \right) \cdot x_2 - x_2^2 y_2 + D \frac{\partial^2 y_2}{\partial l^2} \end{cases} \quad (1.28)$$

Численный анализ этой системы показывает, что в зависимости от комбинации основных параметров (a, ω, b) фазовые фронты могут распространяться в обоих направлениях (см. рисунки 1.21-1.22).

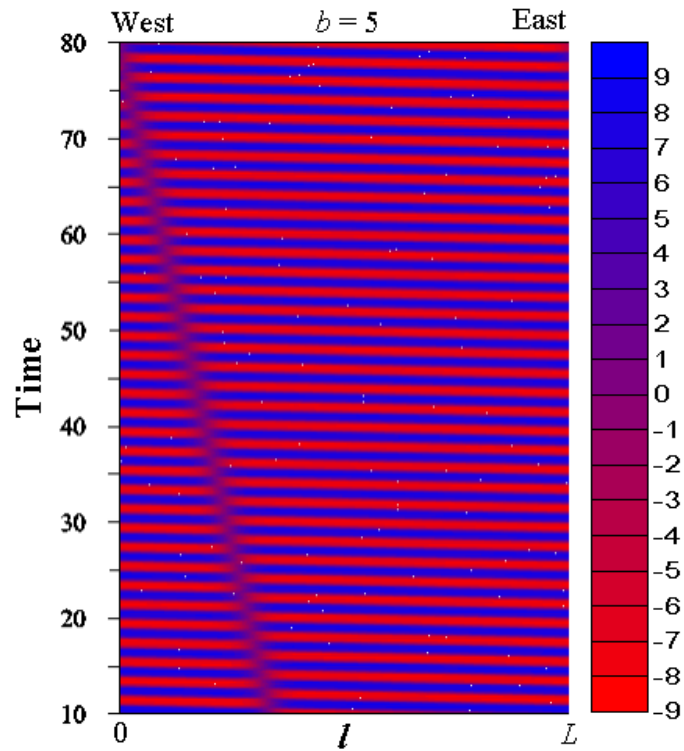


Рисунок 1.21 – Пространственно-временная эволюция переменной y_2 , демонстрирующая распространение фазового фронта в системе (1.28) при $\omega = 2\pi$, $a = 20$, $b = 5$.

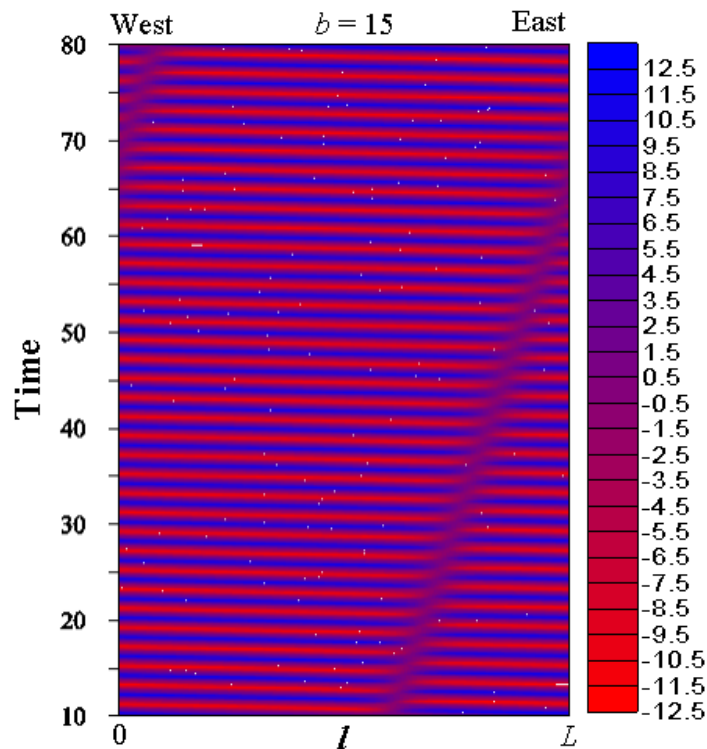


Рисунок 1.22 – Пространственно-временная эволюция переменной y_2 , демонстрирующая распространение фазового фронта в системе (1.28) при $\omega = 2\pi$, $a = 20$, $b = 15$.

Для аналитического анализа этих волн мы провели амплитудно-фазовое разложение решения системы (1.28) в виде:

$$\begin{cases} x_2 = A_x(l, \tau) e^{i(\frac{\omega}{2}\tau + \frac{\pi}{L}l)} + c.c. \\ y_2 = A_y(l, \tau) e^{i(\frac{\omega}{2}\tau + \frac{\pi}{L}l)} + c.c. \end{cases}, \quad (1.29)$$

и получили следующие уравнения для комплексных амплитуд A_x, A_y :

$$\begin{cases} \frac{\partial A_x}{\partial \tau} + i\frac{\omega}{2} \cdot A_x = -A_y + D \frac{\partial^2 A_x}{\partial l^2} + iD \frac{\pi}{L} \frac{\partial A_x}{\partial l} - D \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \cdot A_x \\ \frac{\partial A_y}{\partial \tau} + i\frac{\omega}{2} \cdot A_y = \frac{a}{2} \cdot A_x^* + b \cdot A_x - 2 \cdot |A_x|^2 \cdot A_y - A_x^2 \cdot A_y^* + D \frac{\partial^2 A_y}{\partial l^2} + iD \frac{\pi}{L} \frac{\partial A_y}{\partial l} - D \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \cdot A_y \end{cases}. \quad (1.30)$$

Отметим, во-первых, что характерный горизонтальный масштаб фазового фронта (см. рисунок 1.21) намного меньше, чем L , что эквивалентно условию:

$$D \ll \omega \cdot L^2. \quad (1.31)$$

Это означает, что последними членами в (1.30) можно пренебречь. Во-вторых, при $D = 0$ равновесное решение (1.30) удовлетворяет следующим условиям:

$$\begin{cases} i\frac{\omega}{2} A_x = -A_y \\ i\frac{\omega}{2} \cdot A_y = \frac{a}{2} \cdot A_x^* + b \cdot A_x - 2 \cdot |A_x|^2 \cdot A_y - A_x^2 \cdot A_y^* \end{cases}. \quad (1.32)$$

Из этой системы следует связь между $\text{Re } A_y, \text{Im } A_y, \text{Re } A_x$ и $\text{Im } A_x$:

$$\begin{cases} \text{Re } A_x = -2/\omega \cdot \text{Im } A_y \\ \text{Im } A_x = 2/\omega \cdot \text{Re } A_y \\ \text{Re } A_y / \text{Im } A_y = -\sqrt{\lambda_1/\lambda_2} \\ \text{Re } A_x / \text{Im } A_x = \sqrt{\lambda_2/\lambda_1} \end{cases}, \quad (1.33)$$

где $\lambda_1 = \frac{a}{\omega} + \frac{2b}{\omega} - \frac{\omega}{2}$, $\lambda_2 = \frac{a}{\omega} + \frac{\omega}{2} - \frac{2b}{\omega}$. Для дальнейшего анализа были взяты начальные условия,

соответствующие наличию одного скачка амплитуды по координате l . Численный анализ системы (1.30) с этими начальными условиями показывает, что скачок движется равномерно и направление движения, как и в системе (1.28), зависит от комбинации основных параметров a, ω, b . В этом случае соотношения (1.33) выполняются приблизительно во всех точках пространства, кроме одной точки ровно в середине скачка фазы, т.е.

$$\begin{cases} \left| \omega/2 \cdot \operatorname{Re} A_x - \operatorname{Im} A_y \right| \gg \left| \omega/2 \cdot \operatorname{Re} A_x + \operatorname{Im} A_y \right| \\ \left| \omega/2 \cdot \operatorname{Im} A_x + \operatorname{Re} A_y \right| \gg \left| \omega/2 \cdot \operatorname{Im} A_x - \operatorname{Re} A_y \right| \\ \left| \operatorname{Re} A_y - \sqrt{\lambda_1/\lambda_2} \cdot \operatorname{Im} A_y \right| \gg \left| \operatorname{Re} A_y + \sqrt{\lambda_1/\lambda_2} \cdot \operatorname{Im} A_y \right| \end{cases} . \quad (1.34)$$

Поэтому была рассмотрена следующая замена переменных:

$$\begin{cases} \operatorname{Re} A_x = \sqrt{\lambda_2/\lambda_1} \cdot 2/\omega \cdot (Z + \delta A_x) \\ \operatorname{Im} A_x = 2/\omega \cdot (Z - \delta A_x) \\ \operatorname{Re} A_y = Z + \delta A_y \\ \operatorname{Im} A_y = -\sqrt{\lambda_2/\lambda_1} \cdot (Z - \delta A_y) \end{cases} \quad (1.35)$$

Полагая, что $|Z| \gg |\delta A_x|, |\delta A_y|$ и $\left| \frac{\partial Z}{\partial l} \right| \gg \left| \frac{\partial \delta A_x}{\partial l} \right|, \left| \frac{\partial \delta A_y}{\partial l} \right|$, а также комбинируя уравнениями для

$\operatorname{Re} A_x, \operatorname{Im} A_x, \operatorname{Re} A_y, \operatorname{Im} A_y$ из системы (1.30), мы получили одно приближенное уравнение для переменной Z :

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = \frac{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}}{2} \cdot Z - \frac{2(\lambda_1 + \lambda_2)}{\omega^2 \lambda_1} Z^3 + D \frac{\partial^2 Z}{\partial l^2} + D \frac{\pi}{2L} \left(\sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \right) \frac{\partial Z}{\partial l}. \quad (1.36)$$

Из этого простого уравнения можно заключить, что если взять начальные условия в виде одного скачка переменной Z по координате l , то этот скачок будет двигаться с постоянной скоростью, определяемой формулой

$$V = -D \frac{\pi}{2L} \left(\sqrt{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}} - \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}} \right) = D \frac{\pi}{2L} \frac{4b - \omega^2}{\sqrt{a^2 - (2b - \omega^2/2)^2}}. \quad (1.37)$$

Таким образом, фазовые фронты распространяются на запад при $b < \omega^2/4$ или на восток при $b > \omega^2/4$ соответственно. При $b = \omega^2/4$ скачки фазы остаются стационарными. Результаты численной оценки величины скорости волны в системе (1.28) демонстрируют хорошее количественное и качественное согласие с формулой (1.37) в широком диапазоне параметров (a, ω, b). В частности, скорость равна 0 при $b = \omega^2/4$ (см. рисунок 1.23).

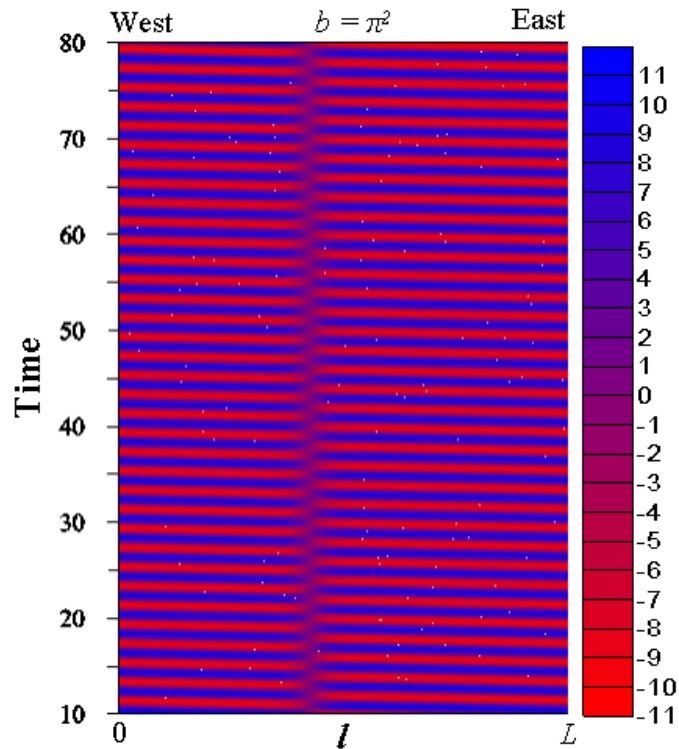


Рисунок 1.23 – Пространственно-временная эволюция переменной y_2 , демонстрирующей распространение фазового фронта в системе (1.28) при $\omega = 2\pi$, $a = 20$, $b = \pi^2$.

Таким образом, пространственная неоднородность фазы внешнего периодического воздействия ($\frac{d\varphi}{dx} \neq 0$) является необходимым критерием распространения фазового фронта. Он заставляет осцилляторы в окрестности скачка фазы взаимодействовать посредством специфического переноса «ветрового» типа (пропорционального первой производной по координате), который появляется в уравнениях для амплитуд осцилляций переменных.

Проведем качественный анализ, почему направление распространения фронта определяется соотношением λ_1/λ_2 . На рисунке 1.24 показаны примеры равновесных распределений $\text{Re } A_x(l)$, $\text{Im } A_x(l)$, $\text{Re } A_y(l)$ и $\text{Im } A_y(l)$, удовлетворяющих системе (1.30) при $D = 0$ и соответствующих различным значениям параметров.

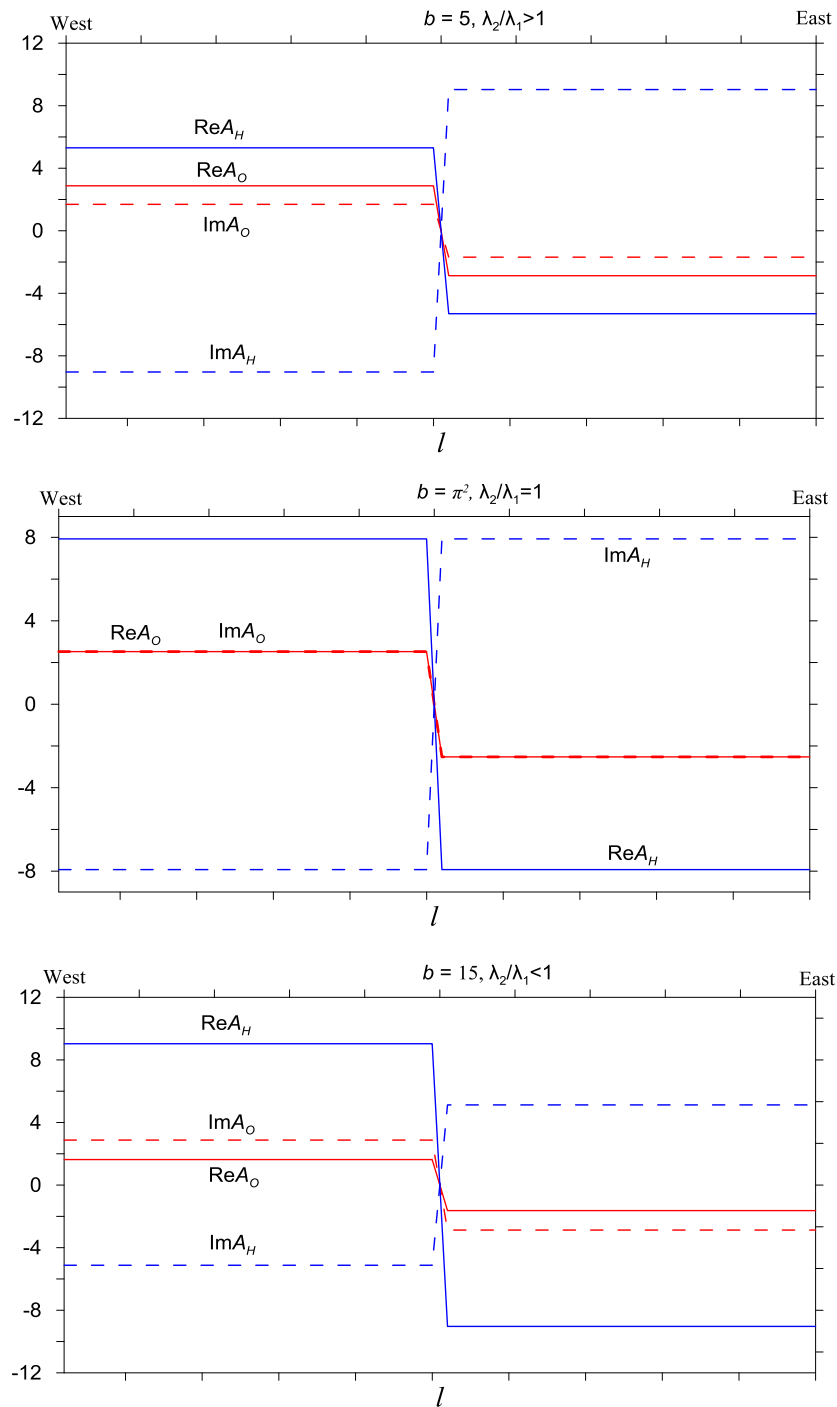


Рисунок 1.24 – Равновесные распределения $Re A_x(l)$, $Im A_x(l)$, $Re A_y(l)$ и $Im A_y(l)$ при различных значениях параметров.

Можно видеть, что во всех случаях член $-D \frac{\pi}{L} \frac{\partial Im A_x}{\partial l}$ в уравнении для $Re A_x$ и член

$D \frac{\pi}{L} \frac{\partial Re A_y}{\partial l}$ в уравнении для $Im A_y$ имеют тенденцию смещать распределения $Re A_x(l)$ и

$Im A_y(l)$ на восток. В то же время член $D \frac{\pi}{L} \frac{\partial Re A_x}{\partial l}$ в уравнении для $Im A_x$ и член $-D \frac{\pi}{L} \frac{\partial Im A_y}{\partial l}$

в уравнении для $\text{Re } A_y$ имеют тенденцию сдвигать распределения $\text{Im } A_x(l)$ и $\text{Re } A_y(l)$ на запад.

В случае $\lambda_2 > \lambda_1$ на границе фазового фронта выполняются соотношения:

$$\left| \frac{\partial \text{Re } A_x}{\partial l} \right| > \left| \frac{\partial \text{Im } A_x}{\partial l} \right| \text{ и } \left| \frac{\partial \text{Re } A_y}{\partial l} \right| < \left| \frac{\partial \text{Im } A_y}{\partial l} \right|.$$

Это означает, что силы, действующие на распределения $\text{Im } A_x(l)$ и $\text{Re } A_y(l)$ преобладают над силами, действующими на распределения $\text{Re } A_x(l)$ и $\text{Im } A_y(l)$. Следовательно, фазовый фронт должен двигаться на запад. В случае $\lambda_1 > \lambda_2$ имеет место обратная ситуация

$$\left| \frac{\partial \text{Re } A_x}{\partial l} \right| < \left| \frac{\partial \text{Im } A_x}{\partial l} \right| \text{ и } \left| \frac{\partial \text{Re } A_y}{\partial l} \right| > \left| \frac{\partial \text{Im } A_y}{\partial l} \right|.$$

Таким образом, в этом случае фазовый фронт должен двигаться на восток. В вырожденном случае $\lambda_1 = \lambda_2$:

$$\left| \frac{\partial \text{Re } A_x}{\partial l} \right| = \left| \frac{\partial \text{Im } A_x}{\partial l} \right| \text{ и } \left| \frac{\partial \text{Re } A_y}{\partial l} \right| = \left| \frac{\partial \text{Im } A_y}{\partial l} \right|,$$

т.е. наблюдается полный баланс сил, действующих на фазовый скачок в обоих направлениях, поэтому фронт остается неподвижным.

Таким образом, из представленного анализа следует, что направление распространения фазового фронта определяется фазовыми соотношениями:

$$\begin{cases} \text{Re } A_x / \text{Im } A_x = \text{tg}(\varphi_x - \frac{\varphi}{2}) = \sqrt{\lambda_2 / \lambda_1} \\ \text{Re } A_y / \text{Im } A_y = \text{tg}(\varphi_y - \frac{\varphi}{2}) = -\sqrt{\lambda_1 / \lambda_2} \end{cases}, \quad (1.38)$$

где φ_x и φ_y - фазы гармонических колебаний переменных x_2 и y_2 с частотой $\omega / 2$, φ - фаза

осцилляций функции $\frac{y_1^2}{x_1^2}$ с частотой внешнего воздействия ω . При этом направление не

зависит от амплитудного соотношения $|A_x| / |A_y|$.

Отметим, что система (1.27) является аналогом БДМ МФХС (1.11) с качественной точки зрения, но не с количественной. Следовательно, формально двухсуточные фотохимические колебания, описываемые системой (1.11), имеют фазовые соотношения, отличные от (1.38):

$$\begin{cases} \text{Re } A_o / \text{Im } A_o = \text{tg}(\varphi_o - \frac{\varphi_1}{2}) = k_o \\ \text{Re } A_H / \text{Im } A_H = \text{tg}(\varphi_H - \frac{\varphi_1}{2}) = k_H \end{cases}, \quad (1.39)$$

где φ_O и φ_H - фазы гармонических фотохимических осцилляций концентраций O и H с периодом 2 суток, φ_1 - фаза гармонических осцилляций функции $\frac{H^2}{O^2}$ с периодом 1 сутки.

Руководствуясь логикой и последовательностью аналитического анализа РДВ, проведенного в данном разделе для системы (1.27), сравнительно легко найти формулу для скорости фазового фронта в рамках БДМ МФХС с учетом горизонтальной турбулентной диффузии:

$$V \sim -\left(k_O - \frac{1}{k_O} + k_H - \frac{1}{k_H}\right) = 2 \cdot (\text{ctg}(2 \cdot \varphi_O - \varphi_1) + \text{ctg}(2 \cdot \varphi_H - \varphi_1)) \quad (1.40)$$

Поэтому, если $\text{ctg}(2 \cdot \varphi_O - \varphi_1) + \text{ctg}(2 \cdot \varphi_H - \varphi_1) > 0$, то фазовый фронт будет распространяться в восточном направлении. Проведенный численный анализ решения БДМ МФХС подтверждает, что фазовые соотношения двухсуточных фотохимических колебаний в области мезопаузы удовлетворяют этому условию.

Таким образом, в данном разделе установлено, что реакционно-диффузионные волны в области мезопаузы обусловлены специфическим переносом «ветрового» типа, возникающим в уравнениях для амплитуд двухсуточных фотохимических колебаний концентраций O и H вследствие зональной неоднородности внешнего воздействия. Полученное выражение для скорости распространения волны полностью подтвердило ранее полученные численные результаты о том, что величина скорости пропорциональна коэффициенту диффузии и градиенту фазы внешнего воздействия. Направление распространения волны определяется специфическими фазовыми соотношениями и зависит от внутренних параметров системы.

1.6 Определение основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для их экспериментальной регистрации

Как уже упоминалось, главная сложность экспериментальной регистрации данного феномена связана с его существенной локализацией (не более 2-3 км) по высоте, а также с общей труднодоступностью измерений МП в области мезопаузы. Кроме того, чтобы максимально достоверно зарегистрировать двухсуточные фотохимические осцилляции в некоторой географической точке, необходимо иметь возможность провести анализ временного ряда профилей МП, полученных над этой точкой в течение нескольких суток со сравнительно высоким (1-2 ч) временным разрешением. В разделе 1.2 было показано, что эти осцилляции наиболее выражены во временной эволюции H, O₃, OH и HO₂. Как уже отмечалось во Введении, на данный момент нет методов, которые позволили бы с поверхности земли измерять указанные МП на высотах мезопаузы с достаточной точностью и требуемым вертикальным разрешением. Наиболее подходящий метод измерений для обнаружения двухсуточных фотохимических осцилляций - контактные измерения посредством ракет.

Однако, ракетное зондирование МНТ является слишком дорогостоящим и потому производится лишь эпизодически, когда в процессе одной кампании запускается считанное (обычно 1-2) количество ракет, поэтому число измеряемых профилей невелико. В свою очередь, спутниковое зондирование позволяет проводить измерения профилей озона на высотах 80-90 км, а также восстанавливать в этом диапазоне профили некоторые других МП по данным измерений интенсивности атмосферных свечений. В частности, начиная с 2002 года инструмент SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry) на спутнике TIMED (Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics and Dynamics) продолжает измерять одновременные профили давления, температуры, O_3 и total volume emission rate переходов возбужденного ОН (9-7) и (8-6) в широких диапазонах высот (60-105 км), широт ($82^\circ S, 82^\circ N$) и локального времени (см., например, [55] и ссылки в этой работе), по которым можно восстанавливать профили концентраций О и Н [55, 57, 58, 62]. Однако, быстрое орбитальное движение относительно Земли таких спутников позволяет производить мониторинг МНТ в «нужном» месте с довольно редким периодом повторяемости. Так, например, в круг с центром в Нижнем Новгороде (56° с.ш., 44° в.д.) и диаметром 300 км попадает в среднем 1-2 измерения характеристик МНТ в сутки. Широко используемый метод извлечения любого явления из спутниковых данных - усреднение этих данных на мезо- или планетарном масштабе. В нашем случае априори неизвестное горизонтальное распределение фазы двухсуточных фотохимических осцилляций делает такое усреднение бесполезным, эффективно подавляя (за счет усреднения осцилляций с диаметрально разными значениями фазы), а не усиливая интересующий нас сигнал. Поэтому для спутниковой регистрации этих осцилляций необходимо анализировать локальные данные, измеренные в разные моменты времени, но примерно в одной и той же географической точке с возможным горизонтальным смещением не более минимального значения масштаба фазовой синхронизации двухсуточных фотохимических осцилляций, т.е. ≤ 100 км. Таким образом, задачей данного раздела является проведение детального анализа фотохимии области мезопаузы в зависимости от высоты с целью определения наиболее простых и показательных индикаторов присутствия двухсуточных фотохимических осцилляций, которые учитывают вышеуказанные особенности данных ракетного и спутникового зондирования.

Для определения индикаторов мы используем ряды данных, рассчитанные в рамках одномерной модели МФХС с учетом вертикальной турбулентной диффузии (см. рисунок 1.1b), а также результаты расчета глобальной трехмерной химико-транспортной модели средней атмосферы, изначально разработанной Leibniz Institute of Atmospheric Physics [121–125]. Динамическая часть модели (трехмерные поля температуры и ветра) инкорпорированы в работе [126] из Канадской модели средней атмосферы (СМАМ) [127, 128]. Основные характеристики

модели: 354 высотных уровня (привязанных к давлению) в диапазоне высот 0-135 км, 32 точки по широте и 64 точки по долготе. Время интегрирования 90 с. Химический блок модели включает 19 реагирующих компонент, 49 химических реакций и 14 процессов фотодиссоциации (см. Таблицу 1.2).

Таблица 1.2 Лист реакций трехмерной химико-транспортной модели

$O(^1D)+O_2 \rightarrow O+O_2$	$OH+O_3 \rightarrow O_2+HO_2$	$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$
$O(^1D)+N_2 \rightarrow O+N_2$	$HO_2+O_3 \rightarrow OH+2O_2$	$N+OH \rightarrow NO+H$
$O(^1D)+O_3 \rightarrow O_2+2O$	$H+OH+N_2 \rightarrow H_2O+N_2$	$NO+HO_2 \rightarrow NO_2+OH$
$O(^1D)+O_3 \rightarrow 2O_2$	$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	$H+NO_2 \rightarrow OH+NO$
$O(^1D)+N_2O \rightarrow 2NO$	$OH+OH \rightarrow H_2O+O$	$NO_3+NO \rightarrow 2NO_2$
$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	$OH+OH+M \rightarrow H_2O_2+M$	$N+NO \rightarrow N_2+O$
$O(^1D)+H_2O \rightarrow 2OH$	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$
$O(^1D)+H_2 \rightarrow H+OH$	$H_2O_2+OH \rightarrow H_2O+HO_2$	$O_2+h\nu \rightarrow 2O$
$O(^1D)+CH_4 \rightarrow CH_3+OH$	$HO_2+HO_2 \rightarrow H_2O_2+O_2$	$O_2+h\nu \rightarrow O+O(^1D)$
$O(^1D)+CH_4 \rightarrow H_2+CH_2O$	$HO_2+HO_2+M \rightarrow H_2O_2+O_2+M$	$O_3+h\nu \rightarrow O_2+O$
$O+O+M \rightarrow O_2+M$	$CH_3+O \rightarrow CH_2O+H$	$O_3+h\nu \rightarrow O_2+O(^1D)$
$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$	$OH+CO \rightarrow H+CO_2$	$N_2+h\nu \rightarrow 2N$
$O+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	$CH_4+OH \rightarrow CH_3+H_2O$	$NO+h\nu \rightarrow N+O$
$H+HO_2 \rightarrow 2OH$	$CH_3+O_2+M \rightarrow CH_3O_2+M$	$NO_2+h\nu \rightarrow NO+O$
$H+HO_2 \rightarrow H_2O+O$	$O_3+N \rightarrow NO+O_2$	$N_2O+h\nu \rightarrow N_2+O(^1D)$
$H+HO_2 \rightarrow H_2+O_2$	$NO_3+O \rightarrow NO_2+O_2$	$N_2O+h\nu \rightarrow N+NO$
$OH+O \rightarrow H+O_2$	$O+NO+M \rightarrow NO_2+M$	$H_2O+h\nu \rightarrow H+OH$
$HO_2+O \rightarrow OH+O_2$	$NO_2+O \rightarrow NO+O_2$	$CH_4+h\nu \rightarrow CH_2+H_2$
$H_2O_2+O \rightarrow OH+HO_2$	$NO_2+O+M \rightarrow NO_3+M$	$H_2O_2+h\nu \rightarrow 2OH$
$H+O_2+M \rightarrow HO_2+M$	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	$NO_3+h\nu \rightarrow NO_2+O$
$H+O_3 \rightarrow OH+O_2$	$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$	$CO_2+h\nu \rightarrow CO+O$

Чтобы количественно оценивать эволюцию Н и О (особенно при анализе спутниковых данных), мы принимаем во внимание важную особенность мезосферной фотохимии, отмеченную в разделе 1.3. Напомним, что в большинство моментов локального времени Н, ОН и HO_2 образуют медленное семейство HO_x быстрых компонент, время жизни которых намного меньше времени жизни семейства, тогда как концентрации быстрых компонент близки к их равновесным значениям. Поэтому при анализе данных мы вычисляем химические времена

жизни HO_x (τ_{HO_x}) и O (τ_{O}). В частности, из уравнений (1.1-1.5) можно видеть, что ночные τ_{HO_x} и τ_{O} определяются следующими выражениями:

$$\tau_{\text{HO}_x} = \frac{\text{HO}_x}{\left| \frac{d\text{HO}_x}{dt} \right|} = \frac{\text{H} + \text{OH} + \text{HO}_2}{2 \cdot \text{HO}_2 \cdot ((k_2 + k_{18}) \cdot \text{H} + k_3 \cdot \text{OH}) + 2 \cdot \text{OH} \cdot (k_{15} \cdot \text{OH} + k_{17} \cdot \text{H} \cdot \text{M})}, \quad (1.41)$$

$$\tau_{\text{O}} = \frac{\text{O}}{\left| \frac{d\text{O}}{dt} \right|} = \frac{1}{(k_1 \cdot \text{M} + k_4) \cdot \text{OH} + k_5 \cdot \text{HO}_2 + k_9 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 + k_{10} \cdot \text{O}_3 + 2k_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{M}}, \quad (1.42)$$

где k_{1-18} - константы реакций, представленных в Таблице 1.1. Видно, что эти выражения зависят от локальных концентраций O , O_3 , H , OH и HO_2 . При анализе данных модели все эти значения берутся из рассчитанных наборов данных. При анализе спутниковых данных O_3 является непосредственно измеряемой переменной, а O и H восстанавливаются из этих данных. Единственный способ оценить концентрации OH и HO_2 - использовать их равновесные значения, используя следующую систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \text{OH}^{\text{eq}} = \frac{k_5 \cdot \text{O} \cdot \text{HO}_2^{\text{eq}} + k_{12} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{H} + 2k_{14} \cdot \text{H} \cdot \text{HO}_2^{\text{eq}}}{k_4 \cdot \text{O} + k_{13} \cdot \text{O}_3} \\ \text{HO}_2^{\text{eq}} = \frac{k_6 \cdot \text{H} \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 + k_{13} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{OH}^{\text{eq}}}{k_4 \cdot \text{O} + (k_2 + k_{14} + k_{18}) \cdot \text{H}} \end{cases}. \quad (1.43)$$

На рисунке 1.25 представлены примеры осцилляций концентраций H и O на трех высотах: 80 км, т.е. ниже области высот нелинейного отклика, 85 км (внутри) и 89 км (выше этой области), полученные из расчета одномерной модели. Как можно видеть, на высоте 80 км характерны «глубокие» осцилляции с периодом 1 сутки, когда H и O меняются каждую ночь в диапазоне нескольких порядков. Это вызвано чрезвычайно низкими ночными значениями τ_{HO_x} и τ_{O} , которые много меньше, чем продолжительность ночи (T_{night}), здесь $T_{\text{night}} = 12$ часов. На 89 км наблюдается диаметрально обратная ситуация, где происходят сравнительно слабые осцилляции H и O , поскольку ночные $\tau_{\text{HO}_x} \gg T_{\text{night}}$ и $\tau_{\text{O}} \geq T_{\text{night}}$. В области высот нелинейного отклика эволюция H демонстрирует смешанное поведение в зависимости от номера ночи. В течение первой ночи $\tau_{\text{HO}_x} > 0.8 \cdot T_{\text{night}}$, так что H изменяется незначительно (режим «высокого ночного H »), тогда как O уменьшается до одного порядка величины из-за того, что τ_{O} изменяется в диапазоне $[0.1 \cdot T_{\text{night}}, 0.5 \cdot T_{\text{night}}]$. В течение второй ночи можно видеть ускоряющееся падение H и O (режим «низкого ночного H »), поскольку τ_{HO_x} и τ_{O} становятся заметно меньше, чем $0.1 \cdot T_{\text{night}}$ в конце ночи. В последующие пары ночей режимы высокого и низкого H чередуются последовательно.

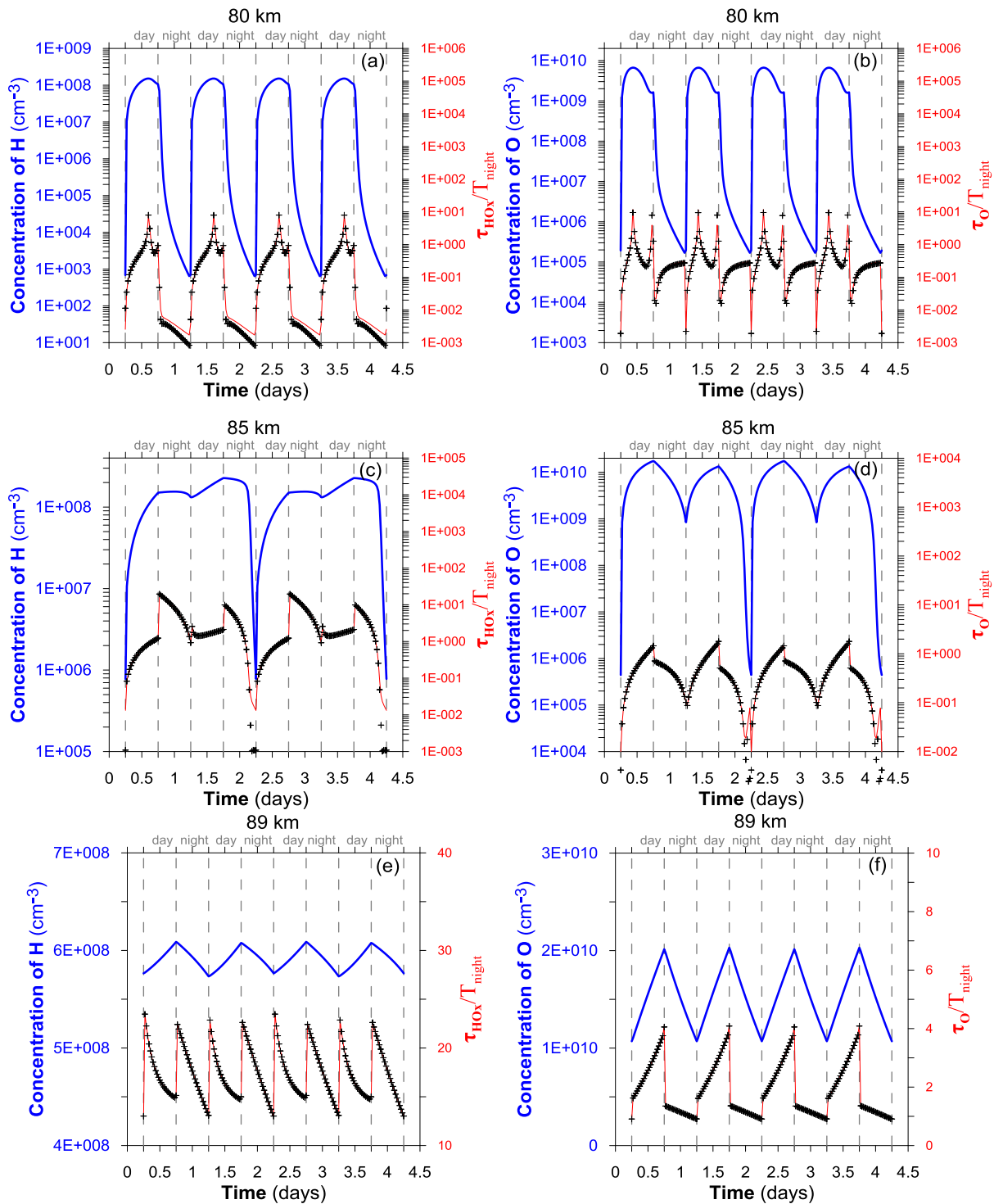


Рисунок 1.25 – Локальные осцилляции концентраций Н и О (синие линии) и времен эволюции HO_x и О (τ_{HO_x} и τ_{O} соответственно, красные линии) на разных высотах, полученные с использованием 1D модели. Черные кресты показывают приблизительные значения τ_{HO_x} и τ_{O} , полученные при равновесных значениях концентраций ОН и HO_2 .

Как было показано в работе [32], нелинейный отклик (и, соответственно, двухсуточные фотохимические осцилляции) порождается нетривиальной структурой фазового пространства системы в ночное время, когда в нем одновременно присутствуют две разные области с низкой

и высокой скоростью изменения переменных. Если на закате мезосферная система оказывается в области фазового пространства с низкой скоростью движений, то на протяжении этой ночи она эволюционирует в режиме «высокого ночного Н», и наоборот. Таким образом, можно сделать вывод, во-первых, что наиболее выраженной особенностью двухсуточных фотохимических осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между двумя возможными значениями концентрации Н в конце ночи, т.е. этот феномен следует искать в ночное время по профилям Н вблизи начала рассвета. Во-вторых, основными индикаторами этих осцилляций в конкретном профиле Н являются выполнение следующих условий в определенном высотном слое толщиной ≥ 1 км: значения концентрации Н должны быть больше $(0.5-1) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\text{HO}_x} > 0.8 \cdot T_{\text{night}}$ и $\tau_{\text{O}} \leq 0.3 \cdot T_{\text{night}}$ (режим «высокого ночного Н»). В-третьих, равновесные концентрации ОН и HO_2 позволяют корректно (с достаточной степенью точности, см. рисунок 1.25) определять необходимые значения τ_{HO_x} и τ_{O} . В-четвертых, найденный профиль Н в режиме «высокого ночного Н» желательно сопоставить с другим профилем Н (далее называемый «соседом»), полученным из данных, измеренных примерно в той же географической точке (с возможным горизонтальным смещением ≤ 100 км (см. выше), но ~ 24 часа до или ~ 24 часа после первого профиля. Если «сосед» демонстрирует режим «низкого ночного Н» ($\text{H} \ll 10^8 \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\text{HO}_x, \text{O}} < 0.1 \cdot T_{\text{night}}$) в указанном высотном слое толщиной ≥ 1 км так, что оба Н профиля вместе образуют структуру, подобную петле гистерезиса, как на рис. 1.1б, то это повысит надежность обнаружения двухсуточных фотохимических осцилляций в данной географической точке.

Проведен анализ двухсуточных фотохимических осцилляций, найденных в результатах расчетов 3D модели. В частности, на рисунке 1.26 показаны два примера этих осцилляций на разных широтах. Можно видеть, что временная эволюция заметно возмущается транспортными процессами. Тем не менее, результаты 3D моделирования в целом подтверждают сделанные выше выводы об основных особенностях двухсуточных фотохимических осцилляций, полезных для последующего обнаружения этого явления по спутниковым или ракетным данным.

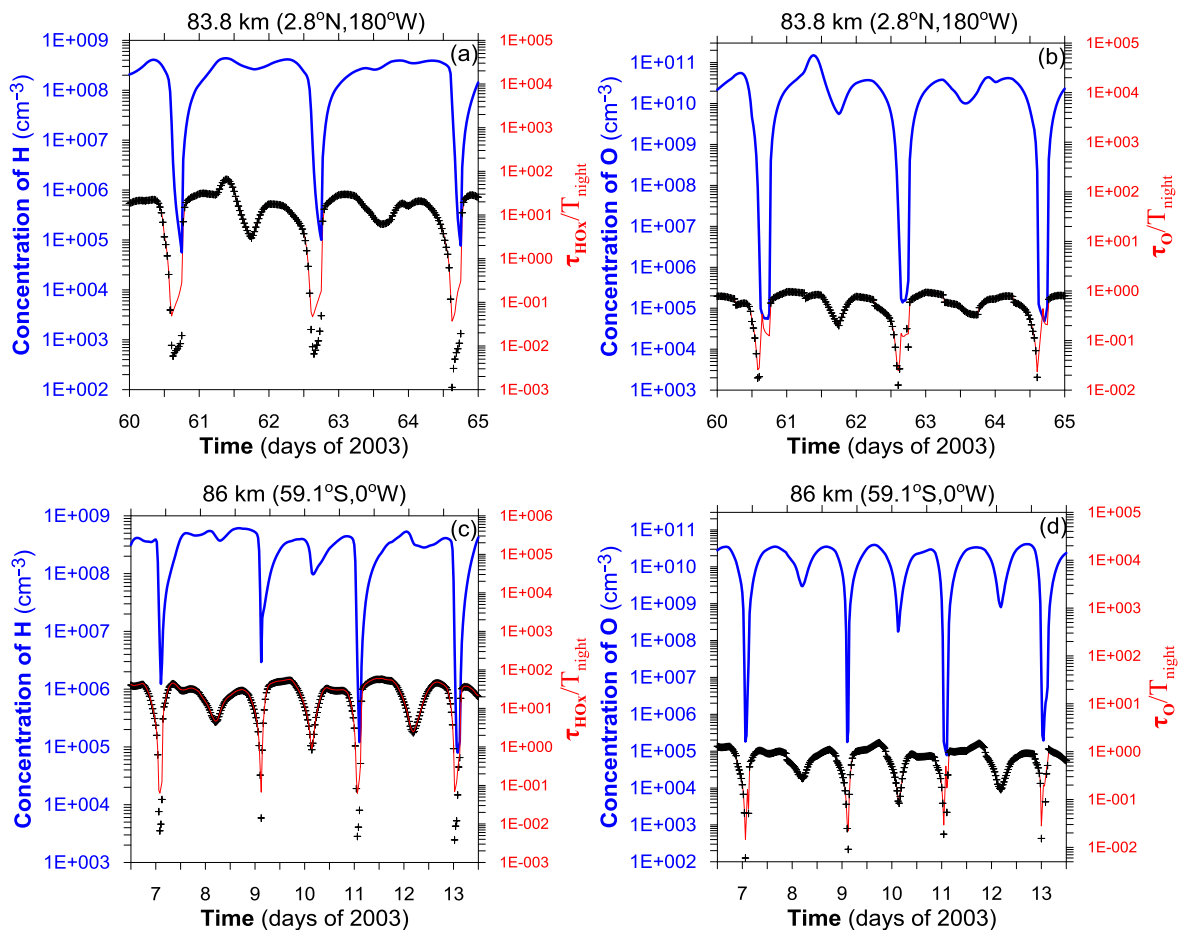


Рисунок 1.26 – Локальные осцилляции концентраций Н и О (синие линии) и времен эволюции HO_x и О (красные линии) на разных высотах, полученные с использованием 3D модели. Черные кресты показывают приблизительные значения τ_{HO_x} и τ_{O} , полученные при равновесных значениях концентраций ОН и HO_2 .

Таким образом, в данном разделе определены индикаторы присутствия двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимые для последующей регистрации этого феномена в данных ракетного и спутникового зондирования.

1.7 Выводы главы

На основании результатов, описанных в главе 1, можно сделать следующие выводы.

Двухсуточные фотохимические осцилляции в области мезопаузы возникают в результате неустойчивости вынужденных колебаний мезосферной фотохимии с периодом 1 суток, что описывается частным случаем уравнения Матье.

Реакционно-диффузионные волны в виде фазовых перепадов двухсуточных осцилляций обусловлены специфическим переносом «ветрового» типа, возникающим в амплитудных уравнениях гармонических колебаний концентраций О и Н с периодом 2 суток, вследствие зональной неоднородности фазы внешнего периодического воздействия с периодом 1 суток.

Величина скорости распространения волны пропорциональна коэффициенту диффузии и зональному градиенту фазы внешнего воздействия. Направление распространения волны определяется специфическими фазовыми соотношениями и зависит от внутренних параметров мезосферной фотохимии.

Наиболее выраженной особенностью двухсуточных фотохимических осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между двумя возможными значениями концентрации N в конце ночи. Кроме того, необходимыми условиями проявления этого феномена в одиночном профиле N вблизи начала рассвета являются определенные ограничения на времена жизни NO_x и O в эти моменты локального времени.

Материалы главы опубликованы в работах [1*-4*, 6*, 10*, 12*, 22*, 23*], см. список работ по теме диссертации.

Глава 2. Лабораторное моделирование физико-химических процессов внутри частиц полярных мезосферных облаков в результате воздействия солнечного ВУФ излучения

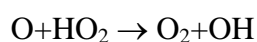
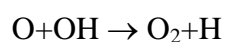
В разделе 2.1 представлены краткие сведения об основных свойствах полярных мезосферных облаков и их связи с газофазной фотохимией мезопаузы. На основании предшествующих исследований сформулирована задача о возможном дополнительном влиянии облаков на химию данной области атмосферы посредством процессов, инициируемых солнечным ВУФ излучением. Выполнен обзор результатов лабораторных исследований водяного льда, облучаемого фотонами и энергичными частицами, проведенных для различных астрофизических приложений. В разделе 2.2 описана лабораторная установка, моделирующая воздействие ультрафиолетового излучения на водяной лед, а также последовательность проведения экспериментов. В разделе 2.3 представлен применяемый озон – метод калибровки используемого источника Лайман- α фотонов, а также выявленные нетривиальные особенности спектров ИК поглощения озона, которые потребовали проведения анализа корректности применения этого метода для калибровки лабораторных источников излучения. В разделе 2.4 на основании результатов выполненных лабораторных экспериментов представлена оценка скорости фотодесорбции из тонких образцов водяного льда в зависимости от температуры. В разделе 2.5 на основании результатов выполненных лабораторных экспериментов определены характеристики фотопроизводства H_2O_2 внутри льда H_2O и $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ в зависимости от температуры. В разделе 2.6 полученные данные привлечены для оценки эффективности образования H_2O_2 в космическом льду в сравнение с облучением MeV-протонами, а также проведена оценка возможной концентрации молекул H_2O_2 , накапливающихся внутри частиц полярных мезосферных облаков под действием солнечного излучения.

2.1 Полярные мезосферные облака. Обзор лабораторных исследований физико-химических процессов в результате облучения водяного льда фотонами и энергичными частицами

Как уже было отмечено во Введении, полярные мезосферные облака (ПМО) являются самыми высотными облаками в атмосфере Земли. Они формируются в летнее время на высотах области мезопаузы (80-90 км) на средних и полярных широтах обоих полушарий при температурах воздуха 120-150К [5, 129, 130]. По данным различных наблюдений и моделирований функции распределения частиц ПМО по размерам их радиус варьируется в диапазоне 20-100 нм, концентрация - (20-1000) частиц/см³. При этом средний радиус ~50 нм с концентрацией ~100 частиц/см³ [131]. Характеристики ПМО (в частности, частота их появления

в зависимости от региона) оказались особенно чувствительны к влиянию всех типов атмосферного переноса (в том числе волнового), температуре, солнечной активности, антропогенному загрязнению атмосферы, вторжению энергичных частиц и другим атмосферным факторам. Поэтому данные облака считаются важными индикаторами глобальных климатических изменений и антропогенного влияния на атмосферу, в частности, регистрируемое увеличение частоты их появления интерпретируется как свидетельство увеличения содержания метана в атмосфере [6, 132, 133]. Несмотря на тот факт, что ПМО были открыты в конце 19-го века [7], многие процессы их формирования и пространственно-временной эволюции остаются до сих пор плохо изученными, поскольку они образуются и эволюционируют одинаково далеко как от наземных, так и от спутниковых инструментов зондирования атмосферы Земли. В частности, только совсем недавно в работе [8] на основе анализа ИК спектров облаков, измеренных в рамках спутниковой кампании HALOE (Halogen Occultation Experiment), было представлено первое прямое подтверждение давней идеи Альфреда Вегенера (1912), что частицы ПМО преимущественно состоят из льда и образуются в результате конденсации водяного пара. В последующей работе [134] детальный анализ ИК спектров, измеренных в рамках спутниковой кампании ACE-FTS (Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer), позволил определить, что частицы облаков представляют собой кристаллический водяной лед, их средний радиус ~ 60 нм, концентрация ~ 200 частиц/см³.

В первой главе уже было отмечено, что водяной пар является одной из наиболее важных химических компонент мезосферы – нижней термосферы. В частности, пространственное распределение H₂O управляет наиболее важными фотохимическими процессами (описываемыми в рамках мезосферной фотохимической системы, см. Таблицу 1.1) с участием ключевых химически активных малых примесей - нечетных соединений кислорода O_x (O, O(¹D), O₃) и водорода HO_x (H, OH, HO₂), за счет которых происходит основная трансформация энергии солнечного излучения в фотохимический нагрев воздуха МНТ. В частности, фотодиссоциация молекул H₂O ультрафиолетовым излучением с длиной волны 121.6 нм (Лайман-α линия) является основным источником семейства HO_x. Поэтому, чем выше концентрация H₂O, тем выше оказываются среднесуточные концентрации H, OH и HO₂. Однако, газофазные реакции с участием этих компонент обеспечивают основной сток семейства O_x, прежде всего, за счет реакций:



Поэтому при увеличении концентрации H₂O среднесуточные концентрации O(¹D), O₃ и O снижаются, и наоборот. Еще недавно было принято считать, что молекулы воды, покидающие

газовую фазу и образующие частицы ПМО, «выключаются» из процессов фотолиза, так что после формирования ПМО концентрация NO_x заметно уменьшается, а концентрации компонент семейства O_x соответственно возрастают. Однако, ракетные измерения концентрации O , проведенные в рамках нескольких международных кампаний по изучению ПМО, выявили непрогнозируемое истощение этой компоненты на высотах образования облаков [9]. Для объяснения обнаруженного эффекта было предположено [10], что причиной этого явления могут быть не учитываемые ранее процессы фотолиза молекул воды, содержащихся в частицах ПМО. Действительно, попадающие в частицы ПМО солнечные Лайман- α фотоны должны эффективно поглощаться молекулами водяного льда, поскольку средний радиус частиц (~ 50 нм) сопоставим с глубиной затухания (~ 45 нм, [97]) излучения с длиной волны 121.6 нм в такой среде. Более того, детальные расчеты [11] показали, что эффективность поглощения Лайман- α фотонов для сферических частиц льда с радиусом более 30 нм близка к единице. Таким образом, в соответствии с идеей [10] поглощенные фотоны диссоциируют молекулы H_2O , фотопродукты (H и OH) выходят в газовую фазу, где участвуют в газофазных реакциях разрушения O_x . В последующей работе эти авторы [11] провели численный анализ воздействия фотолиза льда на эволюцию распределения концентрации O в летней мезопаузе с учетом реалистичного распределения частиц льда по размерам. Было показано, что эффект незначителен в ночное время (из-за отсутствия облучения) и наиболее выражен в дневное время, когда концентрация O может уменьшаться (относительно невозмущенного уровня) в несколько раз в диапазоне высот присутствия облачных частиц. Однако, в этом модельном исследовании был рассмотрен верхний предел скорости фотодесорбции из частиц ПМО, согласно которому каждый фотон с длиной волны 121.6 нм, поглощаемый мезосферным льдом, приводит к немедленной инжекции пары H и OH в газовую фазу. Поэтому авторы [10, 11] справедливо указали на необходимость лабораторных измерений потоков фотопродуктов из твердой фазы в газовую (скорости фотодесорбции) в условиях, отвечающих реальной мезопаузе.

Хорошо известно, что поверхности большинства ледяных тел во внешней Солнечной системе и в межзвездном пространстве состоят в основном из воды. В результате многочисленных экспериментов, выполненных с помощью ИК телескопов наземного, атмосферного и космического базирования, было обнаружено, что водяной лед не только основная компонента ледяных мантий пылевых зерен холодных молекулярных облаков в межзвездных средах, но и основная составляющая поверхности малых объектов солнечной системы, таких как Пояс Койпера [135], комет [136], некоторых планетарных колец [137], ледяных спутников Юпитера и Сатурна, таких как Европа, Ганимед, Каллисто и Енцелад и др. Совершенно неожиданно водяной лед был обнаружен на поверхности кометы Фемида [138,

139]. Он покрывает существенную часть поверхности данной кометы, что поставило большой вопрос, в том числе с точки зрения физической химии: каким образом этот лед может сохраняться, несмотря на близость к Солнцу.

Во многих случаях космический лед подвергается воздействию облучения фотонами и энергичными частицами различной природы и с различными характеристиками. Наиболее эффективным методом исследования физико-химических процессов с участием льда является лабораторное моделирование в условиях высокого вакуума (до 10^{-7} мбар и ниже) с помощью специальных установок, собранных на базе рефрижератора-криостата, ИК спектрометра, масс-спектрометра и др. Подобные исследования проводились, в частности, в работах [12–25, 140–153]. Было обнаружено, что облучение запускает целый спектр физико-химических процессов в твердой фазе: (1) быстрая рекомбинация продуктов реакции диссоциации молекулы воды или покидание начальных позиций, в которых эти продукты были рождены, с последующей диффузией внутри льда с коэффициентами диффузии, сильно зависящими от химической формулы продукта, (2) протекание химических реакций и образование вторичных продуктов (H_2O , H_2 , NO_2 , NO_3 , H_2O_2 , O_2 , O_3), в том числе за счет реакций рекомбинации и ассоциации, (3) захват первичных/вторичных продуктов матрицей льда и их накопление, (4) выход продуктов в газовую фазу (десорбция). Характеристики этих процессов (например, скорости) существенно зависят от длины волны и интенсивности облучения, типа льда, его толщины, температуры, примесей и др. В частности, при температурах выше 50–70 К фактически только один фотопродукт (H_2O_2) может эффективно накапливаться во льду и сохраняется в нем вплоть до испарения ледяных образцов при 160–165К. Допирование водяного льда O_2 или CO_2 может существенно влиять на кинетику производства некоторых фотопродуктов или приводить к формированию новых (водород-кислород-углерод содержащих) химических веществ. Необходимо отметить, что конечные продукты, такие как H_2O_2 , O_2 , O_3 и др. в обеих фазах представляют значительный интерес для астрофизики, поскольку они являются окислителями и могут служить, например, источником химической энергии в качестве топлива для внеземной жизни [154].

Фотодесорбция водяного льда исследовалась в сравнительно небольшом числе работ. В работах [141, 142] измерена скорость фотодесорбции при облучении сравнительно толстых (500 нм) образцов водяного льда Лайман- α фотонами при $T = 35\text{--}100$ К с использованием микровесов на кварцевом резонаторе и масс-спектроскопии. Было зарегистрировано, что большинство фотопродуктов, покидающих твердую фазу, являлись молекулами воды. Несмотря на то, что квантовый выход Y_0 (количество молекул H_2O , выходящих в газовую фазу, на 1 падающий фотон) растет с возрастанием температуры (при высоких температурах характер этой зависимости близок к экспоненте), все измеренные значения Y_0 были существенно

меньше, чем 1 молекула/фотон. В частности, максимальное значение $Y_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ молекула/фотон (при $T = 100\text{K}$) примерно соответствует вероятности фотодесорбции из верхнего молекулярного слоя льда. В последующей работе [155] проведены масс-спектроскопические эксперименты образования молекул D_2 в результате облучения тонких (толщиной 4 и 12 нм) образцов льда D_2O в результате ВУФ-облучения (126 и 172 нм) при 12 К. Полученные данные свидетельствуют, что лишь небольшая часть от общего количества произведенного D_2 выходит в газовую фазу при такой низкой температуре. Также в этой работе определено сечение фотодеструкции D_2O , которое оказалось близким к результатам, полученным в [141, 142] для водяного льда. В работах [24, 147–153] проведены лабораторные исследования процессов в водяном льде при температурах 90-140К, облучаемом ультрафиолетом с длиной волны 157 и 193 нм. Зарегистрировано образование и выход в газовую фазу целого ряда фотопродуктов (H , OH , H_2 , $O(^3P)$, $O(^1D)$, H_2O_2). Однако, эти исследования не были направлены на измерение квантовых выходов фотодесорбции и поэтому не дают ответа на вопрос, поставленный в работах [10, 11].

Таким образом, первой задачей данной главы является оценка скорости фотодесорбции из тонких (20-100нм) ледяных образцов водяного льда в процессе их облучения Лайман- α фотонами в вакуумных условиях при температурах 120-150 К. Кроме того, из обзора литературы, посвященной моделированию облучения космического льда, следует, что при сравнительно высоких температурах области мезопаузы, тем не менее, возможно образование и накопление в частицах ПМО перекиси водорода H_2O_2 . В то же время существуют экспериментальные данные, которые свидетельствуют о возможности непрогнозируемого увеличения концентрации этой компоненты на высотах верхней мезосферы в условиях существования облаков. В работе [26] представлены результаты нескольких ракетных масс-спектрометрических измерений ионов $H_2O_2^+$ над Andoya (Northern Norway, $69^\circ N$), проведенных в разные времена года. Модельные оценки концентрации этих ионов, образующихся в результате реакции $H_2O_2 + O_2^+$, хорошо совпали с результатами измерений, выполненных для всех сезонов, кроме летнего. Авторы данной работы предположили, что наблюдаемое расхождение вызвано повышенной концентрацией H_2O_2 в летнее время. В последующих масс-спектрометрических измерениях [27] позитивно заряженные кластеры, содержащие H_2O_2 , были обнаружены в присутствии частиц ПМО. По результатам этих измерений авторы работы [27] сделали вывод, что для того, чтобы такие кластеры могли сформироваться, концентрация H_2O_2 должна быть значительно выше ожидаемого уровня.

Зарегистрированное в работе присутствие H_2O_2 на поверхности спутника Юпитера Европы [156] и последующая дискуссия по поводу существования или отсутствия H_2O_2 на Энцеладе, Ганимеде и Каллисто [157] стимулировали многочисленные лабораторные

исследования механизмов образования и измерения параметров производства этой компоненты в чистом H_2O льду и льду с различными добавками за счет облучения энергичными заряженными частицами [12–21]. В частности, полагается, что основной реакцией образования этой молекулы является реакция $\text{OH}+\text{OH}$, а разрушение происходит, главным образом, за счет ее реакции с OH или столкновения с энергичной частицей. Коэффициент диффузии молекулы H_2O_2 в водяном льде настолько мал, что ее концентрация остается практически неизменной спустя длительное время после прекращения облучения. Это наблюдается в широком диапазоне температур, так что эффективный выход молекул H_2O_2 в газовую фазу начинается только в процессе испарения льда (в лабораторной вакуумной камере - при температурах выше 160К). Кроме того, в указанных работах было показано, что по сравнению с чистым H_2O льдом присутствие небольшой фракции O_2 значительно увеличивает производство H_2O_2 , особенно заметна разница при сравнительно высоких температурах 80-120 К. В то же время, за исключением нескольких работ, исследованию производства H_2O_2 за счет облучения УФ фотонами было уделено значительно меньше внимания, поэтому многие детали этого процесса (в первую очередь, температурная зависимость производства H_2O_2 и влияние допирования льда молекулами O_2) фактически не изучены. В частности, в работах [22, 23] представлены результаты регистрации образования H_2O_2 в ИК спектрах чистого водяного льда, облученного при 10 К УФ водородными газоразрядными лампами. В работе [24] обнаружено присутствие H_2O_2 в чистом водяном льде после его облучения фотонами 157 нм при 90 К. В работе [25] измерена концентрация H_2O_2 в толстом (толщиной несколько микрон) пористом льду $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, облученном фотонами 193 нм при 40-78 К. Таким образом, второй целью данной главы является проведение лабораторных измерений производства H_2O_2 внутри льда H_2O и $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм в широком диапазоне температур 20-140К. Полученные данные привлечены, во-первых, для оценки возможной концентрации H_2O_2 внутри частиц ПМО под действием солнечного излучения. Во-вторых, проведена оценка эффективности образования H_2O_2 в космическом льду в сравнении с облучением MeV-протонами.

2.2. Описание лабораторной установки, моделирующей воздействие ультрафиолетовой радиации на водяной лед, последовательность проведения экспериментов

Лабораторное моделирование физико-химических процессов с участием частиц ПМО проводилось в лаборатории химии атмосферы Института Альфреда Вегенера (Alfred Wegener Institute, Bremerhaven, Germany) с помощью специальной установки, созданной на базе рефрижератора-криостата и ИК-Фурье спектрометра. Данная аппаратура включает в себя (см. рисунки 2.1-2.2) цилиндрическую вакуумную камеру объемом примерно 2000 см^3 , постоянно

откачиваемую с помощью системы турбомолекулярных насосов (Leybold-Heraeus), что позволяет создавать давление в камере до 10^{-8} миллибар.

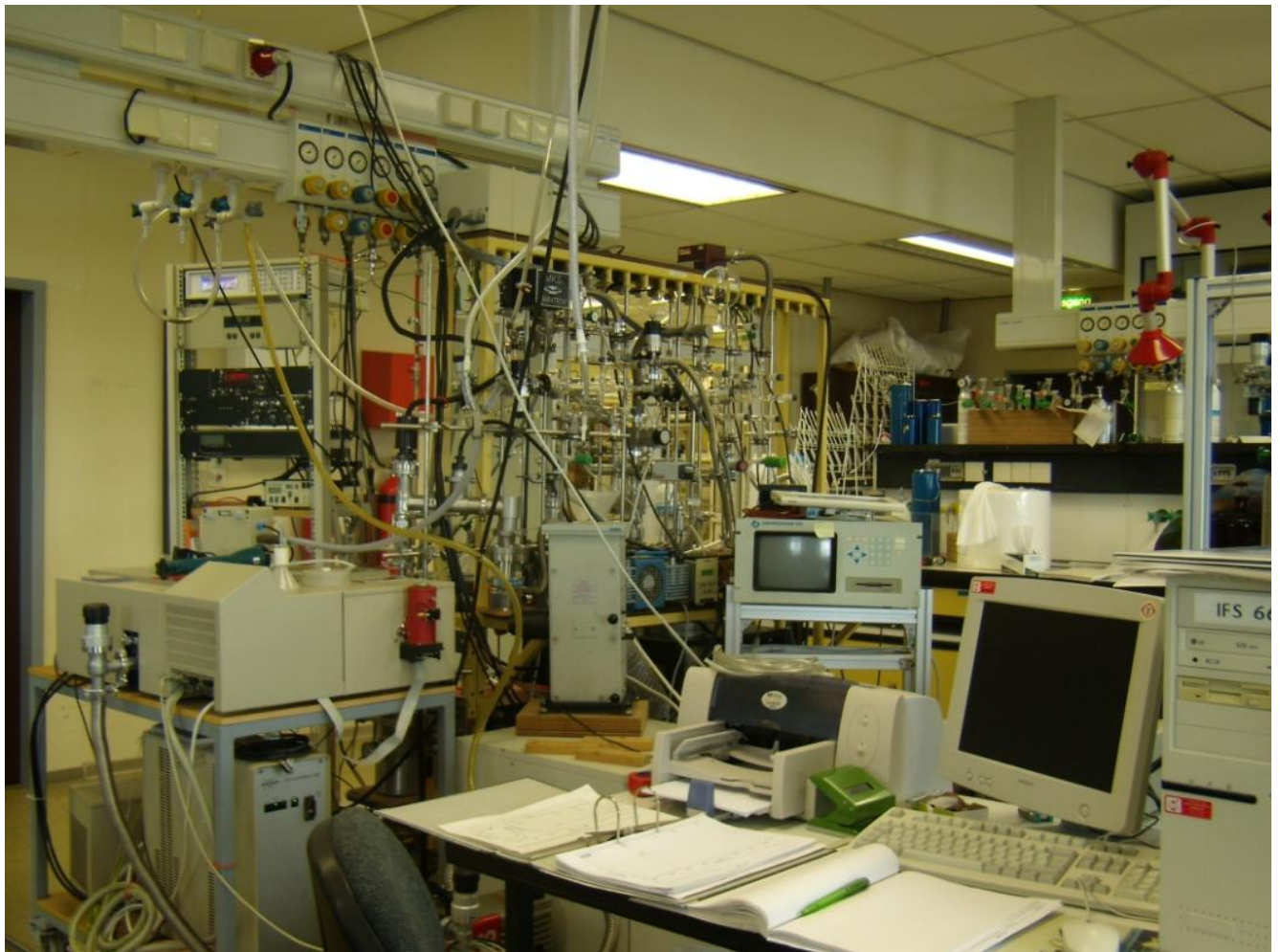


Рисунок 2.1 – Лаборатория химии атмосферы в Институте Альфреда Вегенера.

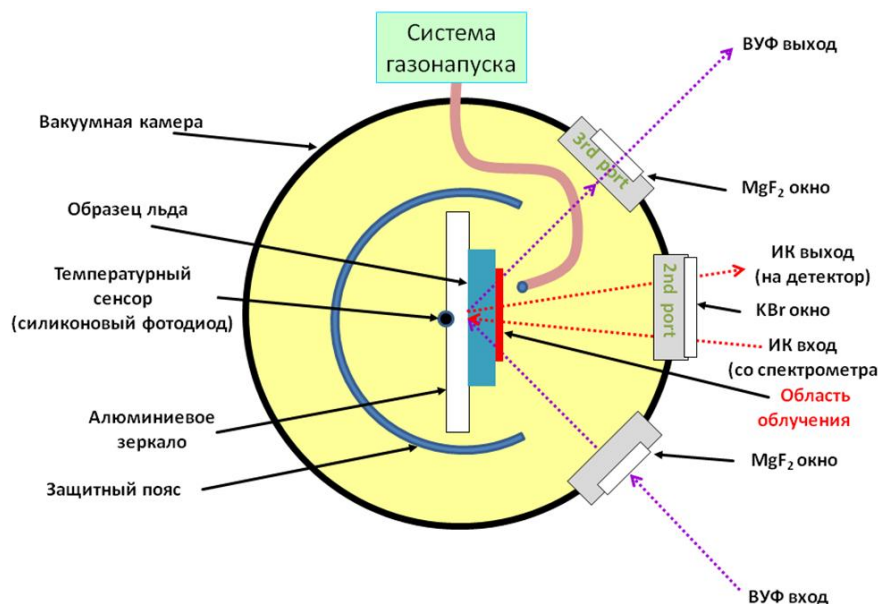


Рисунок 2.2 – Блок схема лабораторной установки, моделирующей воздействие ультрафиолетовой радиации на водяной лед.

Внутри камеры находится вертикальное зеркало (2.5 см на 4 см), чья температура поддерживается на постоянном уровне и может варьироваться в диапазоне 6-300 К посредством рефрижератора замкнутого цикла (Leybold ROK) с гелиевым заполнением и температурного контроллера (Lake Shore 340). Ледяные образцы создавались посредством их напыления с помощью системы газонапуска, предусматривающей предварительную подготовку смеси, чей газовый состав контролируется встроенными баротронами. Верхняя часть камеры содержит порт для квадрупольного масс-спектрометра. В боковой части камеры имеется три окна, одно из которых выполнено из KBr и является входом и выходом для ИК спектрометра (Furtier transform infrared spectrometer, Bruker, IFS 66v) с углом падения точно 90^0 к плоскости зеркала, а другое (с углом падения примерно 60^0 к плоскости зеркала) является входом для источника Лайман- α фотонов. Это окно специально выполнено из кристаллического MgF₂ толщиной 5 мм и по оценкам производителя пропускает примерно 60% потока квантов с длиной волны 121.6 нм. В качестве источника ультрафиолетовой радиации используется резонансная водородная газоразрядная лампа (Ophos Instruments), которая возбуждается микроволновым генератором (Ophos Instruments, MPG-4M) с частотой 2.45 ГГц (см. рисунок 2.3). Интенсивность излучения лампы определяется мощностью генератора, которая варьируется в диапазоне 0-120 Вт. ИК спектрометр расположен на двигающейся (в вертикальной плоскости) платформе, что позволяет совмещать области льда, которые подвергаются как инфракрасному сканированию, так и ультрафиолетовому облучению. Управление ИК измерениями осуществляется с PC посредством программы OPUS 6.5, которая позволяет задавать величину апертуры излучения сканирующего инфракрасного лазера в диапазоне от 1 до 10 мм, интересующий спектральный

интервал (от 6000 до 500 см^{-1}), спектральное разрешение, частоту усреднения сигнала и другие характеристики инфракрасной спектроскопии. ИК спектры записывались со спектральным разрешением 0.2-2 см^{-1} в режиме RAIRS, когда ИК-луч дважды проходит через образец.

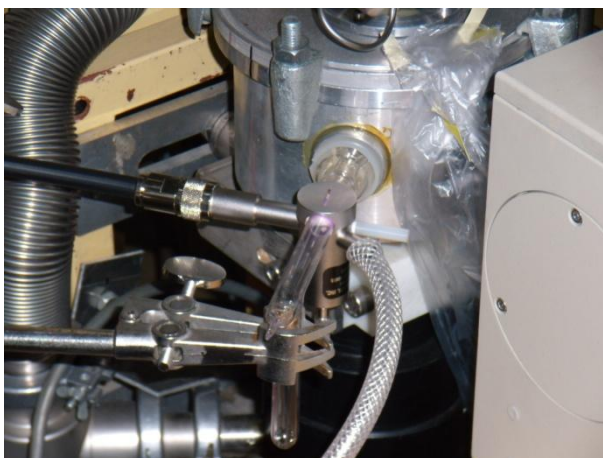


Рисунок 2.3 – Внешний вид вакуумной камеры с включенной водородной лампой, возбуждаемой микроволновым генератором посредством 6-см резонатора.

В большинстве случаев эксперимент с отдельным ледяным образцом проводился в 3 стадии. В начале первой стадии устанавливается фиксированная температура зеркала, после чего снимаются первые ИК спектры – спектры пустой камеры при различных спектральных разрешениях. В зависимости от решаемой задачи, спектры пустой камеры записывались при нескольких температурах. Далее производится приготовление газовой смеси с нужным нам химическим составом и пропорцией примесей и осуществляется напыление ледяного образца со скоростью, контролируемой посредством уменьшающегося давления смеси (по баротронам) и регулируемой клапаном тонкой настройки. В случае, например, водяного льда, требуемая толщина создаваемого образца достигается путем измерения промежуточных ИК спектров и рассчитывается на основании опубликованных данных о силе полосы (интегральной интенсивности поглощения 1 молекулой) ИК поглощения водяного льда в диапазоне 3600–3000 см^{-1} . После создания образца продолжается измерение ИК спектров с целью определения его возможных структурных и физических изменений, вызываемых внутренней перестройкой льда и неконтролируемым осаждением примесей со стенок вакуумной камеры. На второй стадии производится непрерывное облучение образца водородной лампой при фиксированной мощности генератора и в течение нескольких часов записываются новые ИК спектры с интервалом 1-30 мин. Сравнение этих спектров с начальными спектрами необлученного льда позволяет регистрировать изменение толщины образца в процессе облучения, а также образование и накопление новых веществ внутри льда. На третьей стадии эксперимента лампа выключается и регистрируется последующее изменение интенсивностей полос поглощения

льда и продуктов фотолиза с течением времени и в зависимости от температуры (вплоть до испарения образца при 160-165K). Приложение OPUS 6.5 позволяет производить комплексный анализ полученных ИК спектров льда: находить и выделять отдельные (в том числе очень слабые) полосы поглощения молекул воды, первичных и вторичных фотопродуктов, определять положение центров этих полос, их полуширин, интегрировать различными методами в интересующих нас пределах длин волн, отделять от базовой линии и т.д.

2.3 Калибровка источника ВУФ излучения

Известно, что интенсивность излучения водородной лампы Opthos Instruments существенно зависит от мощности генератора (0-120 Вт) и может варьироваться в диапазоне 10^{12} – 10^{15} фотонов/(см²·с) [145]. Поэтому в начале каждой серии экспериментов с водяным льдом проводилась абсолютная калибровка лампы с помощью так называемого «озон-метода», широко используемого для калибровки лабораторных источников УФ фотонов и энергичных частиц [12, 22, 23, 143, 145, 158]. Интенсивность излучения определялась путем измерения скорости конверсии $O_2 \rightarrow O_3$ в процессе облучения твердого образца чистого O_2 при 16 К. Для обеспечения того, что все фотоны, достигающие зеркала, поглощаются внутри образца, его толщина должна быть значительной (около 1–2 мкм). Образование озона в зависимости от времени фотолиза фиксировалось с помощью ИК спектрометра в полосе поглощения этой компоненты в области ~ 1040 см⁻¹. Таким образом, для определения интенсивности ВУФ излучения на зеркале при фиксированной выходной мощности генератора проводилась серия последовательных измерений полосы поглощения озона после различных доз облучения (см. рисунок 2.4). В результате абсолютная величина интенсивности излучения лампы находится по формуле:

$$I_{\alpha} = \frac{dS_{O_3}}{dt} \frac{1}{Y_{O_2-O_3} \cdot A_{O_3}}, \quad (2.1)$$

где $S_{O_3}(t)$ – интеграл полосы поглощения озона в области 1040 см⁻¹ (интенсивность полосы) в зависимости от времени облучения, ее производная $\frac{dS_{O_3}}{dt}$ находится на линейном участке функции $S_{O_3}(t)$ (см. рисунок 2.5), $Y_{O_2-O_3}$ – квантовый выход образования O_3 из O_2 , A_{O_3} – сила линии поглощения одной молекулы озона вблизи 1040 см⁻¹. Величина произведения $Y_{O_2-O_3} \cdot A_{O_3} = 8.4 \cdot 10^{-18}$ см/фотон берется из работы [12].

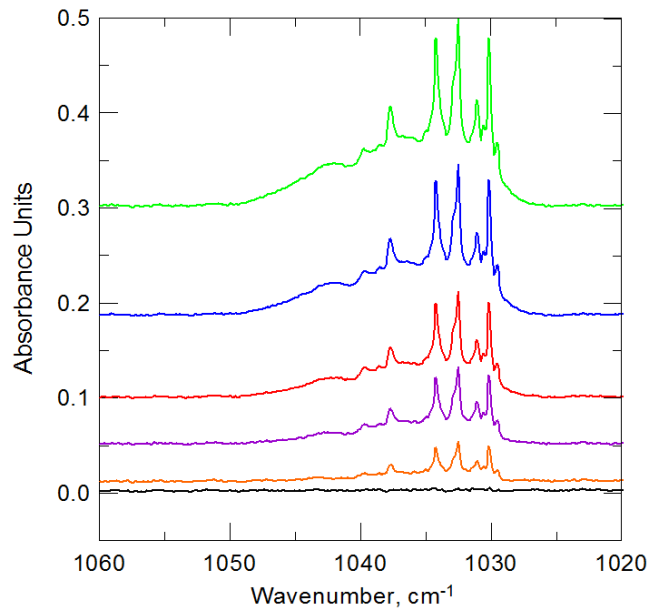


Рисунок 2.4 – Спектры ИК поглощения льда молекулярного кислорода при 16 К до облучения (черная кривая) и после 1 мин (оранжевая), 6 мин (фиолетовая), 16 мин (красная), 26 мин (синяя) и 79 мин (зеленая) облучения резонансной водородной лампой при 30 Вт мощности микроволнового генератора, демонстрирующие рост полосы поглощения озона в диапазоне $1040 - 1030 \text{ cm}^{-1}$.

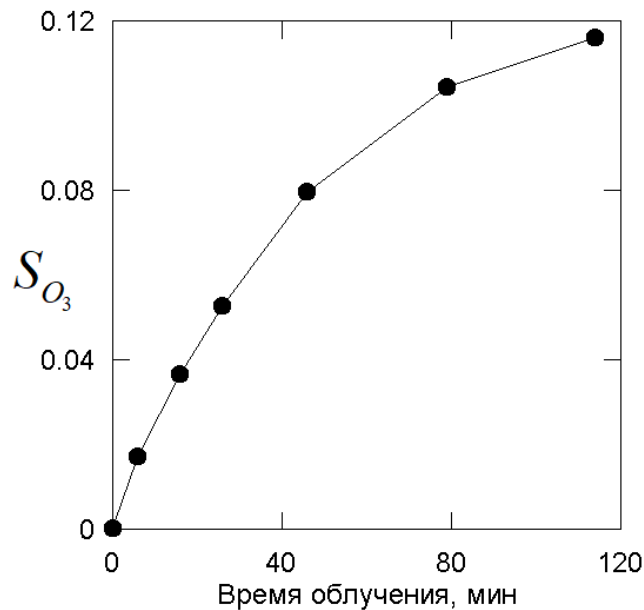


Рисунок 2.5 – Эволюция интенсивности полосы поглощения озона в области 1040 cm^{-1} в зависимости от времени облучения водородной лампой при 30 Вт мощности микроволнового генератора.

В результате проведенных экспериментов было получено, что в зависимости от выходной мощности генератора (4-120 Вт) интенсивность потока Лайман- α фотонов варьируется в диапазоне $5 \cdot 10^{12} - 10^{15}$ фотонов/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). Стабильность излучения лампы при

фиксированной мощности проверялась с помощью фотодиода SXUV300 (International Radiation Detectors), размещенного внутри вакуумной камеры непосредственно перед зеркалом.

Отметим, что во всех экспериментах по калибровке лампы наблюдаемая полоса поглощения озона около 1040 cm^{-1} имеет сложную тонкую структуру (мультиплет) с большим количеством максимумов (см. рисунок 2.4). В частности, можно видеть 8 ярко выраженных максимумов ($1042, 1039.8, 1037.7, 1034.3, 1032.6, 1031.1, 1030.2, 1029.6\text{ cm}^{-1}$) и 5 сравнительно слабых. Только один из этих максимумов (1037.7 cm^{-1}) можно ассоциировать с поглощением мономера озона. При этом положения всех 13 максимумов и их соотношение амплитуд не зависели от мощности генератора и продолжительности облучения. Подобная структура ранее наблюдалась в работе [159], где после облучения льда O_2 при 11К УФ лампой с длиной волны $>245\text{ nm}$ было зарегистрировано возникновение мультиплета вблизи 1040 cm^{-1} (см. рисунок 2.6, левая панель), ассоциированное авторами с возникновением комплекса $\text{O}\cdots\text{O}_3$.

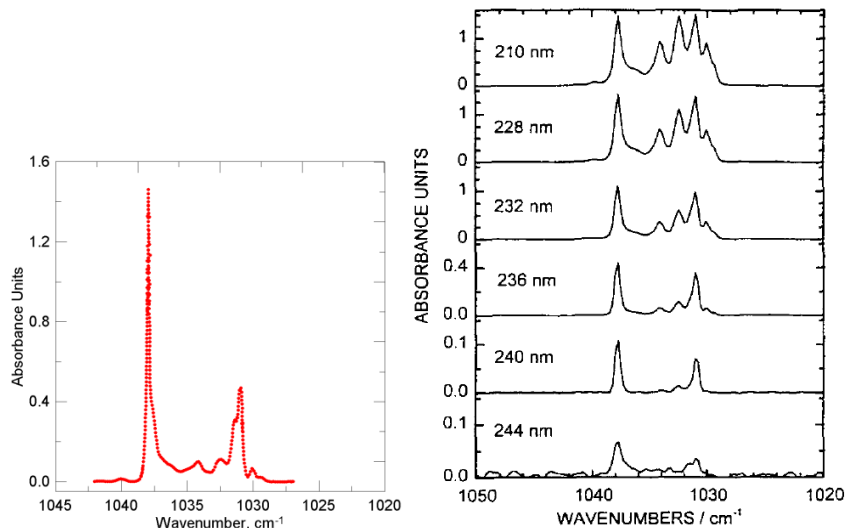


Рисунок 2.6 – Левая панель: ИК спектр льда O_2 при 11К после облучения УФ лампой с длиной волны $>245\text{ nm}$ [159]. Правая панель: ИК спектры льда O_2 при 15К после облучения лазером с длиной волны, варьируемой в диапазоне 210–250 нм [160].

В последующей работе [160] молекулярный кислород при 15К облучался лазером с длиной волны, варьируемой в диапазоне 210–250 нм, и было показано, что уменьшение длины волны приводит к постепенному усложнению мультиплета (см. рисунок 2.6, правая панель), что также было интерпретировано авторами этой работы возникновением комплекса $\text{O}\cdots\text{O}_3$. При этом, из рисунка 2.7 можно видеть, что положение локальных максимумов поглощения озона, найденные в работах [159, 160], неплохо соотносятся друг с другом и со спектром, полученным в наших экспериментах при облучении кислорода ВУФ фотонами с длиной волны 121.6 нм.

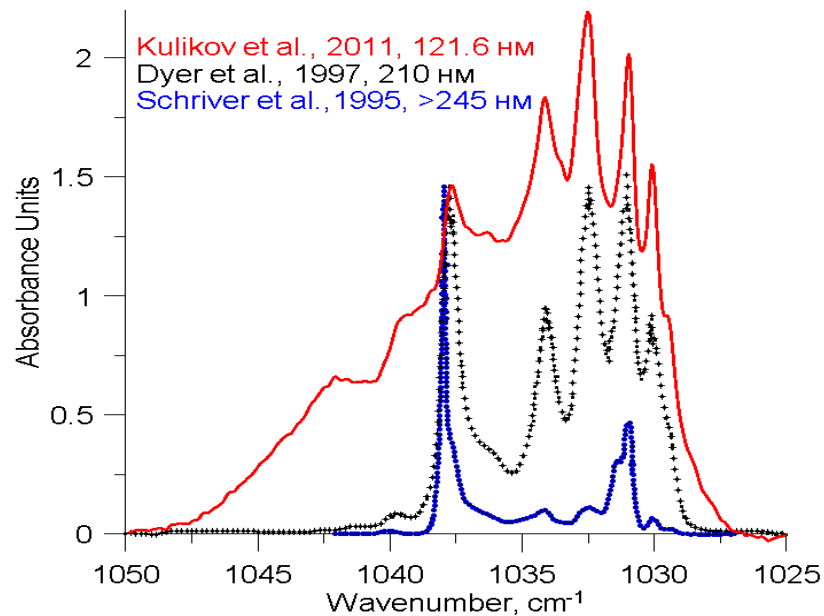


Рисунок 2.7 – ИК спектры льда O_2 после облучения различными источниками УФ фотонов, приведенные к одной интенсивности на частоте мономера озона (1037.7 cm^{-1}).

Отметим, что в вышеуказанных работах [12, 22, 23, 143, 145, 158], где озон-метод применялся для калибровки источников УФ излучения и энергичных частиц, такая особенность полосы поглощения озона почему-то не указывалась. В то же время очевидно, что возможность возникновения такого комплекса означает, что часть атомов O, образованных в результате фотолиза O_2 , не вступает в реакцию образования молекул озона, что приводит к существенной неопределенности величины квантового выхода $Y_{O_2-O_3}$, при этом $Y_{O_2-O_3}$ должен существенно зависеть от длины волны излучения. Другими словами, должна существовать значительная неопределенность применения озон-метода для калибровки источников фотонов и энергичных заряженных частиц.

В связи с указанной проблемой мы провели, во-первых, дополнительные лабораторные исследования и выяснили, как меняются структурные особенности мультиплета, если варьировать температуру образца после прекращения облучения. Изначально обсуждаемая полоса поглощения озона создавалась в результате длительного (3 часа) облучения льда O_2 при температуре 16К. Прежде всего, были проведены эксперименты, когда температура ледяных образцов последовательно увеличивалась с 16 до 45К с шагом 1К. Сложная структура полосы поглощения озона сохраняется при всех температурах (см. рисунки 2.8-2.9).

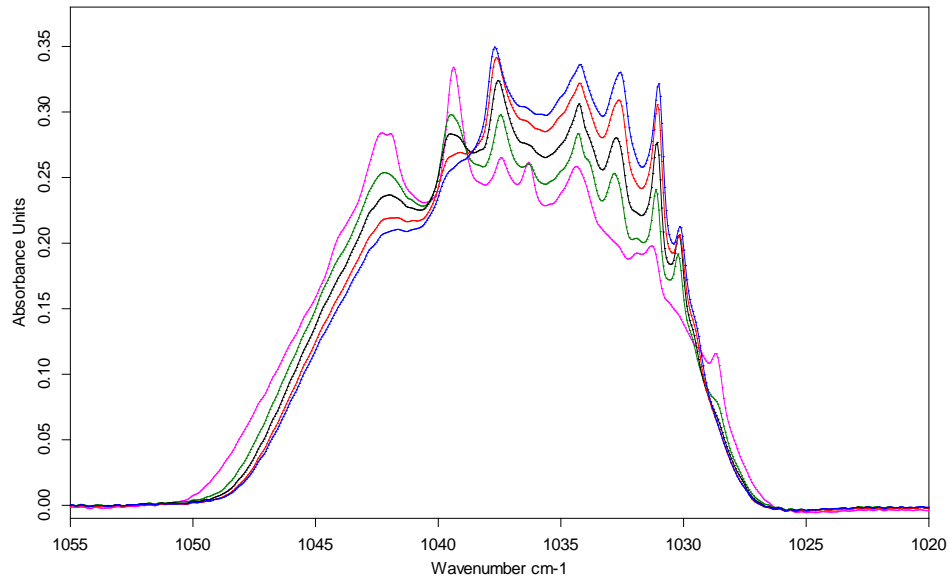


Рисунок 2.8 – Эволюция ИК спектра льда O_2 , облученного УФ лампой с длиной 121.6 нм при 16К (синяя линия), в результате последующего увеличения температуры до 18К (красная линия), 20К (черная линия), 22К (зеленая линия), 25К (розовая линия).

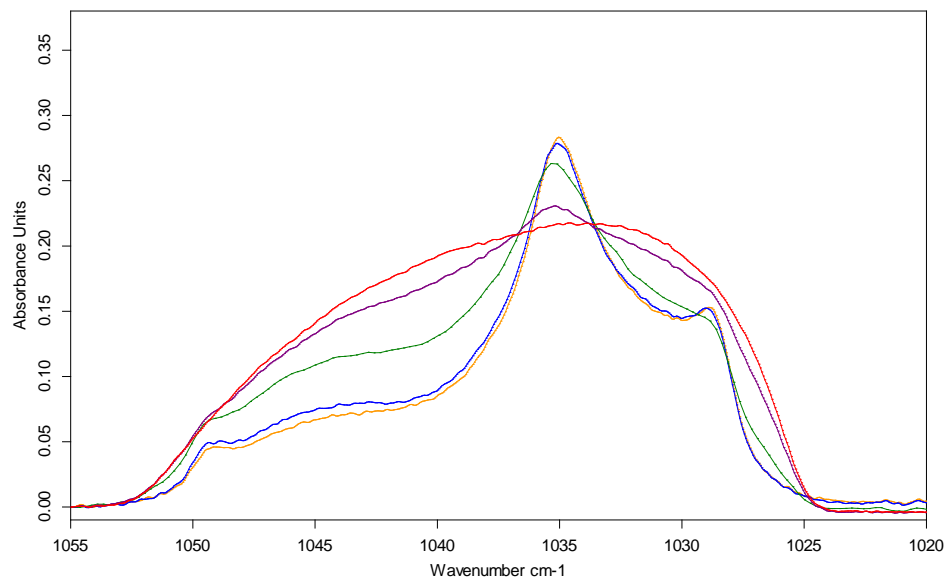


Рисунок 2.9 – Эволюция ИК спектра льда O_2 , облученного УФ лампой с длиной 121.6 нм при 16К, в результате последующего увеличения температуры до 40К (красная линия), 41К (бордовая линия), 42К (зеленая линия), 43К (синяя линия), 44К (оранжевая линия).

При этом в диапазоне температур 16-30К левая часть спектра поглощения озона ($1050-1038.75 \text{ см}^{-1}$) монотонно возрастает с увеличением температуры, а правая часть ($1038.75-1025 \text{ см}^{-1}$) соответственно уменьшается. Можно видеть, что имеет место так называемая изобестическая точка около 1038.75 см^{-1} , где локальное поглощение практически не меняется с ростом температуры. При этом, несмотря на существенные структурные изменения в указанном

диапазоне температур, интенсивность всей полосы поглощения (S_{O_3}) претерпевает сравнительно слабые изменения и максимальное отличие S_{O_3} от среднего значения не превышает 2-3% (см. рисунок 2.10).

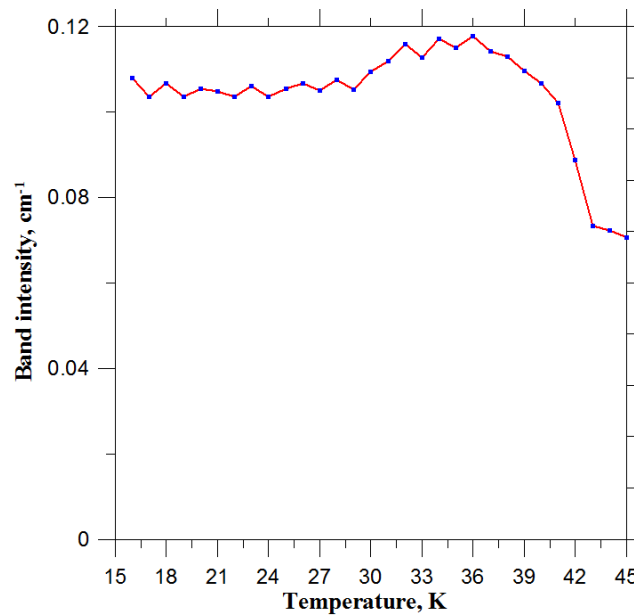


Рисунок 2.10 – Эволюция интенсивности полосы поглощения озона S_{O_3} в результате последовательного увеличения температуры с 16 до 45 К с шагом 1К.

Также были проведены эксперименты, когда температура спектра последовательно уменьшалась с 16 до 6К. Оказалось, что в отличие от предыдущего случая понижение температуры не приводит к заметным качественным и количественным изменениям спектра поглощения озона. Тем не менее, было зафиксировано, что линии, лежащие в левой части спектра в диапазоне частот $1050-1038.75 \text{ cm}^{-1}$, претерпевают небольшой (примерно $0.2-0.3 \text{ cm}^{-1}$) сдвиг влево, тогда как линии, лежащие в правой части спектра, сдвигаются немного вправо. Другими словами, при понижении температуры вся полоса поглощения озона немного уширяется. Указанные сдвиги имеют обратимый характер, т.е. возвращение температуры к величине 16К приводит к обратным сдвигам обеих частей спектра поглощения озона и вся полоса возвращается к своему исходному состоянию. Наличие ярко выраженной изобестической точки в температурном диапазоне 6-30К свидетельствует о том, что исследуемая нами полоса поглощения формируется поглощением двух компонент с очень близкими свойствами поглощения в ИК диапазоне. В свою очередь, слабая изменчивость интенсивности S_{O_3} при таких существенных вариациях температуры говорит нам о том, что колонная плотность молекул озона (как единственного поглотителя ИК излучения) практически не меняется. Заметим, что если чисто гипотетически предположить присутствие заметного количества в нашем образце $O \cdots O_3$, то при таких вариациях температуры вероятен разрыв

связи в этих комплексах и протекание реакций $O+O_2 \rightarrow O_3$ и $O+O_3 \rightarrow 2O_2$. Это неизбежно должно приводить к соответствующим изменениям интенсивности S_{O_3} , чего мы не наблюдаем. Таким образом, наши лабораторные исследования показывают, что образование комплекса $O \cdots O_3$ при УФ облучении льда O_2 маловероятно.

Кроме того, в нашей работе [161] проведены квантово-химические расчеты структуры, энергии и колебательных частот аллотропов кислорода $O_{n \leq 6}$. Обнаружено, что димер $O_3 \cdots O_3$ и комплекс $O_3 \cdots O_2$ являются стабильными образованиями, сдвиги их колебательных частот от мономера озона (1037.7 см^{-1}) лежат в наблюдаемой нами полосе поглощения, при этом интенсивности поглощения крайне незначительно (не более 1-2%) отличаются от интенсивности соответствующего числа мономеров озона. В свою очередь, комплексы $O \cdots O_2$ и $O \cdots O_3$ оказались нестабильными или слабосвязанными (сравнительно малая энергия связи) соответственно. На основании полученных результатов был сделан вывод, что мультиплетная структура ИК поглощения озона около 1040 см^{-1} , показанная на рисунке 2.4, по всей видимости, связана с димером $O_3 \cdots O_3$ и комплексами $O_3 \cdots (O_2)_n$, а не с комплексами O с O_3 и O_2 . Таким образом, представленный в данном разделе анализ доказывает обоснованность применения озон – метода для калибровки лабораторных источников фотонов, в том числе проведенных нами измерений интенсивности излучения водородной лампы в зависимости от выходной мощности генератора.

2.4 Оценка скорости фотодесорбции из тонких образцов водяного льда

Применяемая методика измерений абсолютной скорости фотодесорбции была основана на использовании основных свойств ИК спектров водяного льда с учетом некоторых особенностей эволюции ледяных образцов в вакуумной камере нашей установки.

Во-первых, известно, что колонная плотность (N_{H_2O}), т.е. полное число молекул воды на 1 см^2 плоскости сравнительно тонкого (толщиной 20-100 нм) образца водяного льда линейным образом связана с интенсивностью (S_{H_2O}) полосы воды вблизи 3275 см^{-1} (см. рисунок 2.11). Сила этой полосы известна [140], $A_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ см/молекула}$. Поэтому, производя последовательные измерения этой полосы для конкретного образца, можно контролировать величину $N_{H_2O} = S_{H_2O}/A_{H_2O}$ и толщину образца $h_{H_2O} = N_{H_2O}/\rho_{H_2O}$, где $\rho_{H_2O} = 0.93 \text{ г/см}^3$ – плотность льда. Так, например, $S_{H_2O} = 31 \text{ см}^{-1}$ соответствует $N_{H_2O} = 1.55 \cdot 10^{17}$ молекул/ см^2 и $h_{H_2O} \sim 50 \text{ нм}$. Отметим, что такой подход к определению N_{H_2O} и h_{H_2O} является общепринятым [14, 21, 140].

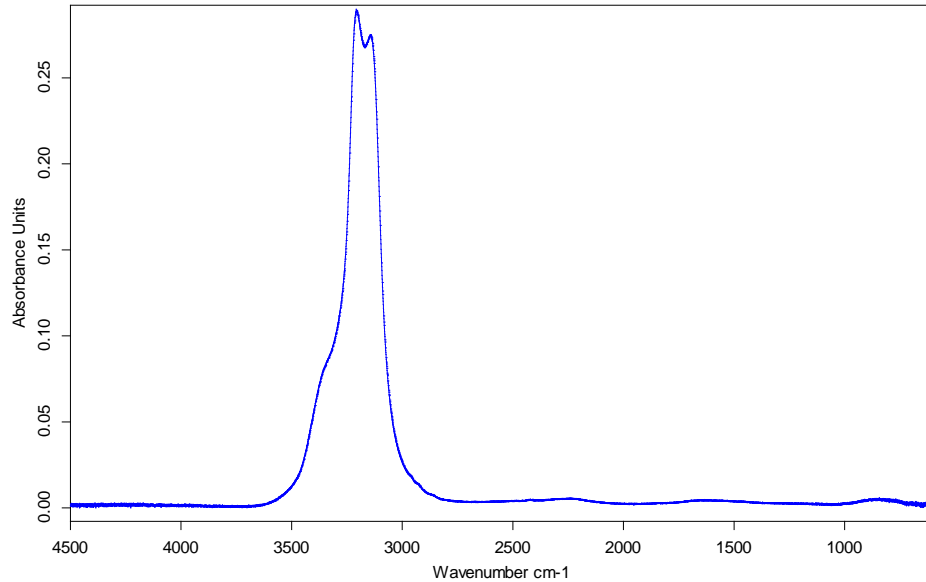


Рисунок 2.11 – Типичный ИК спектр тонкого водяного льда при температурах 120-150 К.

Во-вторых, в процессе существования ледяного образца при высоких температурах (120-150К) с внутренних стенок камеры происходит дополнительное осаждение воды на зеркало, что приводит к соответствующему монотонному увеличению величин S_{H_2O} , N_{H_2O} и h_{H_2O} . В-третьих, как следует из результатов вышеуказанных лабораторных исследований облучения водяного льда, проведенных для астрофизических приложений, большинство первичных и вторичных фотопродуктов (за исключением H_2O и H_2O_2) должны быть очень мобильны при температурах 120-150К. В частности, величина коэффициента диффузии атомарного водорода D_H при таких температурах варьируется в диапазоне $\sim 10^{-12}$ - 10^{-11} м²/с [162]. Нетрудно оценить, что диффузионное время выхода H в газовую фазу из образца толщиной $h_{H_2O}=100$ нм составляет $h_{H_2O}^2 \cdot D_H^{-1} \sim 10^{-3}$ - 10^{-2} с.

Таким образом, принимая во внимание, что образование перекиси водорода – сравнительно медленный процесс, можно заключить, во-первых, что восстановление молекул H_2O (прежде всего, за счет рекомбинации $H+OH$) является основным процессом, лимитирующим скорость фотодесорбции из образцов водяного льда. Во-вторых, безвозвратное разрушение молекул воды в облучаемом льду должно приводить к пропорциональному уменьшению S_{H_2O} и N_{H_2O} , так что скорость уменьшения колонной плотности за счет

воздействия ультрафиолета $\frac{dN_{H_2O}^{ir}}{dt}$ с хорошей точностью соответствует скорости

фотодесорбции из водяного льда. В частности, в предельной ситуации, рассмотренной в работах [10, 11] (т.е. при $Y_0 = 1$ молекула/фотон), поглощение ледяным образцом определенного количества Лайман- α фотонов за некоторое время облучения должно приводить

к потере практически такого же числа молекул воды и проявляться в соответствующем изменении N_{H_2O} .

В соответствии с вышеперечисленными особенностями каждый эксперимент с конкретным образцом льда при фиксированной температуре (из диапазона 120-150К) проводился в две стадии. На первой стадии исследовалась эволюция образца без облучения: в течение продолжительного времени (порядка двух часов и более) посредством измерений ИК спектров определялась скорость роста колонной плотности за счет дополнительного осаждения

воды $\frac{dN_{H_2O}^{nir}}{dt}$. Во всех проведенных экспериментах измеренная $\frac{dN_{H_2O}^{nir}}{dt} \leq 2.5 \cdot 10^{13}$ молекул·см⁻²·с⁻¹.

На второй стадии включалась ультрафиолетовая лампа и так же в течении длительного времени проводилось последовательное ИК сканирование образца. Во всех проведенных экспериментах интенсивность излучения лампы $I_\alpha \sim 10^{14}$ фотонов·см⁻²·с⁻¹. Можно видеть, что при максимально возможном значении скорости фотодесорбции ($Y_0 = 1$ молекула/фотон)

скорость уменьшения колонной плотности за счет воздействия ультрафиолета $\frac{dN_{H_2O}^{ir}}{dt}$ должна

быть около 10^{14} молекул·см⁻²·с⁻¹, так что время жизни образцов водяного льда толщиной ≤ 100 нм должно составлять не более 50-60 мин. Априори мы ожидали зарегистрировать, по крайней

мере, скачок производной $\frac{dN_{H_2O}}{dt}$ вблизи момента включения ультрафиолетовой лампы,

поскольку $\frac{dN_{H_2O}^{nir}}{dt} \ll 10^{14}$ молекул·см⁻²·с⁻¹.

Однако, проведенные эксперименты демонстрируют незначительность процесса фотодесорбции при температурах 120-150К. Полученные временные зависимости облучения $N_{H_2O}(time)$ оказались монотонными функциями без ярко выраженных изломов близи старта облучения. Это, в частности, можно видеть на рисунке 2.12, где представлены зависимости $N_{H_2O}(time)$ при двух значениях температуры. Это означает, что скорость фотодесорбции из водяного льда оказалась значительно меньше значений, предположенных в работах [10, 11], т.е.

$Y_0 \ll 1$ молекула/фотон. В данных случаях скорость дополнительного осаждения воды

$\frac{dN_{H_2O}^{nir}}{dt}$ составляла $\sim 2.3 \cdot 10^{13}$ молекул·см⁻²·с⁻¹ при $T=130K$ и $\sim 1.3 \cdot 10^{13}$ молекул·см⁻²·с⁻¹ при

$T=150K$. Отсутствие ярко выраженного излома представленных временных зависимостей вблизи момента включения ультрафиолетовой лампы позволяет оценить величины скорости

фотодесорбции на основании соотношения $Y_0 \ll \frac{dN_{H_2O}}{dt} / I_\alpha$. Отсюда следует, что $Y_0 \ll 0.23$

молекула/фотон при температуре 130К и $Y_0 \ll 0.13$ молекула/фотон при температуре 150К. Кроме того, на рисунке 2.12 представлены асимптотические тренды колонной плотности, соответствующие различным теоретическим значениям Y_0 . Сравнивая эти тренды с экспериментальным поведением колонной плотности, можно сделать вывод, что реальные значения Y_0 существенно меньше 0.05–0.1 молекула/фотон в обоих случаях.

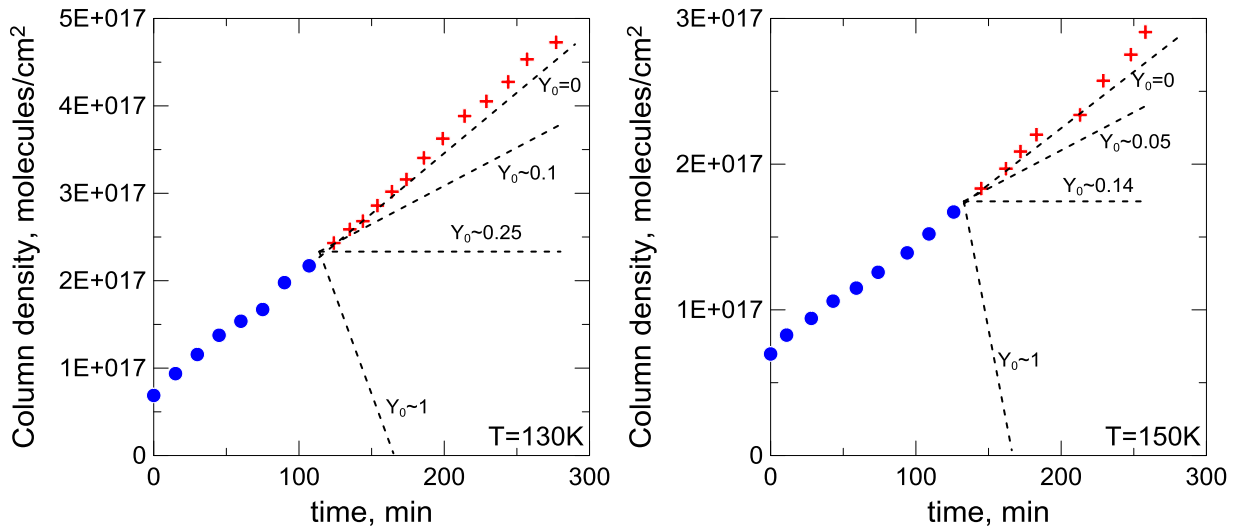


Рисунок 2.12 – Временная эволюция колонной плотности при разных температурах до облучения (синие точки) и после включения ВУФ лампы (красные кресты). Пунктирными черными линиями показаны асимптотические тренды колонной плотности, соответствующие различным теоретическим значениям Y_0 .

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что восстановление молекул H_2O практически полностью подавляет фотодесорбцию из тонкого образца водяного льда при температурах 120-150 К. Известно, что сечение поглощения (σ_α^{ice}) Лайман- α фотонов во льду составляет $\sim 8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [141] и слабо зависит от температуры. Поэтому характерное время фотодиссоциации конкретной молекулы воды (и, следовательно, образования продуктов Н и ОН в этой точке) при интенсивности ВУФ облучения $I_\alpha \sim 10^{14} \text{ фотонов} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ можно оценить как $\tau \geq (\sigma_\alpha^{ice} I_\alpha)^{-1} \sim 10^3 \text{ с}$. Отметим, что это время на 5-6 порядков больше, чем диффузионное время выхода Н в газовую фазу из образца толщиной $h_{H_2O} = 100 \text{ нм}$. Следовательно, для объяснения полученных результатов мы можем заключить, что рекомбинация Н + ОН следует сразу после фотодиссоциации H_2O , так что фотопродукты не успевают покинуть своих начальных позиций, в которых они были рождены.

Отметим, что в реальных условиях мезопаузы интенсивность Лайман- α излучения составляет приблизительно $(2-6) \cdot 10^{11} \text{ фотонов} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в зависимости от высоты и солнечной активности, что более чем на два порядка ниже, чем интенсивность нашей водородной лампы.

На основании полученных в данном разделе результатов можно сделать вывод, что фотодесорбция из частиц ПМО является несущественным процессом для фотохимии области мезопаузы. Почти все продукты реакции фотодиссоциации воды остаются в твердой фазе и основная химическая реакция между ними - это рекомбинация $H + OH \rightarrow H_2O$, которая, очевидно, протекает очень быстро.

Таким образом, в данном разделе выполнена оценка скорости фотодесорбции из частиц ПМО.

2.5 Образование H_2O_2 внутри льда H_2O и $H_2O:O_2$, облучаемого Лайман- α фотонами

В данном разделе представлены результаты комплексных измерений производства H_2O_2 внутри тонких (толщиной ~ 50 нм) образцов льда H_2O и $H_2O:O_2$ ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм при температурах 20-140 К. Для получения этих результатов предварительно была заметно модернизирована экспериментальная установка, в частности, были изготовлены и установлены новые криостат и вакуумная камера, что позволило существенно улучшить качество вакуума и избавиться от дополнительного осаждения воды на ледяные образцы со стенок камеры. Для создания образцов мы использовали кислород (Air Liquide 5.5) с чистотой выше 99,9995% и трижды дистиллированную воду с удельным сопротивлением лучше 10^7 Ом·см, дополнительно дегазированную множественными циклами замораживания/оттаивания в вакуумных условиях. Образование H_2O_2 в зависимости от времени фотолиза регистрировалось с помощью ИК спектрометра: в каждом разностном спектре (спектр после облучения минус спектр до облучения) искалась особенность вблизи $2850-2860$ cm^{-1} , что соответствует центру полосы поглощения H_2O_2 . Для улучшения отношения сигнал/шум мы использовали сравнительно низкое спектральное разрешение 2 cm^{-1} и заметное количество циклов сканирования (2000). Далее, полоса поглощения H_2O_2 выделялась путем вычитания базовой линии из спектра, как описано, например, в работе [21]. Величина колонной плотности H_2O_2 определялась как $N_{H_2O_2} = S_{H_2O_2} / A_{H_2O_2}$, где $S_{H_2O_2}$ - интенсивность полосы $2850-2860$ cm^{-1} , $A_{H_2O_2}$ - сила этой полосы.

Результаты 1-часового облучения тонких образцов льда Лайман- α фотонами при интенсивности потока фотонов $I_\alpha = 5 \cdot 10^{14}$ фотонов· cm^{-2} · s^{-1} представлены на рисунке 2.13. Можно видеть, что в случае чистого льда (рисунок 2.13а), H_2O_2 образуется при температурах облучения $T_{ir} \leq 60$ К, а повышение температуры от 20 до 60 К приводит к монотонному уменьшению интенсивности полосы H_2O_2 . Отметим, что при таких температурах пик этой полосы лежит на ~ 2860 cm^{-1} . Более интересные результаты были получены в экспериментах с тонкими образцами водяного льда, допированными O_2 (см. рисунок 2.13b). Во-первых, в данном случае H_2O_2 образуется во всем исследованном диапазоне температур 20-140 К. Во-

вторых, температурная зависимость $S_{H_2O_2}$ немонотонна и достигает своего максимума ($\sim 0,38 \pm 0,057$) cm^{-1} при температуре облучения ~ 100 К (см. рисунок 2.13с).

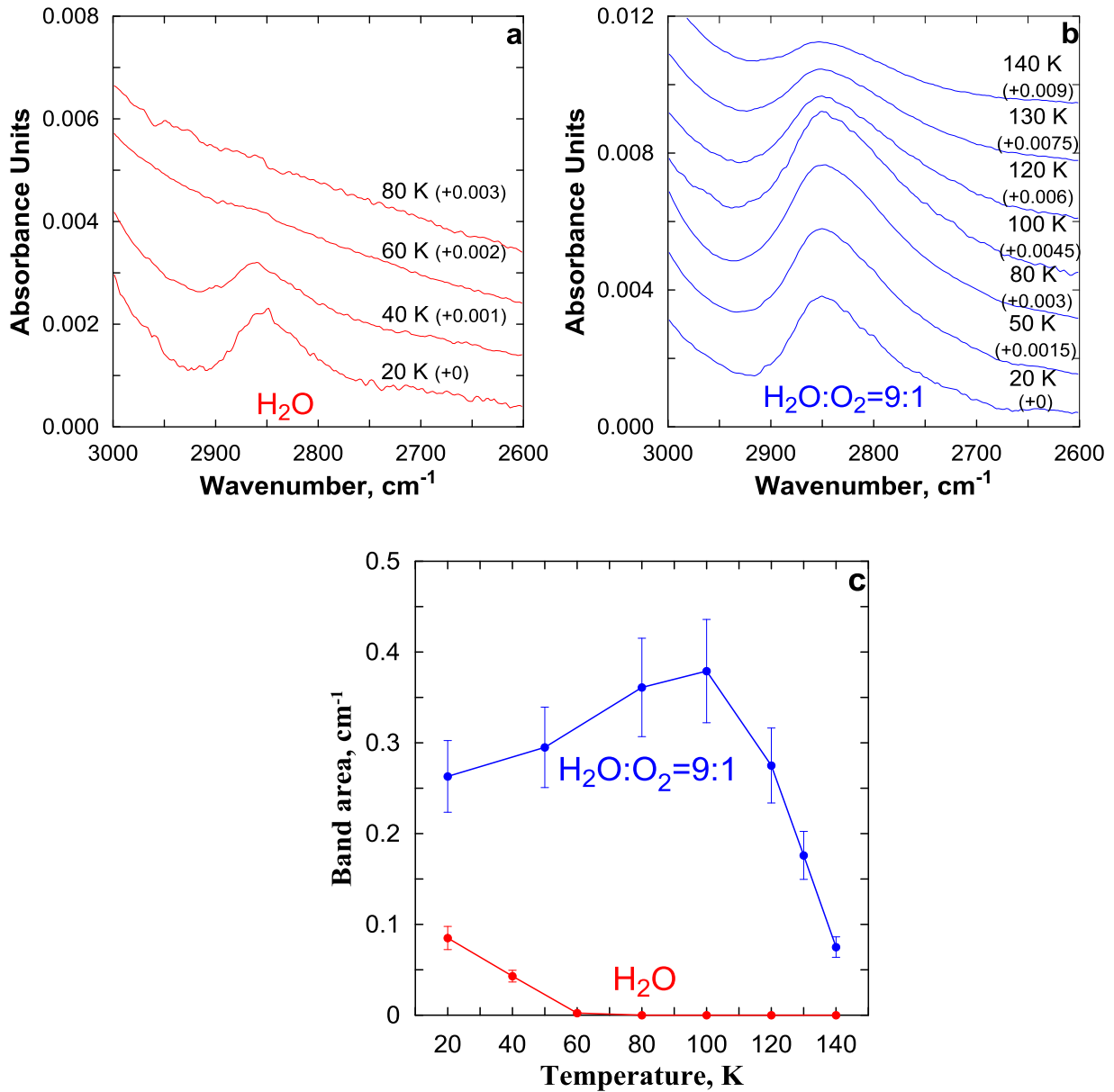


Рисунок 2.13 – (a-b) Разностные спектры чистого льда H_2O и льда $H_2O:O_2=9:1$ после 60 мин облучения ($I_\alpha = 5 \cdot 10^{14}$ фотонов $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$) при разных температурах, показывающие температурную зависимость полосы поглощения H_2O_2 около 2850-2860 cm^{-1} . Спектры выше 20 К сдвинуты по вертикали на величину, указанную в скобках, чтобы облегчить отображение всей серии. (c) Температурные зависимости интенсивности полосы 2850-2860 cm^{-1} , рассчитанные по спектрам, показанным на панелях (a-b).

В-третьих, типичные значения $S_{H_2O_2}$ при 20-60 К существенно выше максимума этой характеристики, зарегистрированного в экспериментах с чистым водяным льдом при 20 К ($\sim 0,085 \pm 0,013$) cm^{-1} . В-четвертых, положение пика полосы H_2O_2 находится на ~ 2850 cm^{-1} при

температурах 20-100 К и смещается до 2852-2854 см^{-1} при температурах 120-140 К. Также отметим, что в обоих случаях не возникает новых особенностей на 1039, 1142 и 1259 см^{-1} (см. рисунок 2.14), которые можно было бы отнести к возникновению O_3 , NO_2 и NO_3 соответственно, как это наблюдалось в работах [19, 20] после облучения льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ энергичными протонами.

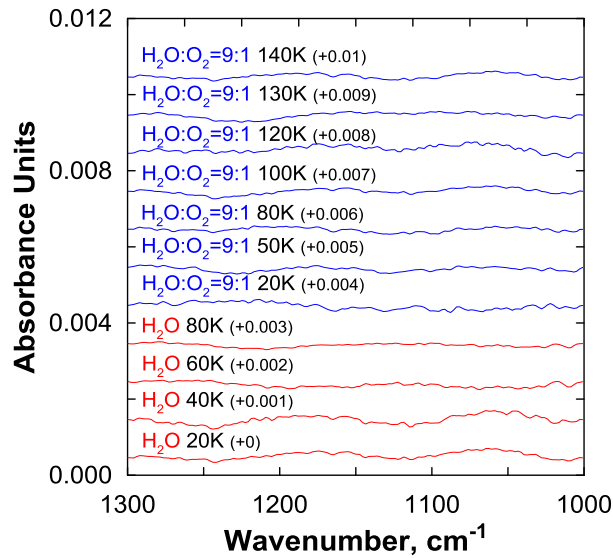


Рисунок 2.14 – Разностные спектры чистого льда H_2O и льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=9:1$ после 60 мин облучения ($I_\alpha = 5 \cdot 10^{14}$ фотонов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) при разных температурах, показывающие отсутствие новых особенностей на 1039, 1142 и 1259 см^{-1} , которые можно было бы отнести к возникновению O_3 , NO_2 и NO_3 соответственно.

На рисунке 2.15 показаны примеры эволюции $S_{\text{H}_2\text{O}_2}$ в зависимости от времени облучения (или, другим словами, дозы облучения) обоих типов льда при $I_\alpha = 5 \cdot 10^{14}$ фотонов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и разных температурах.

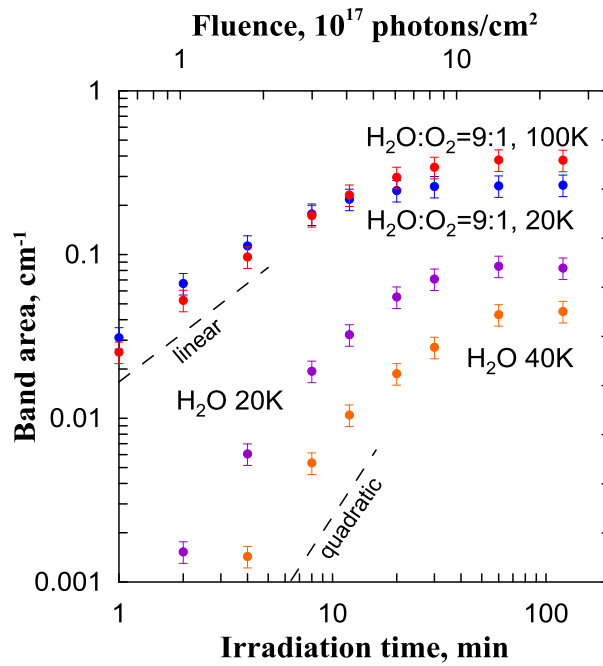


Рисунок 2.15 – Примеры эволюции $S_{H_2O_2}$ в зависимости от времени/дозы облучения обоих типов льда при $I_\alpha = 5 \cdot 10^{14}$ фотонов·см⁻²·с⁻¹ и разных температурах (точки с барами). Пунктирными линиями показаны линейная и квадратичная аппроксимирующие функции.

Прежде всего, отметим, что с качественной точки зрения вид представленных зависимостей согласуется с временными эволюциями H_2O_2 , полученными в предшествующих лабораторных исследованиях образования этой компоненты в водяном льду, облучаемом энергичными частицами [13, 19, 21] или фотонами [22]. В частности, каждую временную эволюцию $S_{H_2O_2}$ можно условно разделить на две части: стадию роста, когда $S_{H_2O_2}$ монотонно увеличивается, и стадию насыщения. В обоих случаях (льда H_2O и льда $H_2O:O_2$) $S_{H_2O_2}$ насыщается после ~ 1 часа облучения. В случае чистого льда H_2O стадия роста длится ~ 20 -30 мин и может быть описана квадратичной функцией времени/дозы облучения, что свидетельствует о том, что образование H_2O_2 является реакцией второго порядка. Это соответствует результатам облучения чистого льда H_2O Лайман- α фотонами при 10 К, представленным в работе [22]. В случае льда $H_2O:O_2$ стадия роста длится ~ 10 мин и может быть описана линейной функцией времени/дозы облучения. Такой характер поведения $S_{H_2O_2}$ на стадии роста был обнаружен и при других интенсивностях I_α . Это означает, что образование H_2O_2 в случае льда $H_2O:O_2$ является реакцией (псевдо) первого порядка. Таким образом, скорость производства H_2O_2 пропорциональна I_α , и можно определить фотохимический квантовый выход $\gamma_{H_2O_2}$ (количество молекул H_2O_2 , генерируемых на один Лайман- α фотон, поглощенный льдом) как функцию от T_{ir} , следуя, например, работам [20, 21]. Для этого мы провели специальные эксперименты со льдом $H_2O:O_2$ при сравнительно небольшой величине $I_\alpha = 3 \cdot 10^{13}$ фотонов·см⁻²·с⁻¹, при которой стадия роста

продолжалась более 100 мин. На рисунке 2.16а показаны примеры зависимостей $S_{H_2O_2}$ от времени/дозы облучения при различных T_{ir} с соответствующими линейными аппроксимациями, величины наклонов которых представлены на рисунке 2.16б.

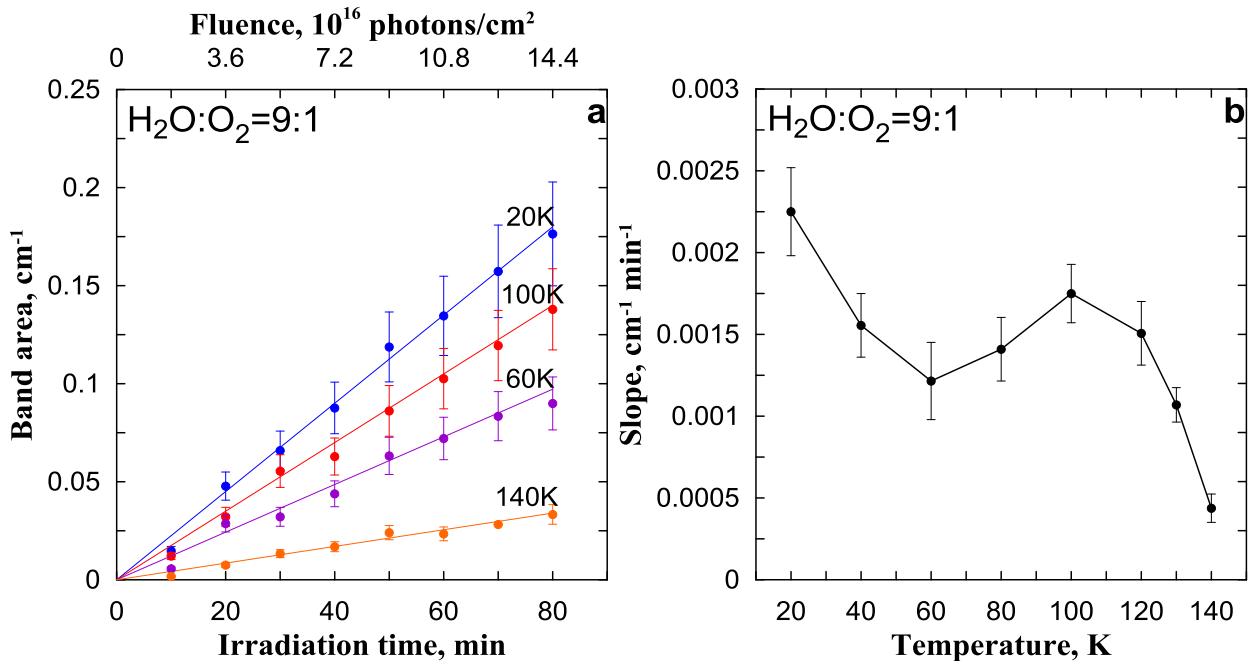


Рисунок 2.16 – (а) Примеры эволюции $S_{H_2O_2}$ в зависимости от времени/дозы облучения льда $H_2O:O_2$ при $I_\alpha = 3 \cdot 10^{13}$ фотонов $\cdot cm^{-2} \cdot c^{-1}$ и разных температурах (точки с барами). Сплошными линиями показана линейная аппроксимация. (б) Наклон аппроксимирующей функции, показанной на рисунке 2.16а, в зависимости от температуры облучения.

При оценке колонной плотности H_2O_2 и квантового выхода реакции образования этой компоненты по результатам, представленным на рисунках 2.13-2.16, было принято во внимание, что на данный момент существует неопределенность в величине силы полосы 2850-2860 cm^{-1} . Во всех известных исследованиях образования H_2O_2 в результате облучения льда с различным химическим составом [14, 18, 21, 157, 163–167] использовались значения $A_{H_2O_2}$ из двух источников [13, 17]. В работе [13] измерено $A_{H_2O_2} = 2.7 \cdot 10^{-17}$ см/молекула, и это значение используется в широком диапазоне температур. В работе [17] обнаружено, что $A_{H_2O_2} = 5.7 \cdot 10^{-17}$ см/молекула при 20 К, $5.2 \cdot 10^{-17}$ см/молекула при 80 К и $A_{H_2O_2} = 4.9 \cdot 10^{-17}$ см/молекула при 110 К. В данной работе для оценки колонной плотности H_2O_2 и квантового выхода мы применили оба набора значений $A_{H_2O_2}$ (см. рисунок 2.17). В частности, данные из работы [17] были интерполированы в температурные области 20-80 К и 80-110 К и экстраполированы в температурную область 110-140 К.

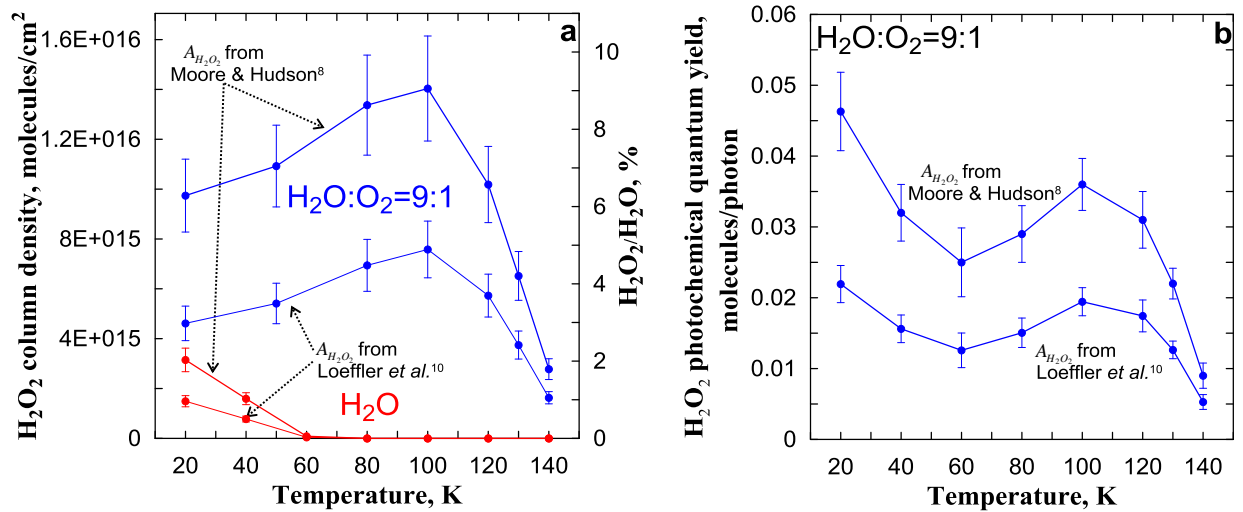


Рисунок 2.17 – (а) Колонная плотность H₂O₂ ($N_{H_2O_2}$) и относительная концентрация (H₂O₂/H₂O) в чистом льду H₂O и во льду H₂O:O₂ как функции температуры облучения, соответствующие рисунку 2.13с. (б) Фотохимический квантовый выход H₂O₂ в зависимости от температуры облучения, соответствующий рисунку 2.16б.

На рисунке 2.17а можно видеть, что в случае чистого льда H₂O максимум относительной концентрации H₂O₂/H₂O при 20 К составляет ~2% при $A_{H_2O_2}$ из работы [13] и ~1% при $A_{H_2O_2}$ из работы [17]. В случае льда H₂O:O₂ максимум H₂O₂/H₂O при 100 К составляет ~9% при $A_{H_2O_2}$ из работы [13] и ~4.5% при $A_{H_2O_2}$ из работы [17]. При этом, максимум $\gamma_{H_2O_2}$ достигается при 20 К (см. рисунок 2.17б). Отметим, что при температурах существования ПМО (120-140 К) $\gamma_{H_2O_2}$ изменяется в пределах ~ (0.009-0.031) молекула/фотон при $A_{H_2O_2}$ из работы [13] и ~(0.0053-0.0175) молекула/фотон при $A_{H_2O_2}$ из работы [17].

Возможный механизм образования H₂O₂ при ВУФ облучении чистого льда H₂O обсуждался в работе [22], а также в работе [17] при сравнении со случаем образования H₂O₂ в результате облучения такого же льда энергичными ионами. Был сделан вывод, что новое вещество образуется в результате реакции OH + OH → H₂O₂. Квадратичный характер зависимости $S_{H_2O_2}$ от дозы ВУФ облучения на стадии роста (см. рисунок 2.15) указывает на реакцию второго порядка. Это означает, что для появления одной молекулы H₂O₂ необходимо два фотона, производящих две молекулы OH близи друг друга из-за существенно низкой подвижности этой компоненты в водяном льду ниже 80 К [168, 169]. Насыщение $S_{H_2O_2}$ после ~ 1 часа облучения соответствует фотохимическому равновесию, когда производство H₂O₂ уравнивается фотохимическим стоком за счет реакций H₂O₂ + hν → 2OH и H₂O₂ + OH → H₂O + HO₂.

В случае льда H₂O:O₂ линейный характер зависимости $S_{H_2O_2}$ от дозы ВУФ облучения на стадии роста (см. рисунок 2.15) показывает нам, что механизм образования H₂O₂ существенно

отличается от предыдущего случая. Отметим, что в работах [17, 21] такое же линейное поведение $S_{H_2O_2}$ было обнаружено в результате экспериментов с чистым льдом H_2O , облучаемым высокоэнергичными ионами и электронами соответственно. Для объяснения этого было предложено, в частности, что два ОН, необходимые для последующего образования H_2O_2 , рождаются в одном и том же ионном следе, т.е. в треке, «пробуренном» одним ионом. Очевидно, этот механизм сложно перенести на нашу ситуацию. Однако, следуя феноменологическому анализу, представленному в работах [17, 21], мы можем предположить, что скорость фотохимического образования H_2O_2 в $H_2O:O_2$ пропорциональна интенсивности ВУФ облучения и концентрациям H_2O и O_2 . Другими словами, для появления одной молекулы H_2O_2 необходимы один фотон, одна молекула H_2O и одна молекула O_2 . Более сложная зависимость от O_2 (например, квадратичная) маловероятна. Действительно, O_2 является примесью льда H_2O , так что почти все пары молекул O_2 отделены друг от друга «частоклом» молекул H_2O . Поэтому трудно представить, что две молекулы O_2 могут эффективно участвовать в образовании одной молекулы H_2O_2 из-за низкой подвижности промежуточных продуктов (таких как ОН и HO_2) в водяном льде ниже 80 К, как упоминалось выше. Таким образом, в первом приближении можно заключить, что фотохимический квантовый выход H_2O_2 внутри льда $H_2O:O_2$ должен быть пропорционален относительной концентрации O_2 (O_2/H_2O), когда $O_2/H_2O \ll 1$.

Отметим, что в случае льда $H_2O:O_2$ температурные зависимости $N_{H_2O_2}$ и $\gamma_{H_2O_2}$, показанные на рисунке 2.17, позволяют оценить фотохимическое время жизни H_2O_2 ($\tau_{H_2O_2}$) с использованием условия фотохимического равновесия:

$$\tau_{H_2O_2} \cdot N_{H_2O_2} = \gamma_{H_2O_2} \cdot I_{\alpha}.$$

Из рисунка 2.18 можно видеть, что $\tau_{H_2O_2}$ имеет максимум при 60-80 К, а повышение температуры облучения от 20 до 60 К приводит к заметному увеличению этой характеристики.

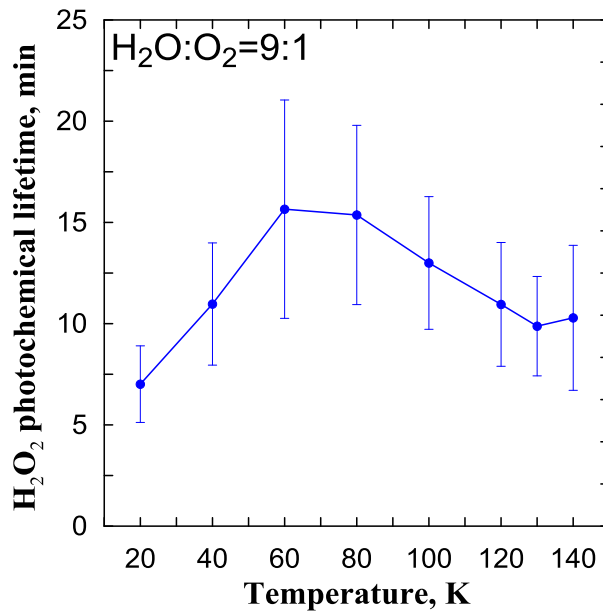


Рисунок 2.18 – Фотохимическое время жизни H_2O_2 в зависимости от температуры облучения, определенное по данным, представленным на рисунке 2.17.

Для объяснения этого следует учесть, что фотохимический сток H_2O_2 обусловлен вышеуказанными реакциями (1) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$ и (2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$. Отсюда следует, что

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = (R_1 + R_2 \cdot \text{OH})^{-1},$$

где $R_{1,2}$ - соответствующие скорости данных реакций. Отметим, что в работе [170] была измерена скорость разрушения H_2O_2 УФ фотонами (193 нм) во льду $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ при температурах 21-145 К. Было получено, что температурные зависимости сечения фотодеструкции H_2O_2 ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$) имеют минимум при ~ 70 К, значение которого в ~ 5 и ~ 3 раза меньше, чем $\sigma_{\text{H}_2\text{O}_2}$ при 20 К и 145 К соответственно. Таким образом, следуя работе [170], мы можем предположить, что немонотонная температурная зависимость $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2}$, представленная на рисунке 2.18, вызвана существенной и нетривиальной температурной зависимостью сечения фотодеструкции H_2O_2 при облучении ВУФ фотонами, которая определяет значение R_1 .

Таким образом, в данном разделе было показано, что при относительно высоких температурах > 60 К H_2O_2 образуется только во льду $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$. В следующем разделе полученные значения $\gamma_{\text{H}_2\text{O}_2}$ внутри такого льда привлечены, во-первых, для оценки эффективности образования H_2O_2 в космическом $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ льду в сравнении с облучением МэВ-протонами. Во-вторых, проведена оценка возможной концентрации H_2O_2 внутри частиц полярных мезосферных облаков под действием солнечного излучения.

2.6 Образование H_2O_2 внутри космического и мезосферного льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$

Известно, что в космосе (например, во внешней Солнечной системе) ВУФ облучение водяного льда конкурирует с бомбардировкой энергичными частицами [171, 172]. В работах [13, 20] измерена кинетика образования H_2O_2 внутри льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2 = 6:1$, облучаемого протонами с энергией 0.8 МэВ, с целью объяснения присутствия этой компоненты на поверхности спутника Юпитера Европы [156]. Было обнаружено, что значение характеристики G (определяемое как количество молекул H_2O_2 , образующихся на единицу поглощенной энергии) варьировалось в диапазоне 0.2-0.4 молекула/100эВ при 50-100 К, что, как можно видеть, близко к значениям G в случае Лайман- α фотонов при 50-100 К (см. рисунок 2.17b). Таким образом, относительный вклад Лайман- α облучения в производство H_2O_2 определяется соотношением потоков энергии фотонов (EF_{ph}) и протонов (EF_{ep}). В случае $EF_{ph} \sim EF_{ep}$ фотоны производят внутри льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ примерно такое же количество H_2O_2 , что и энергичные частицы. При этом, как было отмечено в работе [172], глубина проникновения Лайман- α фотонов (~ 45 нм [173]) в водяной лед существенно меньше, чем в случае протонов, глубина проникновения которых зависит от его энергии и, в частности, составляет 1-2 мкм для протонов с энергией 0.1 МэВ [17] и 22 мкм для протонов с энергией 1 МэВ [146]. Таким образом, облучение Лайман- α фотонами будет приводить к высокой относительной концентрации H_2O_2 в верхних нескольких десятках нм поверхности льда, тогда как эффект от воздействия протонов пусть и неравномерно, но распределяется на гораздо большей глубине льда. Это означает, что с точки зрения производства H_2O_2 вблизи границы раздела лед-воздух воздействие ВУФ фотонов является важным процессом уже при $EF_{ph}/EF_{ep} \geq 10^{-2}$.

В области мезопаузы атмосферы Земли, где формируются полярные мезосферные облака, обычно выполняется соотношение $EF_{ph} \gg EF_{ep}$. Однако, на данный момент нет никаких данных о возможном содержании или полном отсутствии O_2 внутри частиц ПМО. В отличие от H_2O , инфракрасная спектроскопия не позволяет идентифицировать эту компоненту внутри мезосферного льда. В то же время процессы, приводящие к образованию ПМО, не запрещают попадание некоторого количества O_2 внутрь частиц облаков. Принято полагать, что эти частицы образуются в результате газокинетического столкновения молекул H_2O с поверхностью мезосферных аэрозолей с учетом процессов адсорбции и десорбции. Это, как правило, относительно медленный процесс [174] с характерным временем 2-20 часов, зависящим от температуры. В реальных условиях летней мезопаузы концентрация H_2O в газовой фазе более чем на 4 порядка меньше концентрации O_2 в основном (триплетном) состоянии и меньше дневной концентрации O_2 в синглетном состоянии, которая, в частности, составляет $(2-4) \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ на высотах 80-85 км [175]. Молекулы O_2 в основном и возбужденном

состояниях, как и молекулы H_2O , постоянно бомбардируют поверхность образующихся частиц облаков, адсорбируются на их поверхности и могут быть захвачены ледяной матрицей за счет покрытия частиц ПМО новыми слоями водяного льда. Более того, возбужденный кислород может прилипать к поверхности льда до момента гашения возбуждения [176]. Это говорит о том, что небольшая часть молекул O_2 из газовой фазы, в принципе, может оказаться внутри частиц облаков. Конечно, маловероятно, что при таких высоких температурах относительная концентрация O_2 внутри частиц ПМО ($O_2^{ПМО}$) может достигать 10%. Тем не менее, мы можем оценить минимум $O_2^{ПМО}$, при котором концентрация H_2O_2 внутри частиц была бы сравнима с концентрацией этой компоненты в газовой фазе.

Положим, что $\gamma_{H_2O_2}^{ПМО}$ - неизвестный квантовый выход образования H_2O_2 в частицах облаков. Тогда скорость производства H_2O_2 в 1 см^3 на некоторой высоте определяется как

$$P_{H_2O_2} = \gamma_{H_2O_2}^{ПМО} \cdot S_{Ми} \cdot I_{\alpha},$$

где I_{α} – локальная интенсивность потока Лайман- α фотонов, $S_{Ми}$ – сечение поглощения этих фотонов, $S_{Ми} \approx S_{ПМО}/4$, где $S_{ПМО}$ – площадь поверхности частиц ПМО в 1 см^3 . По данным многолетних (1998-2005 гг.) лидарных измерений на станции ALOMAR в Северной Норвегии ($69^\circ N, 16^\circ E$), $S_{ПМО}$ на высотах 81-86 км варьируется в диапазоне $(3-6) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{см}^3$ [177]. Учитывая, что на этих высотах в условиях средней солнечной активности $I_{\alpha} \sim 3 \cdot 10^{11} \text{ фотонов} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, получаем $P_{H_2O_2} \sim (2.25-4.5) \cdot 10^3 \cdot \gamma_{H_2O_2}^{ПМО} \text{ молекул}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$. В реальных условиях мезопаузы частицы облаков также облучаются УФ фотонами, что приводит к фотодиссоциации H_2O_2 в твердой фазе с эффективностью, близкой к процессу в газовой фазе [170]. Для рассматриваемого диапазона высот 81-86 км константа фотодиссоциации H_2O_2 в газовой фазе $R_{H_2O_2}$ составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, равновесная концентрация H_2O_2 , которая может накапливаться в облачных частицах, облученных Лайман- α фотонами, $H_2O_2^{ПМО} = P_{H_2O_2}/R_{H_2O_2} = (1.5-3) \cdot 10^7 \cdot \gamma_{H_2O_2}^{ПМО} \text{ см}^{-3}$. В работе [9] представлены данные о максимуме $S_{ПМО} \sim 10^7 \text{ см}^2/\text{см}^3$, что дает оценку для максимальных значений $P_{H_2O_2} = 7.5 \cdot 10^3 \cdot \gamma_{H_2O_2}^{ПМО} \text{ молекул}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})$ и равновесной концентрации $H_2O_2^{ПМО} = 5 \cdot 10^7 \cdot \gamma_{H_2O_2}^{ПМО} \text{ см}^{-3}$. В условиях существования ПМО типичное значение концентрации H_2O_2 составляет $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ на 81 км и уменьшается с ростом высоты до значений менее 10^4 см^{-3} на 86 км [11]. Таким образом, минимум $\gamma_{H_2O_2}^{ПМО}$, при котором концентрация H_2O_2 внутри частиц $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$, соответствует $2 \cdot 10^{-4} \text{ молекул}/\text{фотон}$. Следуя нашим вышеизложенным выводам, квантовый выход образования H_2O_2 внутри льда $H_2O:O_2$ пропорционален относительной концентрации O_2 . Принимая во внимание измеренные значения $\gamma_{H_2O_2}$ внутри льда $H_2O:O_2=9:1$ при температурах 120-140К, мы можем оценить, что минимум $\gamma_{H_2O_2}^{ПМО} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ молекул}/\text{фотон}$ соответствует $O_2^{ПМО} \sim (0.065-0.22)\%$ (т. е. абсолютная

концентрация O_2 в ПМО $\sim(1.4-4.9)\cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$) при $A_{H_2O_2}$ из работы [11] и $\sim (0.11-0.38)\%$ (абсолютная концентрация $\sim(2.5-8.3)\cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$) при $A_{H_2O_2}$ из работы [17]. Отметим, что представленные значения абсолютной концентрации O_2 в ПМО на несколько порядков меньше типичных газофазных концентраций этой компоненты в основном и возбужденном состояниях на высотах 81-86 км.

Таким образом, в данном разделе было показано, что, если частицы ПМО содержат $\geq 0.1\%$ O_2 , фотохимические процессы внутри этих частиц могут влиять на химический состав области мезопаузы, что может быть возможным объяснением данных ракетных измерений, зарегистрировавших значительное увеличение содержания H_2O_2 в области мезопаузы в условиях существования этих облаков [26, 27].

2.7 Выводы главы

На основании результатов, описанных в главе 2, можно сделать следующие выводы.

Сложная мультиплетная структура ИК поглощения озона около 1040 см^{-1} , возникающая в результате облучения твердого молекулярного кислорода ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм, связана с димером $O_3 \cdots O_3$ или комплексами $O_3 \cdots (O_2)_n$, а не с комплексами O с O_3 или O_2 . Озон – метод применим для калибровки источника Лайман- α фотонов.

Фотодесорбция из частиц полярных мезосферных облаков является несущественным процессом для фотохимии области мезопаузы. Почти все продукты реакции фотодиссоциации молекул воды остаются в твердой фазе и основная химическая реакция между ними - это рекомбинация $H + OH \rightarrow H_2O$, которая протекает очень быстро по сравнению с характерными временами выхода фотопродуктов в газовую фазу.

Облучение чистого водяного льда Лайман- α фотонами в вакуумных условиях приводит к образованию H_2O_2 при температурах ниже 60К. В случае льда $H_2O:O_2$ H_2O_2 образуется при температурах ниже 140К в результате реакции псевдопервого порядка. Квантовый выход образования H_2O_2 в результате облучения льда $H_2O:O_2$ существенно зависит от температуры. Если частицы полярных мезосферных облаков содержат $\sim 0.1\%$ O_2 , то концентрация H_2O_2 в твердой фазе может достигать ее типичных газофазных величин на высотах мезопаузы.

Материалы главы опубликованы в работах [9*, 11*, 20*].

Глава 3. Разработка новых методов восстановления ключевых характеристик мезосферы – нижней термосферы и их приложение к данным спутникового зондирования

В разделе 3.1 представлен краткий обзор методов восстановления ключевых характеристик атмосферы, основанных, прежде всего, на использовании условия фотохимического равновесия, и их конкретных приложений. В разделе 3.2 проведено исследование корректности приближения химического равновесия ночного озона на высотах МНТ с помощью результатов расчетов годовой эволюции фотохимии этой области. В разделе 3.3 выполнено построение простого и удобного для практического использования количественного критерия, позволяющего определять границы применимости этого условия непосредственно по данным измерений. В разделе 3.4 этот критерий применен к спутниковым данным SABER/TIMED для определения годовой эволюции границы равновесия ночного озона. В разделе 3.5 с помощью данного критерия исследовано качество восстановления распределений ночных концентраций О и Н ниже границы равновесия ночного озона. В разделах 3.6-3.7 этот критерий был применен для восстановления пространственно-временных распределений ночных концентраций $O(^1D)$ и экспериментальной регистрации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы посредством индикаторов, найденных в разделе 1.6. В разделе 3.8 найдена алгебраическая связь между локальными концентрациями ОН, NO_2 и O_3 , следующая из условия их фотохимического равновесия. В разделе 3.9 проведена разработка метода статистической оценки качества одновременных дневных измерений ОН, NO_2 и O_3 при условии их фотохимического равновесия. В разделе 3.10 метод применен к данным спутниковых измерений MLS/Aura, проведено сравнение полученных распределений с результатами расчетов с помощью 3D химико-транспортной модели и с некоторыми другими доступными данными.

3.1 Обзор методов восстановления ключевых характеристик атмосферы

Как уже было отмечено во Введении, число доступных прямым и регулярным измерениям компонент семейств NO_x и O_x на высотах МНТ невелико, поэтому использование априорных связей между измеряемыми и неизменяемыми характеристиками, следующих из химических (химико-транспортных) моделей, является фактически единственным методом, позволяющим увеличивать информативность экспериментальных данных. Диссипативность уравнений химической кинетики, описывающих эволюцию атмосферных ФХС, обуславливает присутствие заметного числа «быстрых» переменных - концентраций МП со сравнительно малыми временами жизни, что при выполнении определенных условий (указанных в разделе

1.3) позволяет рассматривать их находящимися в состоянии мгновенного устойчивого фотохимического равновесия. Алгебраические соотношения, следующие из уравнений баланса стоков и источников данных компонент, являются наиболее простыми соотношениями между измеряемыми и неизменяемыми характеристиками, которые уже несколько десятилетий используются для решения разнообразных задач в различных областях атмосферы.

Во-первых, такой подход применялся для исследования химии приземного слоя и свободной тропосферы (0-10 км) в различных регионах (над мегаполисом, в сельской местности, в горах, над морем) по данным измерений азотных МП, пероксидных радикалов, озона, аэрозоля и других компонент с целью понимания процессов, влияющих на баланс приземного озона и качество воздуха. Наиболее часто используется равновесие для азотных МП. Например, в работе [178] по каждому профилю HNO_3 восстанавливаются профили пяти компонент (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 и HNO_2) на основании условий их фотохимического равновесия. В работе [179] уравнение для равновесия NO_2 , учитывающее только основные источник и сток этой компоненты, применялось для определения константы фотодиссоциации этой МП. В работах [180, 181] более полное уравнение для равновесия NO_2 использовалось для определения NO_2/NO и $\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$, что позволило, в частности, исследовать пространственное распределение NO_x/NO_y над Тихим океаном. В работах [182–187] ночное равновесие в системе $\text{NO}_2\text{-NO}_3\text{-N}_2\text{O}_5$ использовалось для определения приземной концентрации N_2O_5 , константы равновесия этой системы, $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$, химических времен жизни NO_3 , N_2O_5 и NO_x . В работе [188] условие фотохимического равновесия CH_2O применялось для анализа результатов одновременных измерений CH_2O , O_3 и NO_2 и идентификации механизмов формирования CH_2O над сельской местностью и морем. В работах [189–191] алгебраические соотношения, следующие из фотохимических равновесий для H_2O_2 , пероксидных радикалов и азотных МП, применялись для определения равновесных значений H_2O_2 , полного содержания пероксидных радикалов, NO/NO_2 и диагностики полного истока и стока озона в чистой и загрязненной тропосфере.

Во-вторых, условия равновесия быстрых МП применялись для исследования химии стратосферы (10-50 км), в том числе для определения критических параметров в каталитических циклах разрушения озона в полярной стратосфере. В частности, в работах [192, 193] условие фотохимического равновесия ClO и Cl_2O_2 и данные дневных и ночных измерений этих компонент в полярной стратосфере применялись для оценки температурной зависимости концентрации ClO , констант реакций, определяющих равновесие $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$, и константы фотодиссоциации Cl_2O_2 . В работе [194] предложен метод восстановления концентрации OH по данным спутниковых измерений NO_2 и HNO_3 , основанный на использовании простого алгебраического соотношения, следующего из условия

фотохимического равновесия для HNO_3 . В работах [195, 196] предложены алгоритмы восстановления распределений OH и HO_2 по данным спутниковых измерений O_3 , NO_2 , H_2O , HNO_3 LIMS/Nimbus 7 и UARS с помощью алгебраических моделей, следующих из фотохимического равновесия O_x , HO_x и NO_x компонент. Необходимо также отметить, что подобные модели используются для расчета короткоживущих компонент (в частности, $\text{O}(^1\text{D})$ и OH) и последующей оценки вертикальных профилей коэффициента вертикальной турбулентной диффузии по данным измерений профилей МП атмосферы [197]. В работе [198] фотохимическое равновесие NO и NO_2 было использовано для понимания суточных вариаций NO , измеренных в процессе самолетных кампаний. В работе [199] одновременные данные зондовых измерений NO , NO_2 , HNO_3 , O_3 и N_2O и условие фотохимического равновесия для различных азотных компонент используются для определения OH , N_2O_5 и NO_y . Подобный подход был использован в работе [200], где по данным самолетных измерений NO , ClO и O_3 были восстановлены концентрации NO_2 , N_2O_5 , ClONO_2 , HNO_3 и OH . В работе [201] было обнаружено, что концентрация NO_3 , измеряемая прибором GOMOS на спутнике ENVISAT, коррелирует с температурой вплоть до высоты 45 км, что объясняется фотохимическим равновесием NO_3 и O_3 . В работе [202] условие равновесия NO и NO_2 использовано для проверки корректности нового подхода восстановления распределений этих компонент по данным измерений MIPAS/Envisat. В работе [203] предложен метод определения распределения температуры стратосферы с высокой точностью в диапазоне высот 30-40 км по данным измерений O_3 и NO_3 спутниковым прибором GOMOS с помощью простого уравнения, следующего из условия химического равновесия NO_3 .

На высотах МНТ наиболее часто применяется условие фотохимического/химического равновесия озона. Вот уже несколько десятилетий оно используется для определения распределений O и H на высотах мезосферы и нижней термосферы по данным дневных и ночных ракетных и спутниковых измерений озона и интенсивности свечений OH^* , $\text{O}(^1\text{S})$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в ИК диапазоне [45–62]. Кроме того, условие химического равновесия ночного озона было использовано для определения сезонной и глобальной климатологии O по данным спутниковых измерений WINDII/UARS [63, 64], для исследования механизмов эмиссии OH^* , морфологии и изменчивости его распределения в МНТ области [65–69], для определения нагрева МНТ за счет экзотермических реакций [70, 71], для исследования отклика мезосферного слоя OH^* на распространение внутренних гравитационных волн [72]. Данное условие применялось также в теоретических работах для определения зависимости высоты положения максимума OH^* от концентрации O и температуры [73, 74] и анализе годовых вариаций OH^* [75].

Отметим, что во всех вышеперечисленных работах, во-первых, не приводится математически корректное обоснование применимости условия фотохимического равновесия, как это делается, например, при построении БДМ атмосферных ФХС (см. раздел 1.3). Некая компонента полагается быстрой переменной, если ее время жизни много меньше времён жизни других компонент исследуемой системы или продолжительности суток, дня, ночи и т.д. Так, например, в работах [45–62] полагалось, что условие химического равновесия ночного озона хорошо выполняется на высотах 80-100 км, поскольку времени жизни этой МП (от нескольких минут до нескольких десятков минут) много меньше продолжительности ночи, поэтому это условие можно использовать для восстановления ночных распределений О и Н. Очевидно, что такое обоснование не учитывает эволюцию самого равновесного значения озона $O_{3\ eq}$ и, строго говоря, является верным только в случае, если $O_{3\ eq}$ является квазистационарным, т.е. слабо меняется в течение ночи. Как будет показано в следующих пунктах, на самом деле равновесное значение ночного озона на этих высотах может очень существенно меняться в течение ночи. Во-вторых, не проводится детальный численный анализ корректности приближения химического равновесия некой МП и оценки возможных ошибок, возникающих в результате применения этого условия для восстановления неизмеряемых характеристик атмосферы, в зависимости от локального времени, сезона и географических координат. В-третьих, при анализе экспериментальных данных не используются количественные критерии, позволяющие, например, по локальным данным оценивать степень близости конкретной компоненты к своему состоянию мгновенного устойчивого равновесия и таким образом контролировать ошибку восстановления неизмеряемых характеристик.

В работах автора диссертации [118, 204, 205] был представлен естественный и, по-видимому, самый простой путь проверки выполнения условия химического/фотохимического равновесия некой компоненты с помощью численного моделирования. В частности, в работе [118] было продемонстрировано, что быстрые химические компоненты удобно находить на основании сравнения их мгновенных равновесных значений, определяемых из правых частей уравнений химического баланса, и «истинных» значений – результатов расчета полной модели. Переменная считается быстрой, если за рассматриваемый период времени среднее отличие истинного значения от равновесного не превышает, например, 10%. Было обнаружено, что такой подход также эффективен при поиске медленных семейств быстрых компонент анализируемой атмосферной ФХС. В частности, предложенный метод был применен к химическому механизму RADM2, используемому для моделирования загрязнений воздуха в урбанизированных регионах [206] и включающему в себя 157 химических реакций с участием 57 компонент. Это позволило найти почти три десятка быстрых переменных данной системы и

выделить среди них 3 перекрещивающихся медленных семейства. В работах [204, 205], на основании анализа годовой эволюции фотохимии МНТ, рассчитанной с помощью 3D химико-транспортной модели, было получено, что дневное фотохимическое равновесие трех компонент (OH , HO_2 и O_3) хорошо (с точностью не хуже 3-4%) выполняется во всей МНТ практически при всех зенитных углах Солнца, кроме окрестностей дневного и ночного терминаторов. В работе [204] эти условия применялись для восстановления профилей O , H и HO_2 на высотах 50-90 км по данным измерений O_3 и OH , полученных во время кампании CRISTA-MAHRSI (1997 г). В последующей работе [207] измеренные и восстановленные данные были применены для восстановления профилей H_2O на высотах 50-87 км с помощью специально созданного метода, использующего БДМ мезосферной ФХС.

Начиная с 2002, успешно продолжается миссия прибора SABER (Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry) на спутнике TIMED (Thermosphere Ionosphere Mesosphere Energetics and Dynamics), так что к настоящему моменту накоплены значительные массивы данных одновременных профилей, в частности, температуры, концентрации воздуха, концентрации озона (на 9.6 мкм), суммарного ИК излучения (volume emission rate) возбужденного OH вблизи 2 мкм в результате переходов (9-7) и (8-6) (далее $VER_{2\text{ }\mu\text{m}}$) в широких диапазонах локальных времен (0-24 ч) и широт (82°S , 82°N) с достаточно высоким пространственно-временным разрешением (например, по вертикали до 0.3 км). В последние несколько лет эти данные стали доступны для всеобщего использования. Эти обстоятельства заметно усилили в последнее время интерес к использованию этих данных для различных приложений. В частности, совсем недавно стартовала кампания по существенной ревизии моделей OH^* и методов восстановления ночных распределений концентраций O и H как по данным этой спутниковой кампании, так и некоторых других экспериментов (в частности, SCIAMACHY), так что в последнее время можно наблюдать рост числа соответствующих статей, публикуемых в самых престижных зарубежных журналах [58, 62, 76–82]. Тем не менее, вопрос о применимости условия химического равновесия ночного озона для восстановления распределений O и H остается открытым.

Таким образом, первой частью задач данной главы являлись (1) исследование корректности приближения химического равновесия ночного озона на высотах МНТ с помощью результатов расчетов годовой эволюции фотохимии этой области, (2) поиск простого и удобного для практического использования количественного критерия, позволяющего определять границы применимости этого условия по данным измерений, (3) определение по спутниковым данным SABER/TIMED пространственно-временной эволюции границы равновесия ночного озона, (4) оценка ошибок в пространственно-временных распределениях ночных концентраций O и H , восстанавливаемых по данным SABER ниже границы равновесия

ночного озона, (5) применение пространственно-временных распределений ночных концентраций O и N для восстановления распределений ночных концентраций $O(^1D)$ и экспериментальной регистрации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы посредством индикаторов, найденных в разделе 1.6.

Отметим, что применение фотохимического равновесия сразу нескольких компонент МНТ к данным одновременных спутниковых измерений может быть избыточным с точки зрения количества априорных связей. В такой ситуации возникает возможность проведения статистически корректной валидации самих экспериментальных данных с учетом ошибок их измерений. Например, как будет показано в разделе 3.8, из дневного равновесия сразу трех компонент МНТ (OH , HO_2 и O_3) следует соотношение, связывающее их локальные концентрации, которое можно использовать для валидации данных спутниковых измерений MLS/Aura. В работе автора диссертации [208] разработан общий подход к статистической оценке точности характеристик атмосферных ФХС, восстанавливаемых с помощью моделей по зашумленным временным рядам экспериментальных данных. Эффективность метода продемонстрирована на примере восстановления мезосферного профиля H_2O по данным измерений CRISTA-MAHRSI в диапазоне высот 50-87 км. Основная идея заключается в построении совместной апостериорной плотности вероятности неизвестных параметров и переменных системы при условии, что эти параметры и переменные связаны определенной моделью и наблюдаются конкретные данные измерений. В работе, во-первых, получено выражение для данной плотности вероятности в самом общем случае многомерной фотохимической системы, когда необходимо проводить статистическую оценку нескольких неизвестных параметров по длинному зашумленному ряду измерений нескольких динамических переменных системы. Кроме того, построено распределение вероятности, которое позволяет получить и исследовать временную динамику любой неизмеряемой переменной системы. Во-вторых, созданы методы и соответствующий пакет программ, оптимальным образом решающий задачу определения этих плотностей вероятности численным образом. В работе автора диссертации [209] представлен метод восстановления H_2O , N , OH , HO_2 и O на высотах 50-75 км с помощью указанной БДМ мезосферной ФХС, используя только зашумленные временные ряды концентрации O_3 , измеряемые в течение одного светового дня посредством микроволновых пассивных приборов наземного базирования. Во-первых, показано, что случайная ошибка восстановления концентрации H_2O составляет 10-30% в зависимости от высоты, что неплохо соответствует ошибкам определения этой компоненты, например, по данным наземных микроволновых измерений собственного излучения атмосферы в линиях паров воды 22 и 183 ГГц. Во-вторых, метод позволяет получить очень высокую (несколько процентов) точность восстановления N , OH , HO_2 и O . В-третьих, предлагаемый

подход позволяет проводить эффективную фильтрацию (до 5-10% в зависимости от высоты) случайной ошибки микроволновых измерений концентрации озона на этих высотах. В последующих пунктах будет показано, что разработанные в работах [208, 209] методы построения и анализа многомерной функции апостериорной плотности вероятности неизвестных переменных и параметров модели легко адаптируются для решения задачи валидации данных одновременных спутниковых измерений нескольких компонент МНТ.

Таким образом, второй частью задач данной главы являлись (1) разработка метода статистической оценки качества одновременных дневных измерений OH , HO_2 и O_3 на высотах мезосферы при условии их фотохимического равновесия, (2) применение метода к данным спутниковых измерений MLS/Aura, (3) сравнение полученных распределений с результатами расчетов с помощью 3D химико-транспортной модели и с некоторыми другими доступными данными.

3.2 Химическое равновесие ночного озона на высотах мезосферы – нижней термосферы

Химический баланс озона на высотах МНТ главным образом определяется реакциями 9, 10, 12 и 13 (см. Таблицу 1.1), поэтому его мгновенно-равновесное локальное значение определяется следующим выражением:

$$O_{3\text{ eq}} = \frac{k_9 \cdot M \cdot O_2 \cdot O}{k_{12} \cdot H + k_{10} \cdot O + k_{13} \cdot \text{OH}} \quad (3.1)$$

При исследовании корректности приближения химического равновесия ночного озона ($O_3 \approx O_{3\text{ eq}}$) использована трехмерная химико-транспортная модель МНТ с динамикой (пространственно-временные поля температуры, давления и всех компонент ветра), взятой из результатов расчета модели COMMA-IAP [121–125]. Отметим, что динамика COMMA-IAP описывает глобальную эволюцию основных характеристик МНТ в течение некоего среднего года. В модели, помимо адвекции, учитывается перенос малых газовых составляющих молекулярной и турбулентной диффузией. Основные характеристики модели: 118 высотных уровней (привязанных к давлению) в диапазоне высот 0-135 км, 36 точек по широте и 16 точек по долготе. Временное разрешение – 9 с. Химический блок включает 19 реагирующих компонент, 49 химических реакций и 14 процессов фотодиссоциации (см. Таблицу 1.2).

По результатам расчета годовой эволюции МНТ получены пространственно-временные ряды отношения $O_3 / O_{3\text{ eq}}$. Эти ряды были усреднены по зональной координате и времени в течение каждого календарного месяца и определено стандартное отклонение σ_{eq} этого отношения. Мы сосредотачиваемся на области высот 80-100 км, где условие химического равновесия ночного озона (ХРНО) применяется для извлечения O и H . Чтобы гарантировано

отстроиться от переходных областей, отвечающих ночному и дневному терминаторам, учитывались только те моменты локального времени, когда зенитный угол Солнца $\theta \geq 100^\circ$. Отметим, что, например, при восстановлении ночных распределений О и Н по данным SABER [57] брались данные при $\theta \geq 95^\circ$.

На рисунках 3.1-3.2 представлены высотно-широтные распределения $\langle O_3 / O_{3\text{ eq}} \rangle$ (здесь и далее скобки Дирака используются для обозначения усредненных по долготе и времени ночных значений) и $\langle \sigma_{\text{eq}} \rangle$, отвечающие каждому календарному месяцу. Заштрихованные области соответствуют $\theta < 95^\circ$, белым цветом отмечены области, где величина $\langle O_3 / O_{3\text{ eq}} \rangle$ выходит за рамки диапазона [0.5, 1.5]. Прежде всего, для определённости будем полагать, что условие ХРНО хорошо выполняется, если

$$\begin{cases} \left| \langle O_3 / O_{3\text{ eq}} \rangle - 1 \right| \leq 10\% \\ \langle \sigma_{\text{eq}} \rangle \leq 10\% \end{cases} \quad (3.2)$$

Сплошная незамкнутая черная линия, представленная на каждом графике рисунке 3.1, отмечает нижнюю границу z_{eq} основной односвязной области, где в соответствии с условием (3.2) можно полагать, что локальная концентрация озона в течение ночи неплохо соответствует своему равновесному значению. Существуют еще небольшие по площади области (см. замкнутые черные линии), лежащие ниже z_{eq} , где условие (3.2) так же выполняется, но они носят явно нерегулярный характер, и потому их можно исключить из рассмотрения.

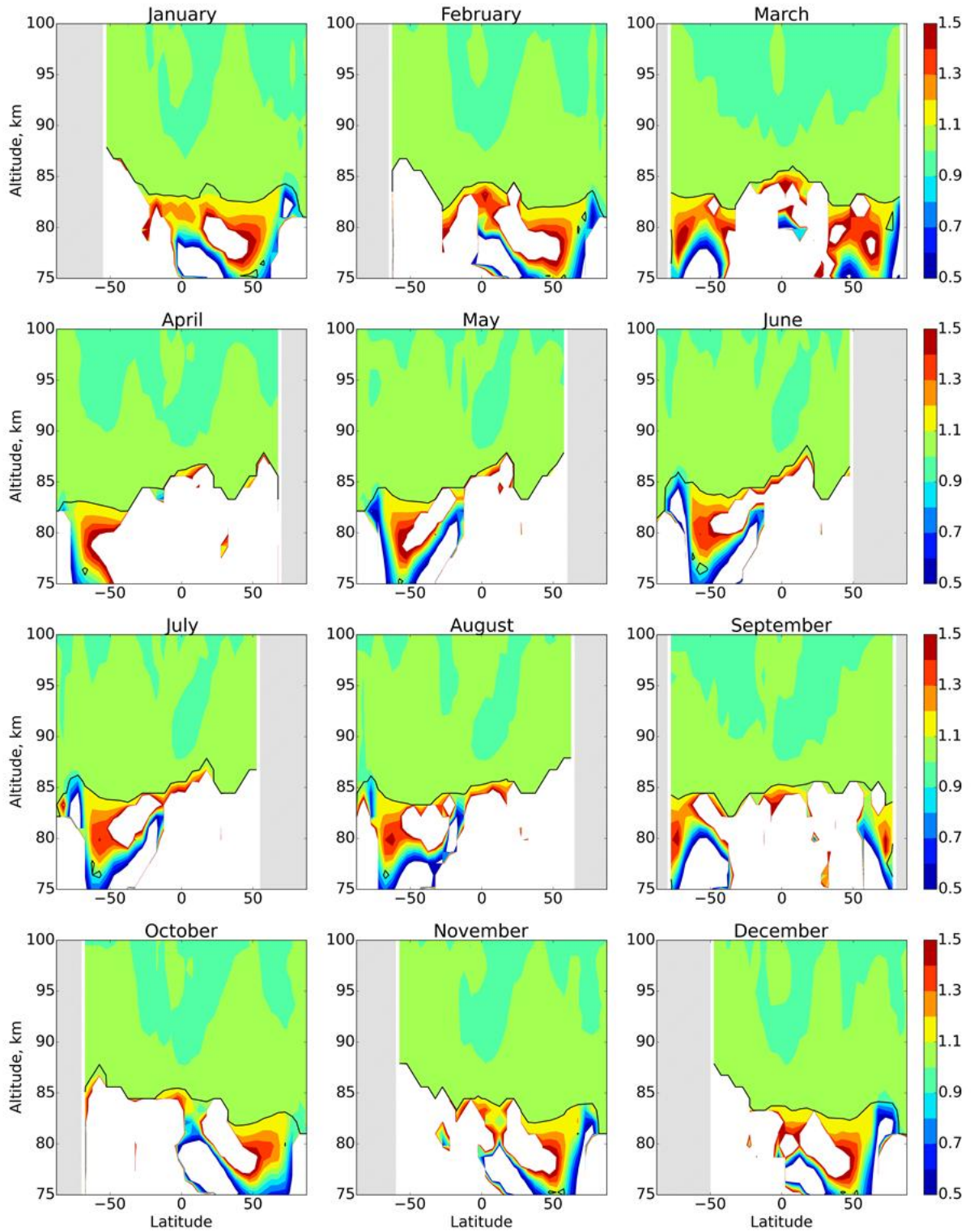


Рисунок 3.1 – Усредненные по долготе и времени (за месяц) ночные распределения $\langle O_3 / O_{3_{eq}} \rangle$ по результатам расчета 3D модели с динамикой COMMA-IAP. Черными линиями показана кривая равновесия, выше которой выполняется условие (3.2).

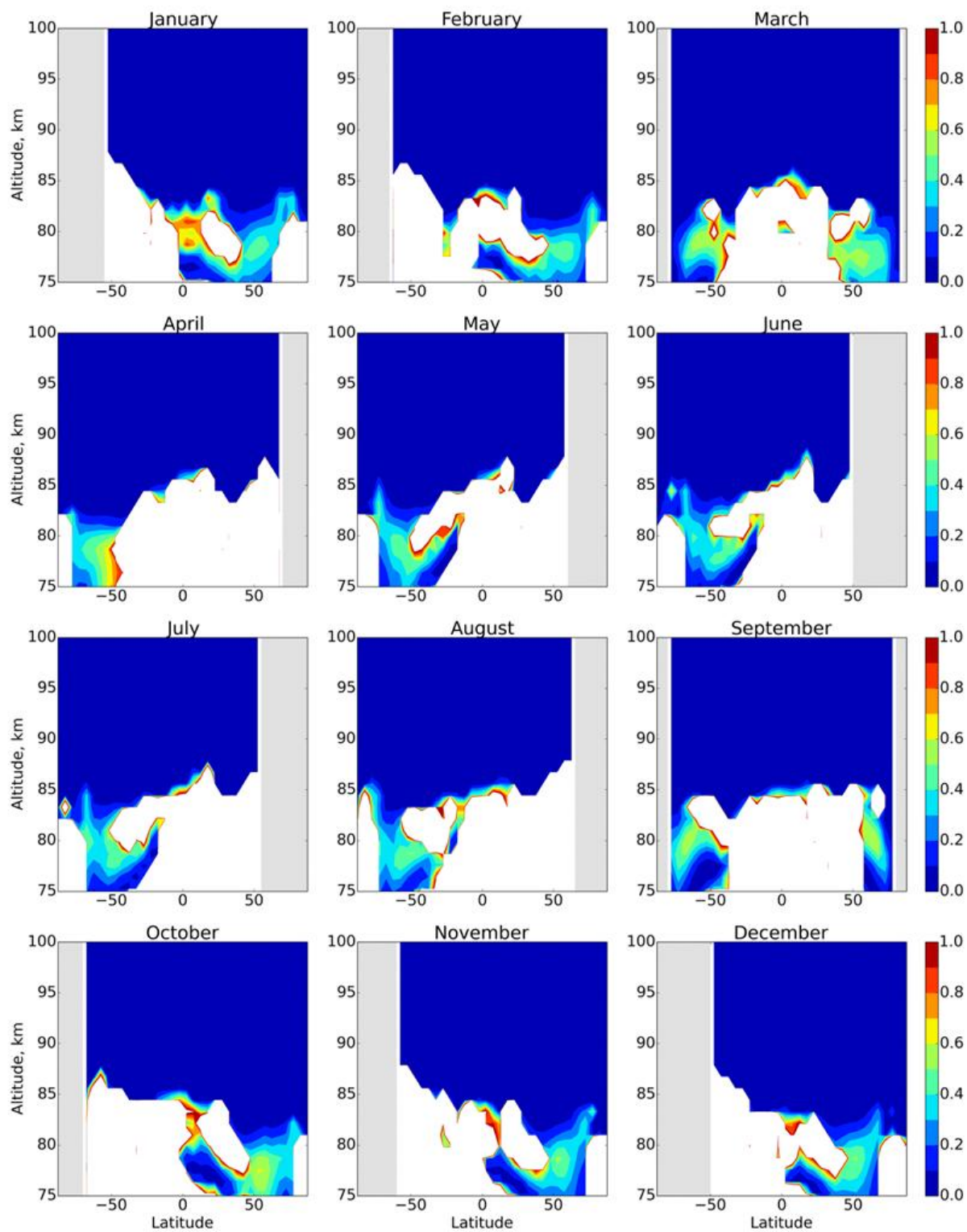


Рисунок 3.2 – Усредненные по долготе и времени (за месяц) ночные распределения $\langle \sigma_{eq} \rangle$ по результатам расчета 3D модели с динамикой COMMA-IAP.

Отметим несколько интересных особенностей представленных распределений. Можно видеть, во-первых, что условие ХРНО выполняется в диапазоне высот $z_{eq} \leq z \leq 100$ км, при этом z_{eq} существенно зависит от календарного месяца и широты и варьируется в диапазоне 81–87 км, т.е. находится всегда выше, чем нижняя граница восстановления ночных распределений О и Н по данным измерений озона и эмиссии ОН* посредством условия ХРНО, проведенных в работах [45–62]. Во-вторых, распределения $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ и $\langle \sigma_{eq} \rangle$ неплохо коррелируют между собой и в среднем, чем ближе $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ к 1, тем меньше величина $\langle \sigma_{eq} \rangle$. В-третьих, существует ярко выраженная широтная асимметрия распределения $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ между летним и зимним полушариями. В частности, в зимнем полушарии высота z_{eq} варьируется в диапазоне 81–86 км, при этом минимум (81 км) наблюдается вблизи полюса (см. январь и июнь), т.е. в условиях наиболее длинной продолжительности ночи. В летнем полушарии z_{eq} расположена в среднем выше, чем в зимнем, и может достигать 87–87.5 км, в том числе, вблизи границы $\theta=100^\circ$, т.е. в условиях наиболее короткой продолжительности ночи. Весной и осенью (см. март и сентябрь) распределение $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ близко к симметричному относительно экватора.

Рисунок 3.3 демонстрирует тонкую структуру среднегодовых распределений $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ и $\langle \sigma_{eq} \rangle$, где, так же, как и выше, сплошная незамкнутая черная линия отрезает область, где выполняется условие (3.2). Можно видеть, что выше высоты z_{eq} величина $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ очень быстро стремится к 1 и в основном варьируется в диапазоне $\pm 1\%$, а $\langle \sigma_{eq} \rangle$ - в диапазоне (1–2)%.

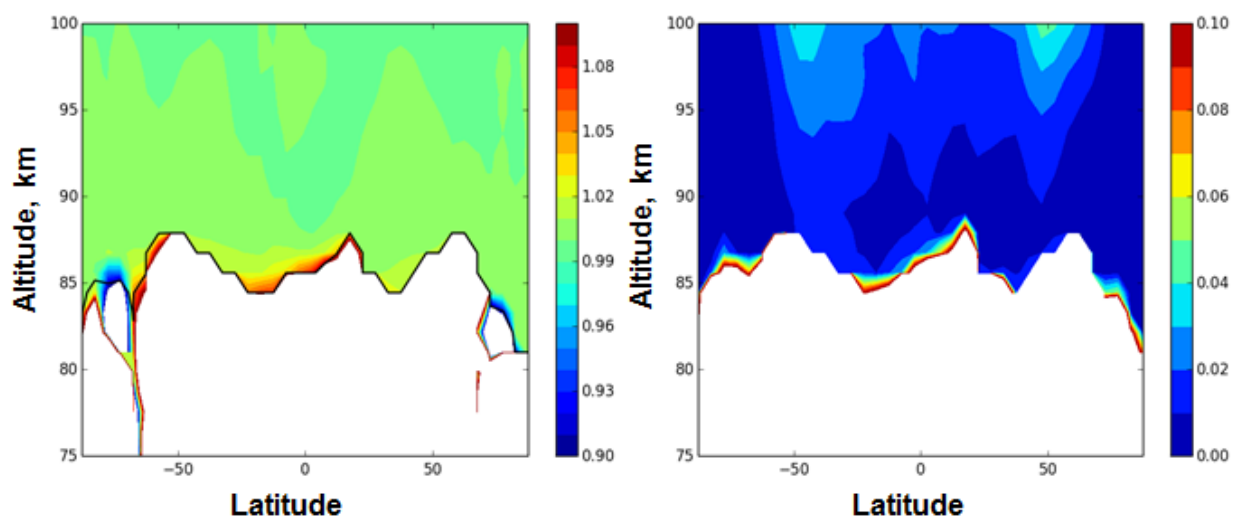


Рисунок 3.3 – Усредненные по долготе и времени (за год) ночные распределения $\langle O_3 / O_{3eq} \rangle$ (левая панель) и $\langle \sigma_{eq} \rangle$ (правая панель).

На рисунке 3.4 представлены примеры локальной эволюции $\langle O_3 / O_{3 eq} \rangle$, рассчитанные 15 марта в точках с одинаковыми горизонтальными координатами ($10^\circ S$, $0^\circ W$), но на разных высотах, лежащих выше и ниже соответствующей высоты $z_{eq} \sim 84.6$ км (см. рисунок 3.1). Можно видеть, что на высотах 80 и 83 км разница между концентрациями озона и их локальными равновесными значениями может достигать несколько порядков.

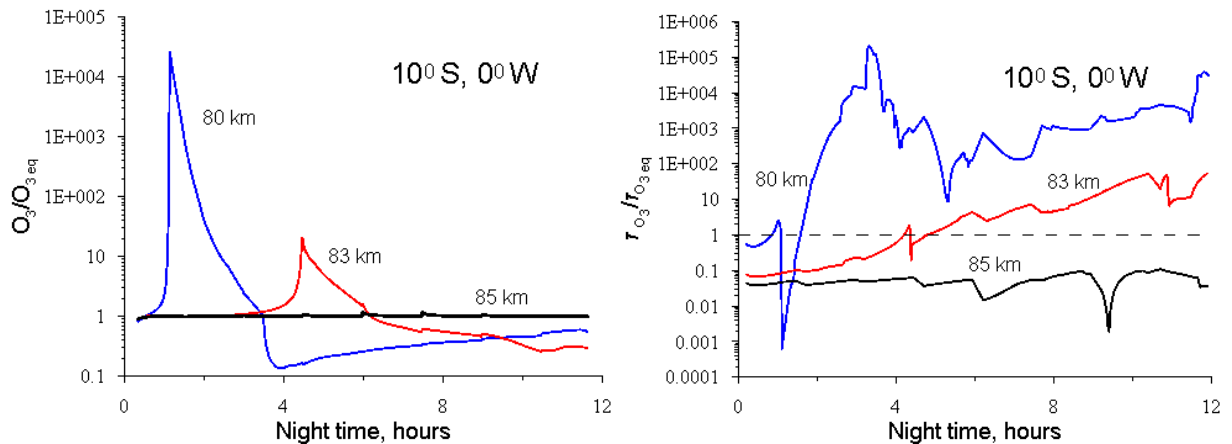


Рисунок 3.4 – Ночная локальная эволюция $O_3 / O_{3 eq}$ на разных высотах (левая панель) и соответствующая локальная эволюция $\tau_{O_3} / \tau_{O_{3 eq}}$ (правая панель).

Таким образом, полученные в данном разделе результаты наглядно демонстрируют, что нижняя граница области, где условие ХРНО хорошо выполняется, сложным образом зависит от координат и времени. Это означает, что для его применения на практике (т.е. при обработке данных спутниковых наблюдений с целью восстановления распределений О и Н по данным измерений озона и эмиссии ОН*) необходимо либо принимать во внимание только область высот выше 87-88 км, либо построить критерий, позволяющий на основании исходных экспериментальных данных определять корректность этого условия локально.

3.3 Критерий применимости условия химического равновесия ночного озона

Мы оценили относительный вклад общего (диффузионного и адвективного) переноса в изменение концентрации ночного озона. На рисунке 3.5 показаны среднемесячные ночные средние отношения $\langle Tr_{O_3} \rangle / \langle P_{O_3} \rangle$ и $\langle Tr_{O_3} \rangle / \langle L_{O_3} \rangle$, где $\langle P_{O_3} \rangle$, $\langle L_{O_3} \rangle$, $\langle Tr_{O_3} \rangle$ – химический источник, химический сток и общий член переноса в уравнении баланса озона соответственно. Можно видеть, что вблизи границы равновесия перенос озона много меньше, чем его сток и источник производства и химические потери. Таким образом, для последующего анализа транспортными процессами озона можно пренебречь.

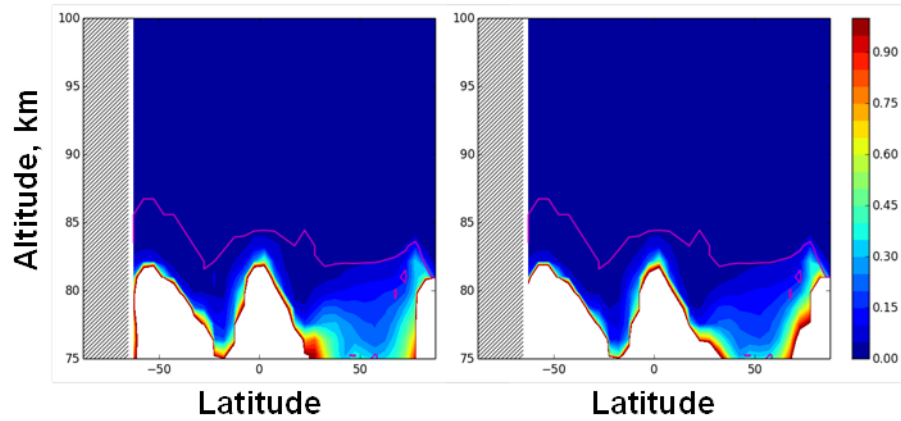


Рисунок 3.5 – Усредненные по долготе и времени (за февраль) ночные распределения отношений $\langle Tr_{O_3} \rangle / \langle P_{O_3} \rangle$ (левая панель) и $\langle Tr_{O_3} \rangle / \langle L_{O_3} \rangle$ (правая панель). Красная линия показывает границу равновесия озона для этого месяца.

Химический источник озона описывается единственной реакцией $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (см. Таблицу 1.1). На высотах 80-90 км ночной сток озона в основном обеспечивается реакцией $N + O_3 \rightarrow O_2 + OH$ [106]. Таким образом, локальная эволюция ночной концентрации озона на высотах МНТ в предположении вторичности транспортных процессов этой компоненты описывается следующим уравнением:

$$\frac{dO_3}{dt} = \frac{1}{\tau_{O_3}} (O_3 - O_{3eq}), \quad (3.3)$$

где время жизни озона:

$$\tau_{O_3} = \frac{1}{k_{12} \cdot H}, \quad (3.4)$$

равновесная концентрация озона:

$$O_{3eq} = \frac{k_9 \cdot M \cdot O_2}{k_{12}} \frac{O}{H}. \quad (3.5)$$

В ночное время концентрации N и O на высотах 80-90 км могут меняться в диапазонах нескольких порядков (см., например, рисунок 1.23), что приводит к соответствующей эволюции τ_{O_3} и O_{3eq} . Определим характерное время изменения O_{3eq} :

$$\tau_{O_{3eq}} = \frac{O_{3eq}}{\left| \frac{dO_{3eq}}{dt} \right|}. \quad (3.6)$$

Из уравнения (3.3) можно видеть, что в случае, когда $\tau_{O_3} \ll \tau_{O_{3eq}}$, реальная концентрация озона за характерное время $t = \tau_{O_3}$ приблизится к своему равновесному значению (т.е. $O_3 / O_{3eq} \approx 1$) и далее будет отслеживать динамику $O_{3eq}(t)$ и эволюционировать с характерным временем $\tau_{O_{3eq}}$. В

случае, когда $\tau_{O_3} > \tau_{O_{3eq}}$, концентрация озона будет «отставать» от «убегающего» от нее равновесного значения O_{3eq} , так что в некоторые интервалы локального времени отношение O_3 / O_{3eq} может на нескольких порядков отличаться от 1. Действительно, анализ локальной динамики $O_3(t)$ и $O_{3eq}(t)$ по модельным данным (см., например, рисунок 3.4), показывает, что величина O_3 / O_{3eq} начинает быстро нарастать/убывать, когда локальное значение τ_{O_3} становится больше характерного времени изменения его локальной равновесной концентрации. При этом на высотах чуть выше границы равновесия озона z_{eq} (см. рисунок 3.1) почти всегда $\tau_{O_3} < \tau_{O_{3eq}}$, а при сравнительно небольшом превышении над пороговой высотой обычно выполняется соотношение $\tau_{O_3} \ll \tau_{O_{3eq}}$.

Таким образом, в качестве критерия выполнимости условия ХРНО в первом приближении можно принять условие:

$$\tau_{O_3} < \tau_{O_{3eq}} = \frac{k_{12} \cdot O_{3eq}}{k_9 \cdot O_2 \cdot M \frac{d}{dt} \left(\frac{O}{H} \right)} \quad (3.7)$$

и для вывода критерия выполнимости условия ХРНО необходимо найти уравнение эволюции отношения $\frac{O}{H}$. Для этого мы использовали БДМ мезосферной ФХС (1.11), которая в ночное время выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha \cdot H - \mu \cdot O \\ \frac{dH}{dt} = -\sigma \cdot \frac{H^2}{O} - \beta \cdot \frac{H^2}{O^2} \end{cases} \quad (3.8)$$

где $\alpha = 2k_6 \cdot O_2 \cdot M$, $\mu = k_9 \cdot O_2 \cdot M$, $\beta = 2 \frac{k_3 k_6^2}{k_5 k_4} \cdot O_2^2 \cdot M^2$, $\sigma = 2 \frac{k_6 (k_2 + k_{18})}{k_5} \cdot O_2 \cdot M$. В работе

автора диссертации [109] было показано, что наиболее существенными слагаемыми, определяющими динамику системы (3.8), являются первые слагаемые в каждом из двух ее уравнений. Таким образом, если в первом приближении не учитывать вторые слагаемые, то эта система легко решается и

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{O}{H} \right) = -(\alpha - \sigma) \quad (3.9)$$

Отметим, что $\alpha > \sigma$, поскольку $k_5 > k_2 + k_{18}$. Комбинируя выражения (3.7) и (3.9), находим выражение для характерного времени изменения равновесной концентрации озона:

$$\tau_{O_3 eq} = \frac{k_3 \cdot O_{3 eq}}{\mu(\alpha - \sigma)}. \quad (3.10)$$

Учитывая, что вблизи кривой равновесия и всюду выше $O_{3 eq} \approx O_3$, получаем критерий применимости условия равновесия ночного озона:

$$Cr = \frac{\tau_{O_3}}{\tau_{O_3 eq}} = 2 \frac{k_6 \cdot k_9 \cdot M^2 \cdot O_2^2}{k_{12}} \left(1 - \frac{k_2 + k_{18}}{k_5} \right) \cdot \frac{1}{k_{12} \cdot H \cdot O_3} < 1. \quad (3.11)$$

Данный критерий при разных значениях Cr был наложен на распределения $\langle O_3 / O_{3 eq} \rangle$, представленные на рисунке 3.1. Оказалось, что линия $Cr = \tau_{O_3} / \tau_{O_3 eq} = 0.1$ хорошо повторяет кривую равновесия ночного озона (см. рисунок 3.6). Данный результат можно проиллюстрировать следующим образом. При асимптотически корректном предположении об экспоненциальной эволюции равновесной концентрации озона вблизи некоторого локального значения:

$$O_{3 eq}(t) = O_{3 eq}(0) \cdot e^{\pm t / \tau_{O_3 eq}}$$

и $\tau_{O_3}, \tau_{O_3 eq} \approx const$ уравнение (3.3) легко решается. Его решение при $t \gg \tau_{O_3}$ выглядит следующим образом:

$$O_3(t) / O_{3 eq}(t) \approx 1 \pm \tau_{O_3} / \tau_{O_3 eq}.$$

Поэтому неслучайно, что линия $\tau_{O_3} / \tau_{O_3 eq} = 0.1$ лежит вблизи кривой равновесия озона, которая соответствует условию (3.2).

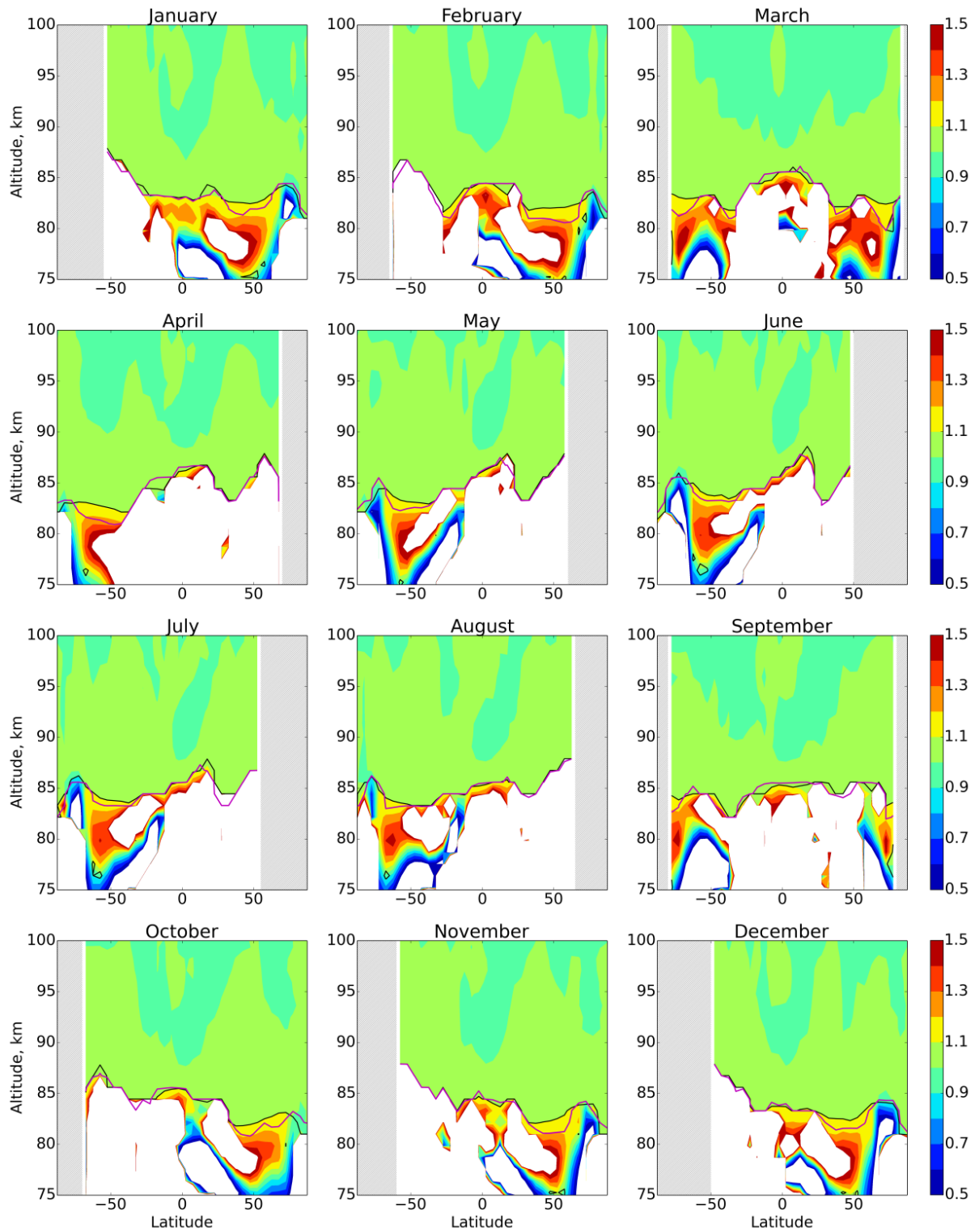


Рисунок 3.6 – Усредненные по долготе и времени (за месяц) ночные распределения $\langle O_3 / O_{3_{eq}} \rangle$ по результатам расчета 3D модели с динамикой СОММА-ІАР. Черными линиями указаны кривая равновесия, выше которой выполняется условие (3.2). Красными линиями показан уровень $\langle Cr \rangle = 0.1$.

Таким образом, искомый критерий выглядит следующим образом:

$$2 \frac{k_6 \cdot k_9 \cdot M^2 \cdot O_2^2}{k_{12}} \left(1 - \frac{k_2 + k_{18}}{k_5} \right) \cdot \frac{1}{k_{12} \cdot H \cdot O_3} \leq 0.1. \quad (3.12)$$

Отметим, что этот критерий зависит от измеряемых характеристик МНТ (температуры и концентрации воздуха) и произведения $H \cdot O_3$. Известно, что реакция $H + O_3 \rightarrow O_2 + OH$ является основным источником для всех возбужденных состояний OH . Поэтому, используя модель определенных уровней OH^* , излучение которых измеряется в конкретных экспериментах, произведение $H \cdot O_3$ можно также выразить посредством измеряемых характеристик.

Напомним, что в случае спутниковой кампании SABER измеряется суммарное ИК излучение OH^* вблизи 2 мкм в результате переходов (9-7) и (8-6) ($VER_{2\mu m}$). В работах [55, 57] представлена модель излучения уровней $OH(v=9,8)$. В работе [58] некоторые коэффициенты были исправлены. В результате эта модель выглядит следующим образом:

$$VER_{2\mu m} = k_{12} \cdot H \cdot O_3 \cdot A(T, M, O), \quad (3.13)$$

где $A(T, M, O)$ - функция, зависящая от соотношения концентраций в $v = 8, 9$, обратных радиационных времен жизни этих уровней, коэффициентов Эйнштейна переходов (9-8), (9-7) и (8-6), констант реакций $OH(v = 8, 9)$ с O_2 , N_2 и O , констант гашения (9 \rightarrow 8) при столкновениях с O_2 и N_2 :

$$A(T, M, O) = 0.47 / (215.05 + 2.5e-11 \cdot O_2 + 3.36e-13 \cdot \exp(220/T) \cdot N_2 + 3e-10 \cdot O) \cdot 118.35 + 0.34 / (178.06 + 4.8e-13 \cdot O_2 + 7e-13 \cdot N_2 + 1.5e-10 \cdot O) \cdot 117.21 + 0.47 / (215.05 + 2.5e-11 \cdot O_2 + 3.36e-13 \cdot \exp(220/T) \cdot N_2 + 3e-10 \cdot O) \cdot (20.05 + 4.2e-12 \cdot O_2 + 4e-13 \cdot N_2) / (178.06 + 4.8e-13 \cdot O_2 + 7e-13 \cdot N_2 + 1.5e-10 \cdot O) \cdot 117.21.$$

Таким образом, комбинируя выражения (3.12)-(3.13), получаем выражение для критерия выполнения условия равновесия озона, которое теперь полностью зависит только от измеряемых характеристик (T , M и $VER_{2\mu m}$):

$$VER_{2\mu m} \geq VER_{2\mu m}^{\min}(T, M) = 20 \cdot \frac{k_6 \cdot k_9}{k_{12}} M^2 \cdot O_2^2 \left(1 - \frac{k_2 + k_{18}}{k_5} \right) \cdot A(T, M, O = 0). \quad (3.14)$$

Отметим, что $VER_{2\mu m}$ является одной из немногих характеристик МНТ, измеряемых с высокой точностью с соотношением сигнал/шум 100-1000 на рассматриваемых высотах [55].

В заключении этого раздела кратко изложим общую последовательность действий при построении критерия равновесия других МП атмосферы. Временная эволюция интересующей нас атмосферной ФХС на некоторой высоте описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = I_i - \frac{x_i}{\tau_i} + Tr_i, \quad i = 1, \dots, N$$

где x_i - концентрации компонент этой ФХС, $I_i = I_i(x_{j=1, \dots, N}, t)$ - их фотохимические источники, $\tau_i = \tau_i(x_{j=1, N}, t)$ - времена жизни, определяемые фотохимическими стоками, Tr_i - общий член, описывающий перенос. Явная зависимость от времени отражает возможность нестационарности параметров системы, например, зависимость констант фотодиссоциации от времени. Равновесная концентрация k -ой переменной этой системы $x_k^{eq} = I_k \cdot \tau_k$, а ее время эволюции:

$$\tau_k^{eq} = \frac{I_k \cdot \tau_k}{\left| \frac{d}{dt} (I_k \cdot \tau_k) \right|}.$$

Таким образом, общее выражение для критерия равновесия k -ой переменной выглядит следующим образом:

$$Cr = \frac{\tau_k}{\tau_k^{eq}} = \frac{\left| \frac{d}{dt} (I_k \cdot \tau_k) \right|}{I_k} = \frac{\left| \frac{\partial}{\partial t} (I_k \cdot \tau_k) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial x_j} (I_k \cdot \tau_k) \cdot \left(I_j - \frac{x_j}{\tau_j} + Tr_j \right) \right|}{I_k} \ll 1$$

Не останавливаясь на подробном анализе, тем не менее, отметим, что в каждом конкретном случае необходимо провести детальный численный и аналитический анализ отдельных членов этого выражения и оставить наиболее важные, что может значительно упростить критерий равновесия и сделать его применимым для практического использования при обработке экспериментальных данных.

3.4 Граница равновесия ночного озона по спутниковым данным SABER/TIMED

В данном разделе по спутниковым данным с помощью критерия (3.14) была найдена нижняя граница равновесия ночного озона в зависимости от локального времени суток, времени года и координат.

Мы использовали версию 2.0 (Level2A) [44] базы данных SABER за 2004 г, содержащую, в частности, одновременные профили $VER_{2 \mu m}$, O_3 и T на сетке давления (p) в интервале 0.002–0.02 гПа (примерно 76–90 км), а также профили M , O_2 и N_2 , определенные из уравнения состояния идеального газа. Были приняты во внимание данные, отвечающие зенитному углу Солнца $\theta > 95^\circ$. Локальная позиция нижней границы ХРНО соответствует уровню давления p_{eq} , где $VER_{2 \mu m}(p_{eq}) = VER_{2 \mu m}^{\min}(T(p_{eq}), p_{eq})$ (см. рисунок 3.7).

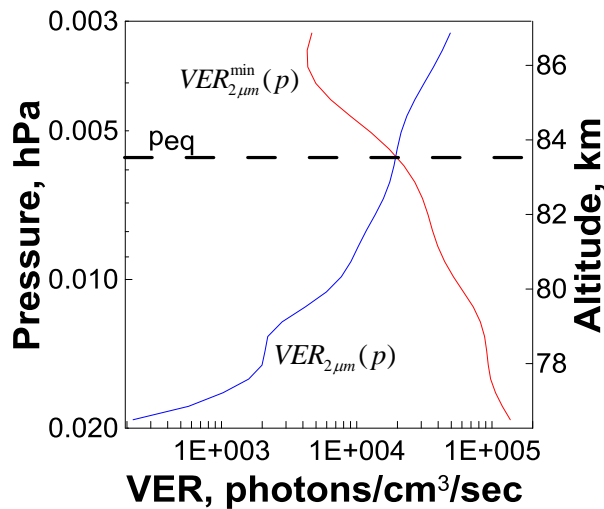


Рисунок 3.7 – Пример вертикальных профилей $VER_{2\mu m}(p)$ и $VER_{2\mu m}^{\min}(p)$, дата: 28 июля 2004, координаты: (32.02°N, 306.04°W).

Диапазон широт, покрываемых траекторией спутника за каждый месяц, был разбит на 20 интервалов $\sim (5.5^\circ-8^\circ)$ каждый. За месяц наблюдений SABER в одну ячейку попадает от 1500 до 3000 одиночных значений p_{eq} . Для каждого бина мы вычисляем среднемесячные зональные средние распределения $\langle p_{eq} \rangle$ (здесь, как и ранее, угловые скобки используются для обозначения усредненных (по времени и пространству) значений) и стандартного отклонения $\sigma_{p_{eq}}$. Для ежегодных усредненных распределений мы используем 40 интервалов $\sim 4^\circ$ каждый.

Положение границы ХРНО для разных месяцев и в среднем за 2004 г. показано на рисунках 3.8-3.9. Во-первых, можно отметить, что эта граница почти всегда находится выше высоты 80 км, которая, напомним, является нижней границей применения условия ХРНО для восстановления пространственно-временных распределений Н и О из данных SABER [55, 57, 58]. Во-вторых, многие особенности зависимости положения границы от широты в северном полушарии повторяются в южном полушарии шесть месяцев спустя. В частности, максимум $\langle p_{eq} \rangle + \sigma_{p_{eq}}$ достигает ~ 86 км на $\sim 60^\circ$ с.ш. в мае – июле и на $\sim 60^\circ$ ю.ш. в ноябре – январе. Заметное исключение из этого правила наблюдается в январе – марте, когда по направлению к северному полюсу граница монотонно опускается до своего абсолютного минимума (77–78 км). Спустя полгода (в июле – сентябре) зависимость от широты в южном полушарии заметно иная, в частности, вблизи южного полюса граница ХРНО лежит выше 80 км. Эта особенность приводит к асимметрии среднегодовой границы ХРНО в полярных широтах (см. рисунок 3.9). Интересно также отметить, что зависимость положения границы от широты имеет локальный минимум на экваторе во все месяцы.

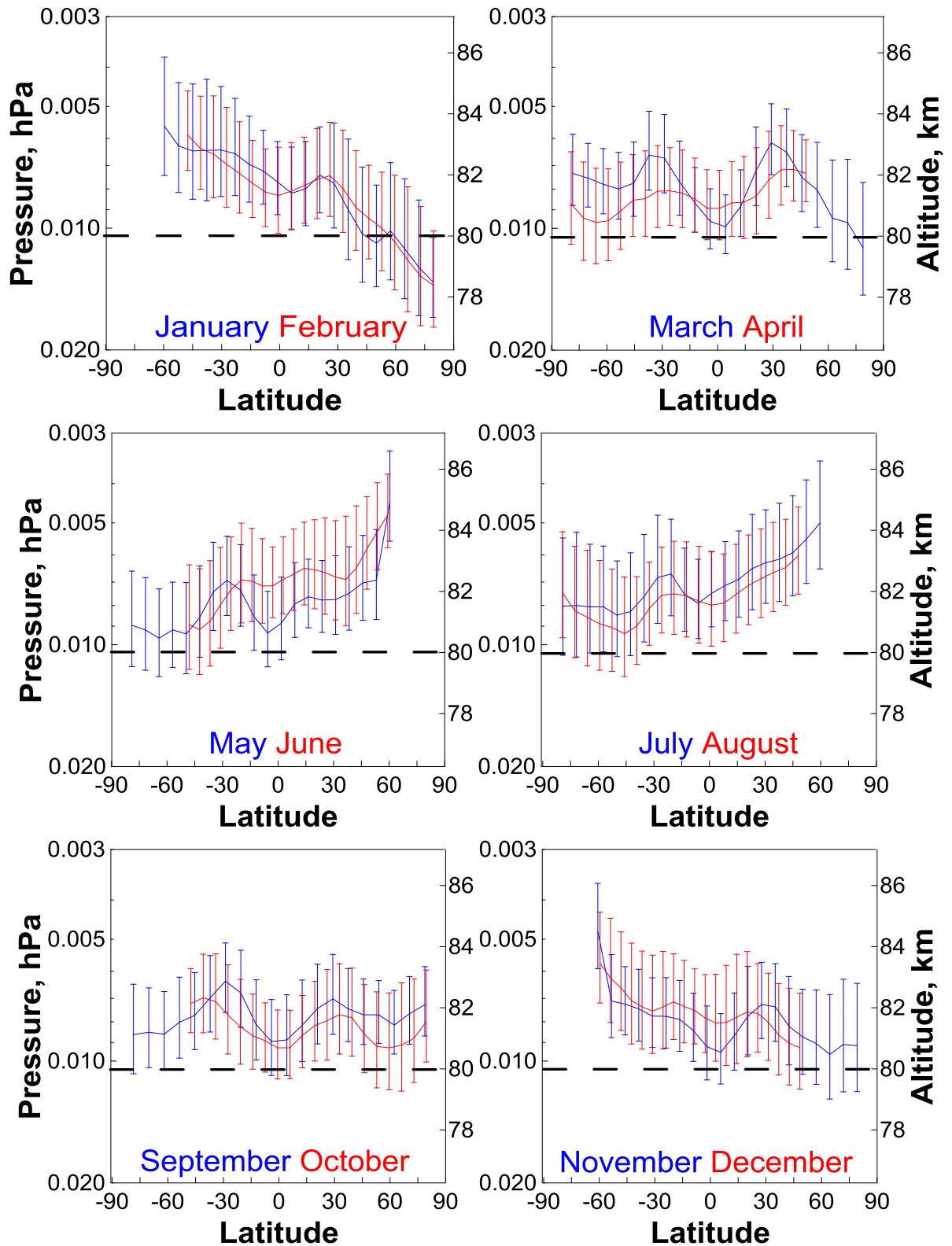


Рисунок 3.8 – Усредненная (за каждый месяц 2004 г. и по зональной координате) граница равновесия ночного озона по данным SABER со стандартным отклонением (бары).

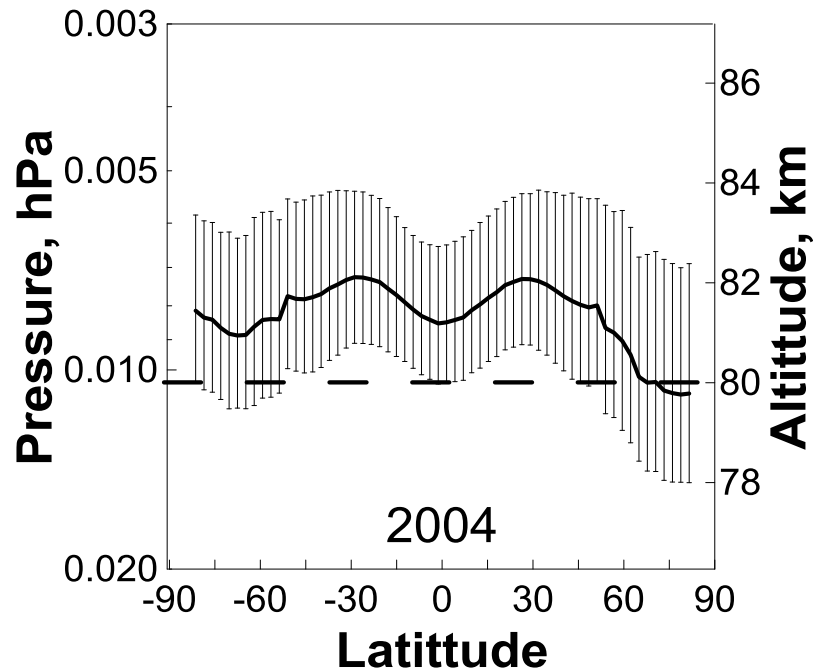


Рисунок 3.9 – Усредненная (за весь 2004 г. и по зональной координате) граница равновесия ночного озона по данным SABER со стандартным отклонением (бары).

Таким образом, в зависимости от сезона, широты и года граница равновесия ночного озона варьируется в диапазоне 77–86 км, что в целом подтверждает выводы теоретического анализа, представленные в разделе 3.2. Анализ чувствительности положения границы ХРНО к неопределенности параметров (констант реакций, определяющих критерий (3.14), см. Таблицу 1.1) и температуры показывает, что средняя неопределенность положения границы составляет менее 0.5 км. В частности, увеличение всех температурных данных на 5 К приводит к (1-5)% росту среднемесячных значений $\langle p_{eq} \rangle$ в зависимости от сезона и широты.

Также мы оценили влияние неучитываемых реакций. Например, выражение (3.5) включает в себя только единственную реакцию разрушения озона за счет реакции (12), см. Таблицу 1.1. Второй важной реакцией разрушения озона является реакция (10) $O + O_3 \rightarrow 2O_2$. Наши расчеты показывают, что соотношение этих химических стоков озона вблизи границы ХРНО колеблется в диапазоне $50\text{-}10^5$ в зависимости от сезона и широты. Это доказывает обоснованность пренебрежения реакцией (10) в нашем анализе.

Пространственно-временная эволюция границы ХРНО в другие годы имеет динамику, в целом схожую с 2004, за исключением, главным образом, отмеченной выше особенности. В частности, результаты обработки данных SABER за 2003 и 2005 гг. (см. рисунок 3.10) показывают, что зависимость положения границы ХРНО от широты в январе – марте 2004 г. выше 60°N (см. рисунок 3.8) была аномальной и, по-видимому, связана с очень необычной динамикой стратосферного полярного вихря в течение арктической зимы 2003-2004 гг., которая

была «remarkable winter in the 50-year record of meteorological analyses». Это означает, что граница равновесия ночного озона является чувствительным индикатором эволюции средней атмосферы.

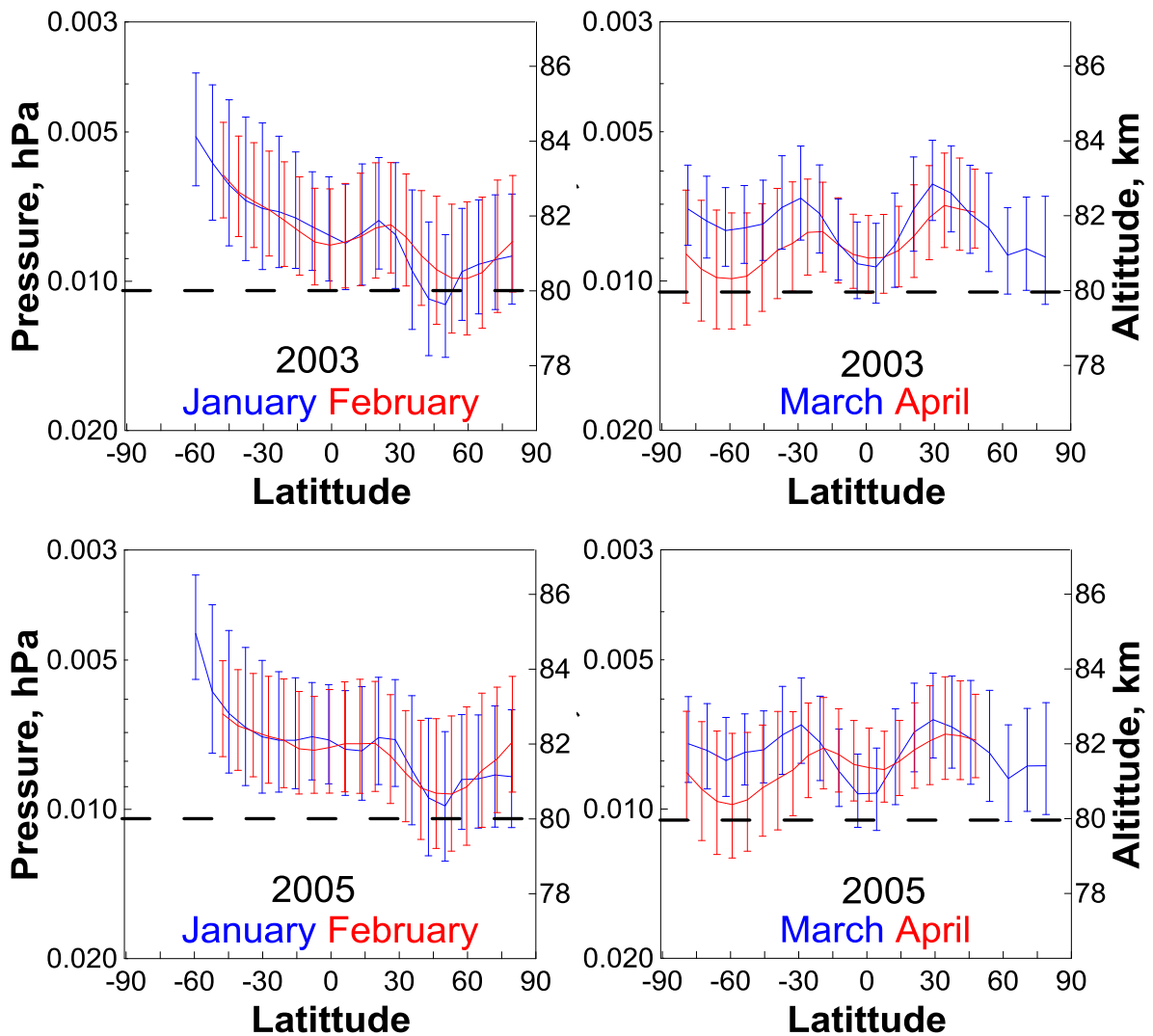


Рисунок 3.10 –То же, что и на рисунке 3.8, но в январе-апреле 2003 и 2005 гг.

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

На примере данных SABER, измеренных в 2004 г., проведена оценка ошибок в распределениях ночных концентраций O и H, восстанавливаемых без учета границы равновесия ночного озона. Следуя работе [55], концентрация O определялась с помощью выражения:

$$k_9 \cdot M \cdot O_2 \cdot O \cdot A(T, M, O) = VER_{2\mu m}, \quad (3.15)$$

которое есть результат комбинации (3.13) и условия ХРНО:

$$k_{12} \cdot H \cdot O_3 = k_9 \cdot M \cdot O_2 \cdot O. \quad (3.16)$$

Как следует из вышеизложенного, для каждого профиля $O(p)$ существует два диапазона давлений: $p \geq p_{eq}$, где выражение (3.15) является правильным, и $p < p_{eq}$, где восстанавливаемая концентрация O может включать неизвестную систематическую ошибку из-за недействительности условия (3.16). Таким образом, мы построили двухмесячные усредненные высотно-широтные распределения $\langle O(p, lat) \rangle$ и сравнили их с распределениями $\langle O(p, lat) \rangle^{eq}$, в которых каждый отдельный профиль $O(p)$ был усечен на соответствующей (индивидуальной для каждого профиля) высоте p_{eq} . Отношение $R_o = \langle O(p, lat) \rangle^{eq} / \langle O(p, lat) \rangle$ (см. рисунок 3.11) можно рассматривать как систематическую ошибку восстановления концентрации O из-за невыполнения условия (3.16). Отметим, что уровень $R_o = 1.25$ соответствует теоретической систематической ошибке O из-за неопределенности данных измерений и параметров модели, оцененной в работе. Можно видеть, что высотно-широтная область, где $R_o \geq 1.25$, является значительной во все сезоны и составляет около половины общей площади в диапазоне высот 80–85 км. Максимум отношения $\langle O(p, lat) \rangle^{eq} / \langle O(p, lat) \rangle$ расположен на высотах 80–81 км и в зависимости от сезона варьируется в диапазоне значений 5–8.

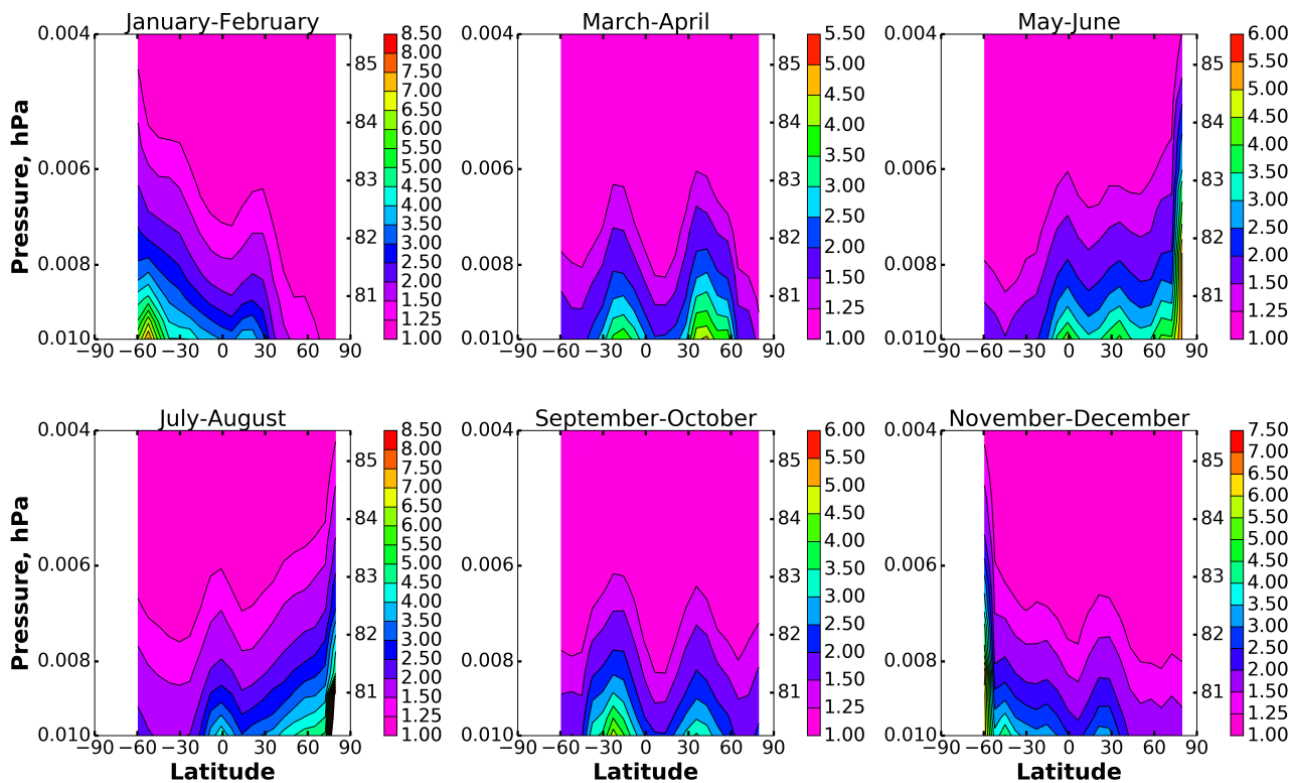


Рисунок 3.11 – Отношение двух распределений концентрации O , восстановленных по данным SABER за 2004 г. с учетом критерия равновесия ночного озона и без учета этого критерия.

Следуя работе [57], концентрация N определялась по данным SABER и восстановленным распределениям O с помощью выражения:

$$H = VER_{2\mu m} / (k_{12} \cdot O_3 \cdot A(T, M, O)). \quad (3.17)$$

Чтобы оценить систематическую ошибку N из-за смещенности O , мы сравнили профили $H(p) = H(O)$ и $H^{R_o}(p) = H(O \cdot R_o)$. Результаты сравнения двухмесячных усредненных распределений $\langle H \rangle$ и $\langle H^{R_o} \rangle$ представлены на рисунке 3.12. Можно видеть, что, в отличие от O , возможная ошибка N , связанная с использованием условия (3.16), не превышает 0.5%, т.е. является несущественной. Эти результаты также показывают, что вблизи границы равновесия ночного озона и ниже нее хорошо выполняется соотношение $A(T, M, O) \approx A(T, M, O = 0)$, подтверждая независимость критерия (3.14) от локальной концентрации O .

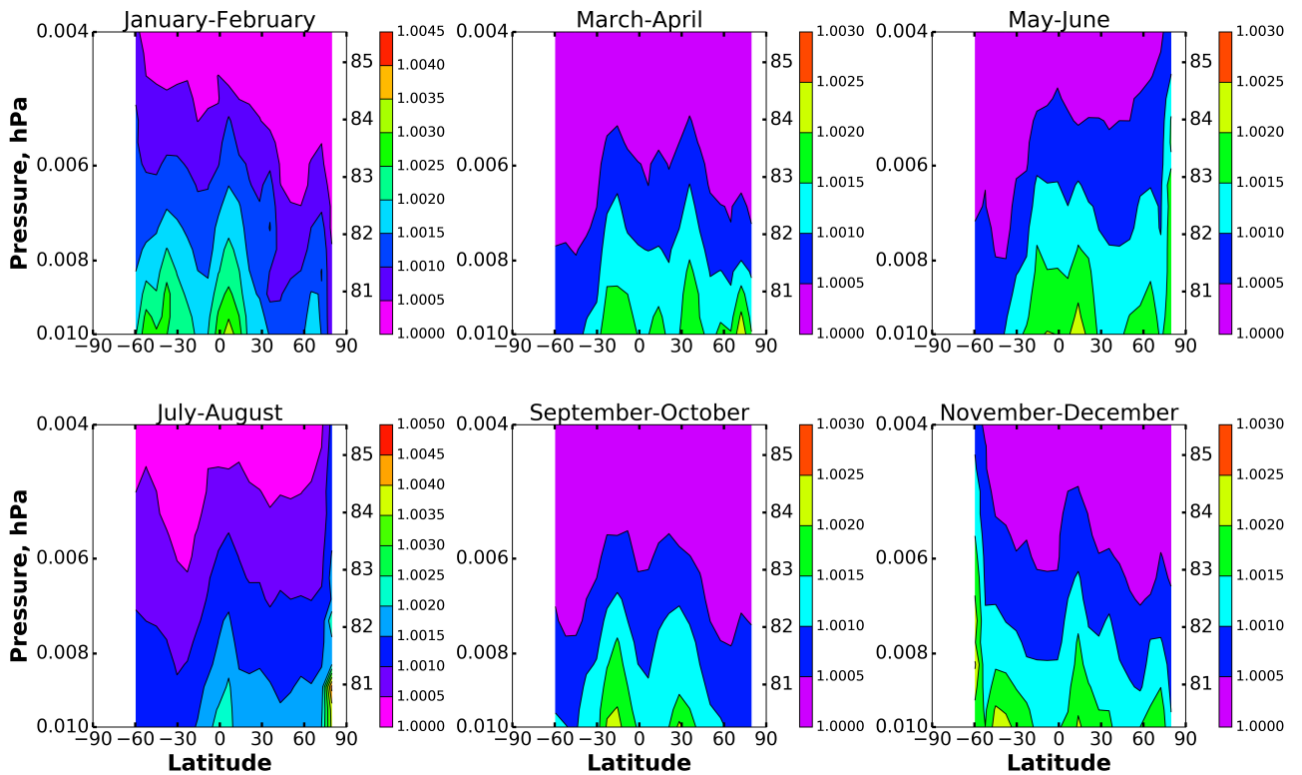
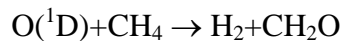
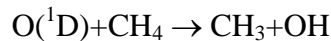
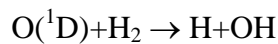
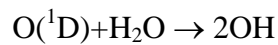


Рисунок 3.12 – Отношение двух распределений концентрации N , восстановленных по данным SABER за 2004 г. с учетом критерия равновесия ночного озона и без учета этого критерия.

Таким образом, представленные результаты показывают, что применение условия равновесия озона для восстановления ночных O и N вне границ области, где это равновесие выполняется, приводит к значительной (до 5-8 раз) недооценке концентрации O в диапазоне высот 80–85 км, но практически не сказывается на качестве восстановления N .

3.6 Восстановление пространственно-временных распределений ночных концентраций $O(^1D)$ в области мезопаузы по данным спутниковых измерений SABER/TIMED

Дневной $O(^1D)$ считается одним из важных МП стратосферы, мезосферы и термосферы, поскольку он играет важную роль в химическом, радиационном и тепловом балансе этих областей [106]. Во-первых, $O(^1D)$, образующийся, главным образом, при фотолизе O_2 и O_3 , является посредником, участвующим в трансформации поглощенной энергии солнечного излучения в нагрев этой области и, в частности, в возбуждение $N_2(v)$ и $CO_2(v)$ [79, 210]. Также атомы $O(^1D)$ участвуют в реакциях разрушения долгоживущих парниковых газов [211], окислении CH_4 и образовании HO_x и NO_x компонент, например:



Более того, красная линия излучения атомов $O(^1D)$ является одним из наиболее важных явлений свечения атмосферы, которое используется для диагностики ионосферы, например, для отслеживания электронной плотности и нейтральных ветров в F-области [212]. Поэтому многие статьи и экспериментальные кампании посвящены измерениям характеристик фотолиза O_3 и образования $O(^1D)$ [213, 214].

До недавнего времени считалось, что вышеуказанные процессы ночью прекращаются, так как отсутствует постоянный источник $O(^1D)$, а время жизни этой компоненты чрезвычайно мало (менее 1 с). В принципе, $O(^1D)$ может генерироваться в ореолах спрайтов, но на короткое время в 1 мс [217]. Недавно в работах [76, 77] на основании лабораторных экспериментов было предположено, что $O(^1D)$ может быть получен в области мезопаузы посредством процесса $OH(v \geq 5) + O(^3P) \rightarrow OH(0 \leq v' \leq v-5) + O(^1D)$, то есть в результате многоквантового тушения высоковозбужденных состояний OH за счет столкновений с атомарным кислородом в основном состоянии. В работе [78] показано, что новая модель A-band O_2 , которая учитывает этот процесс, хорошо (качественно и количественно) описывает результаты предшествующих ночных ракетных измерений профилей объемной скорости эмиссии этого свечения. Таким образом, было доказано, что процесс $OH(v \geq 5) + O(^3P) \rightarrow OH(0 \leq v' \leq v-5) + O(^1D)$ действительно имеет место в ночной мезопаузе и производимые им распределения $O(^1D)$ можно оценить по данным спутниковых измерений SABER/TIMED.

Все процессы, используемые ниже для определения $O(^1D)$, суммированы в Таблице 3.1. Исходные экспериментальные данные: локальные значения $VER_{2 \mu m}$, O_3 , T, M, O_2 и N_2 . Мы

используем новую модель $\text{OH}(v)$ из работы [62]. Их «модель наилучшего соответствия» включает в себя все обычно используемые процессы производства и потерь $\text{OH}(v)$ (см. Таблицу 3.1), но некоторые параметры модели, в частности, коэффициенты процессов $\text{OH}(v) + \text{O}_2$ и $\text{OH}(v \geq 5) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH}(0 \leq v' \leq v-5) + \text{O}(^1\text{D})$, были скорректированы с использованием профилей скорости объемной эмиссии в четырех различных длинах волн, измеренных SABER и SCIAMACHY.

Таблица 3.1 – Список процессов, учитываемых при восстановлении $\text{O}(^1\text{D})$. М – молекула воздуха.

	Процесс	Скорость (с учетом реакций из Таблицы 1.1)
1	$\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}(v)$	k_{12} $R_1(v) = k_{12} \cdot f(v)$
2	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	k_9
3	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$	k_{10}
4	$\text{OH}(v) \rightarrow \text{OH}(v') + h\nu$	$R_4(v, v')$
5	$\text{OH}(v) + \text{N}_2 \rightarrow \text{OH}(v') + \text{N}_2$	$R_5(v, v')$
6	$\text{OH}(v) + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH}(v') + \text{O}_2$	$R_6(v, v')$
7	$\text{OH}(v) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$R_7(v)$
8	$\text{OH}(v) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH}(v') + \text{O}$	$R_8(v, v')$
9	$\text{OH}(9) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH}(3,4) + \text{O}(^1\text{D})$	R_9
10	$\text{OH}(8) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH}(3) + \text{O}(^1\text{D})$	R_{10}
11	$\text{OH}(7) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH}(\leq 2) + \text{O}(^1\text{D})$	R_{11}
12	$\text{OH}(6) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH}(\leq 1) + \text{O}(^1\text{D})$	R_{12}
13	$\text{OH}(5) + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{OH} + \text{O}(^1\text{D})$	R_{13}
14	radiative decay of $\text{O}(^1\text{D})$	R_{14}
15	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	R_{15}
16	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	R_{16}

Из-за крайне малых значений химического времени жизни (менее 1 с) $\text{O}(^1\text{D})$ можно рассматривать в химическом равновесии без учета критерия этого равновесия:

$$O(^1D) = \frac{R_9 \cdot \text{OH}(9) \cdot \text{O}(^3P) + R_{10} \cdot \text{OH}(8) \cdot \text{O}(^3P) + R_{11} \cdot \text{OH}(7) \cdot \text{O}(^3P) + R_{12} \cdot \text{OH}(6) \cdot \text{O}(^3P) + R_{13} \cdot \text{OH}(5) \cdot \text{O}(^3P)}{R_{14} + R_{15} \cdot \text{O}_2 + R_{16} \cdot \text{N}_2}. \quad (3.18)$$

Таким образом, для расчета локального значения $O(^1D)$ мы должны определить локальные концентрации $OH(v=5-9)$ и $O(^3P)$. Вследствие крайне низких значений химического времени жизни (менее 1 сек), все состояния $OH(v=1-9)$ можно рассматривать в химическом равновесии:

$$OH(v) = F_v(P_{OH}, M, T, O), \quad (3.19)$$

где $P_{OH} = k_{12} \cdot H \cdot O_3$, $F_v(\dots)$ - известные функции, соответствующие процессам производства и потерь каждого $OH(v=1-9)$, представленные в Таблице 3.1. В свою очередь, локальные значения O и P_{OH} определяются путем решения следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} P_{OH} = k_9 \cdot O \cdot O_2 \cdot M - k_{10} \cdot O \cdot O_3 \\ VER_{2\mu m} = R_4(9,7) \cdot F_9(P_{OH}, M, T, O) + R_4(8,6) \cdot F_8(P_{OH}, M, T, O), \\ P_{OH} \geq P_{OH}^{min} = 20 \frac{k_6 \cdot k_9 \cdot O_2^2 \cdot M^2}{k_{12}} \left(1 - \frac{k_2 + k_{18}}{k_5}\right) \end{cases}, \quad (3.20)$$

где последнее выражение следует из критерия равновесия ночного озона (3.12).

Таким образом, для восстановления $O(^1D)$ на некоторой высоте сначала определяются локальные значения O и P_{OH} с помощью системы (3.20), далее из (3.19) находятся концентрации $OH(v=5-9)$, после чего значения O , P_{OH} и $OH(v=5-9)$ используются для определения концентрации $O(^1D)$ посредством выражения (3.18).

Как и ранее, мы использовали версию 2.0 (Level2A) [44] базы данных SABER за 2003-2005 гг., содержащую, в частности, одновременные профили $VER_{2\mu m}$, O_3 и T на сетке давления (p) в интервале 0.01–0.0001 гПа (примерно 80–105 км), а также профили M , O_2 и N_2 , определенные из уравнения состояния идеального газа. Приняты во внимание данные, отвечающие зенитному углу Солнца $\theta > 95^\circ$. Диапазон широт, покрываемых траекторией спутника за каждый месяц, был разбит на 20 интервалов $\sim (5.5^\circ-8^\circ)$ каждый. За месяц наблюдений SABER в одну ячейку попадает от 1500 до 3000 одиночных профилей концентрации $O(^1D)$. Для каждого бина мы вычисляем среднемесячные зональные средние распределения $\langle O(^1D) \rangle$. Для ежегодных усредненных распределений мы используем 40 интервалов $\sim 4^\circ$ каждый.

Среднемесячные распределения $\langle O(^1D) \rangle$ в каждом месяце 2003-2005 гг. показаны на рисунках 3.13–3.15.

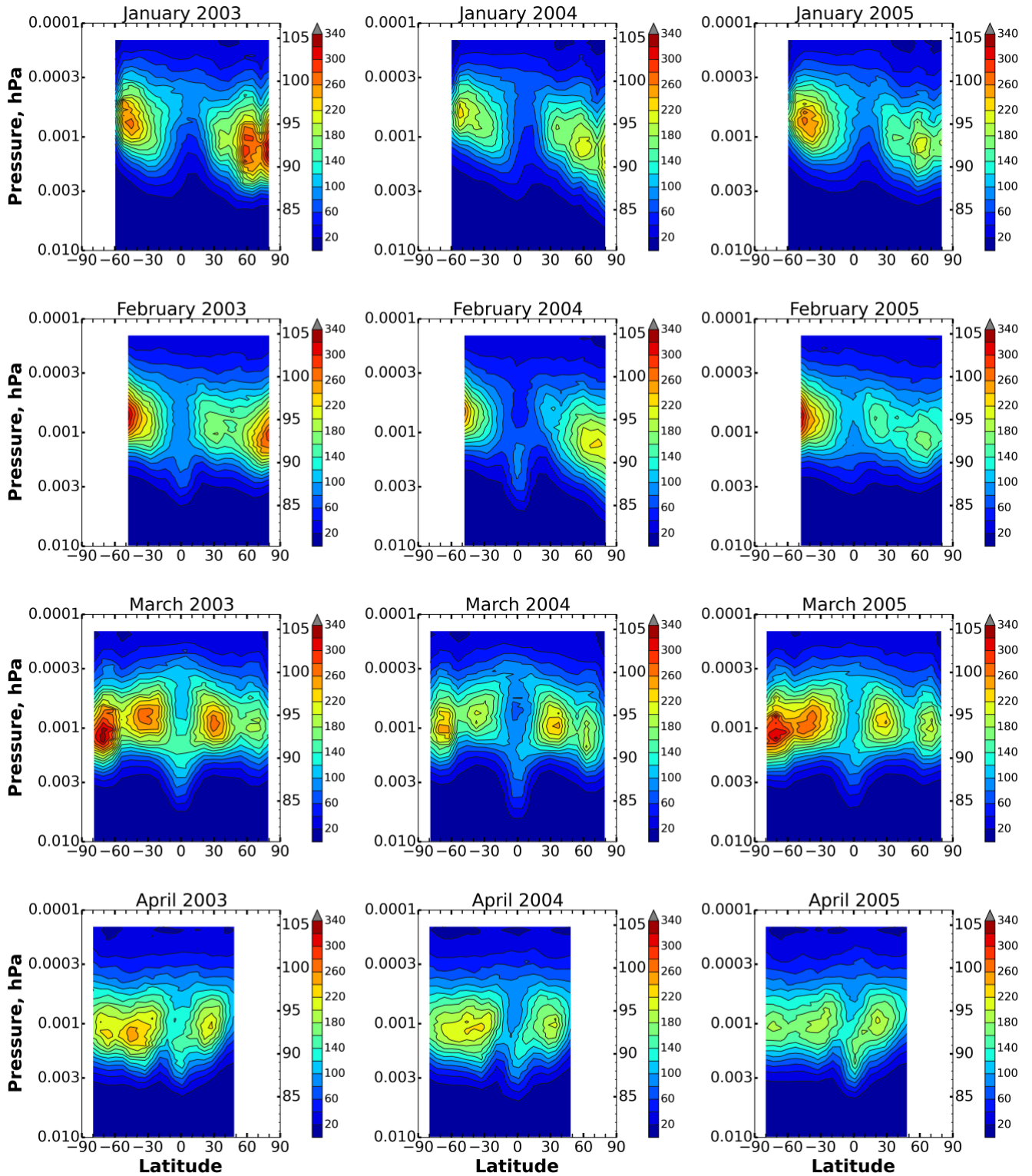


Рисунок 3.13 – Среднемесячная концентрация $O(^1D)$ (в см^{-3}) в январе-апреле 2003-2005 гг.

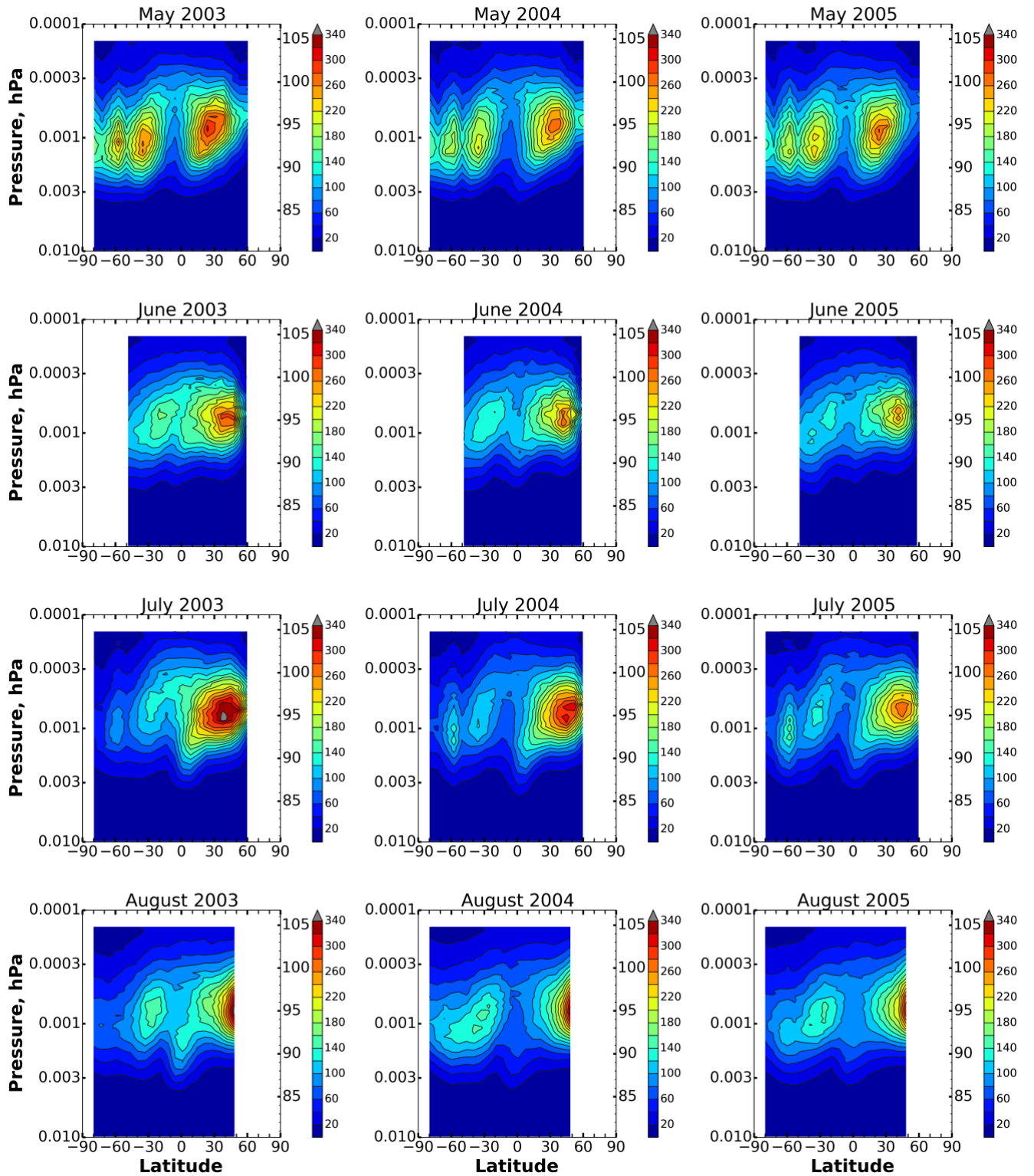


Рисунок 3.14 – Среднемесячная концентрация $O(^1D)$ (в cm^{-3}) в мае-августе 2003-2005 гг.

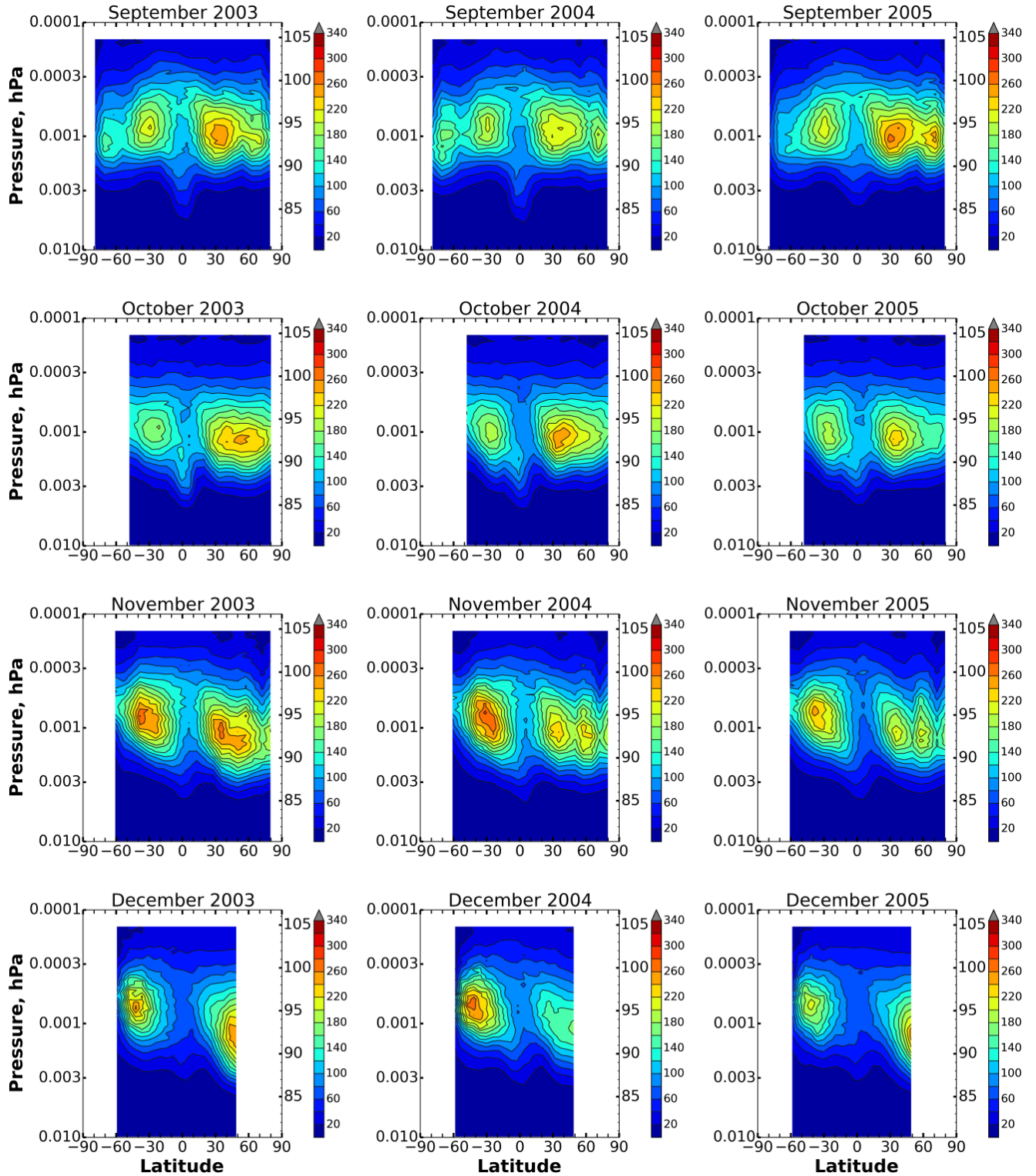


Рисунок 3.15 – Среднемесячная концентрация $O(^1D)$ (в cm^{-3}) в сентябре-декабре 2003-2005 гг.

Проведем анализ представленных данных на примере 2003 года. В зависимости от диапазона широт, покрываемых траекторией спутника в конкретный месяц, можно видеть наличие от 2 до 4 максимумов, локализованных по высоте ($\sim 92-96$ км) и широте ($\sim 20-40^\circ\text{S,N}$ и $\sim 60-80^\circ\text{S,N}$). Значения максимумов достигают 300 см^{-3} и более в обоих полушариях, например, в январе-марте и мае-августе. Тем не менее, годовой цикл южного $\text{O}(^1\text{D})$ демонстрирует определенные отличия от северного, т.е. многие особенности $\langle\text{O}(^1\text{D})\rangle$ в южном полушарии не повторяются в северном полушарии со сдвигом на 6 месяцев. В частности, распределения в январе-феврале имеют 2 ярко выраженных максимума с близкими значениями (до 300 см^{-3}): первый находится на ~ 95 км и $\sim 50-60^\circ\text{S}$, второй - на ~ 93 км и $\sim 60-80^\circ\text{N}$. Спустя полгода (июль-август) можно увидеть 1-2 слабых максимума в южном полушарии и 1 ярко выраженный максимум на ~ 95 км и $\sim 40-50^\circ\text{N}$. Аналогичную картину можно заметить при сравнении распределений $\langle\text{O}(^1\text{D})\rangle$ в июне и декабре. Траектория спутника в марте и сентябре позволяет наблюдать одновременно 4 максимума. Отметим, что южный высокоширотный максимум (до 340 см^{-3}) в марте не соответствует относительно слабому северному высокоширотному максимуму в сентябре.

Эволюция $\langle\text{O}(^1\text{D})\rangle$ в 2004-2005 гг. очень похожа на 2003 г., но можно выделить некоторые отличия. Во-первых, в январе-феврале 2004 г. имеется ярко выраженная особенность выше 60°N ниже 90 км, которая не проявляется в 2003 и 2005 гг. В предыдущем разделе диссертации были обнаружены аналогичные особенности в широтной зависимости границы химического равновесия ночного озона в январе – марте 2004 г. севернее 60°N , что было связано с аномальной динамикой стратосферного полярного вихря в течение арктической зимы 2003–2004 гг. Есть также дополнительные особенности эволюции $\langle\text{O}(^1\text{D})\rangle$, которые имеют место в одном году, но отсутствуют в другие два года. В частности, северный высокоширотный максимум в январе-феврале 2003 г. заметно выше (по величине), чем в январе-феврале 2004-2005 гг. Южный высокоширотный максимум (до 340 см^{-3}) в марте 2003 г. соответствует такому же максимуму в марте 2005 г., но оба максимума заметно выше, чем в марте 2004 г. Обратное (по отношению к декабрю 2003 и 2005 гг.) соотношение наблюдается для значений южного и северного максимумов в декабре 2004 г.

Среднегодовые распределения $\langle\text{O}(^1\text{D})\rangle$ в 2003-2005 гг. показаны на рисунке 3.16. Можно видеть 1 слабый максимум на ~ 93 км и $\sim 65^\circ\text{S}$ со значениями $150-160\text{ см}^{-3}$ и 3 ярко выраженных максимума (со значениями до 230 см^{-3}) на ~ 95 км и $\sim 35^\circ\text{S}$, ~ 94 км и $\sim 40^\circ\text{N}$, ~ 93 км и $\sim 65-75^\circ\text{N}$. В целом, в северном полушарии несколько больше $\text{O}(^1\text{D})$, чем в южном.

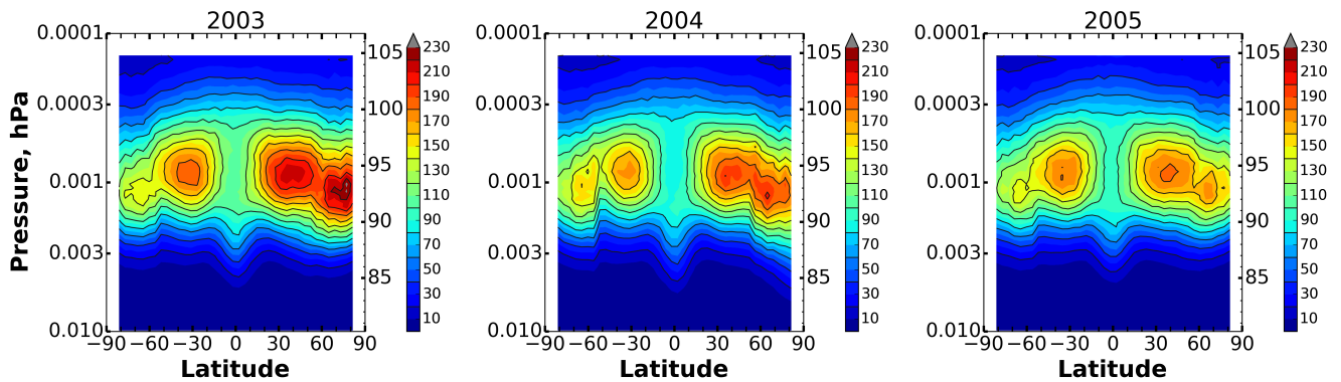


Рисунок 3.16 – Среднегодовые распределения $O(^1D)$ (в см^{-3}) в 2003-2005 гг.

Согласно различным ранним работам (см., например, [210, 215, 216, 218]), дневные концентрации $O(^1D)$ на высоте 90-100 км варьируются в диапазоне $(10^2-10^3) \text{ см}^{-3}$. В работе [106] представлена таблица (см. Таблицу А.6.2.с), в которой дневной $O(^1D)$ меняется с 70 см^{-3} на 90 км до 140 см^{-3} на 100 км. Полученные в данном разделе результаты показывают, что среднемесячные и среднегодовые ночные концентрации $O(^1D)$ на этих высотах могут достигать 300 см^{-3} и 200 см^{-3} соответственно. Другими словами, ночные концентрации $O(^1D)$ сравнимы с дневными концентрациями этой компоненты и, в принципе, процессы с участием ночного $O(^1D)$ могут заметно влиять на химический и тепловой баланс области мезопаузы. Анализ этого воздействия следует проводить с использованием глобальной трехмерной модели химического переноса мезосферы - нижней термосферы. Кроме того, это позволит найти измеримые характеристики этого региона, которые могут косвенно подтвердить результаты, полученные в данном разделе. В принципе, прямые доказательства существования слоя $O(^1D)$ в ночной мезопаузе могут быть получены с помощью натуральных измерений свечения $O(^1D)$ на длине волны 630 нм, которые могут быть выполнены, например, в рамках будущей ракетной миссии WADIS.

3.7 Экспериментальная регистрация двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы

В данном разделе индикаторы двухсуточных фотохимических осцилляций, разработанные в разделе 1.6, применены для поиска этого феномена по данным спутникового зондирования SABER/TIMED. Напомним, что наиболее выраженной особенностью этих осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между возможными значениями концентрации N в конце ночи, т.е. этот феномен следует искать по профилям N вблизи начала рассвета. Во-вторых, основным индикатором этих осцилляций в конкретном профиле N является выполнение следующих условий в определенном высотном слое толщиной ≥ 1 км: значения концентрации N должны быть больше $(0.5-1) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$,

$\tau_{\text{HO}_x} > 0.8 \cdot T_{\text{night}}$ и $\tau_{\text{O}} \leq 0.3 \cdot T_{\text{night}}$ (режим «высокого ночного Н»), где T_{night} - продолжительность ночи. В-третьих, равновесные концентрации ОН и HO_2 (1.43) позволяют корректно определять необходимые значения τ_{HO_x} и τ_{O} . В-четвертых, каждый найденный профиль Н в режиме «высокого ночного Н» желательно сопоставить с другим профилем Н (называемым «соседом»), полученным из данных, измеренных примерно в той же географической точке (с возможным горизонтальным смещением ≤ 100 км (см. раздел 1.6)), но ~ 24 часа до или ~ 24 часа после первого профиля. Если «сосед» демонстрирует режим «низкого ночного Н» ($N \ll 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $\tau_{\text{HO}_x, \text{O}} < 0.1 \cdot T_{\text{night}}$) в указанном высотном слое толщиной ≥ 1 км так, что оба Н профиля вместе образуют структуру, подобную петле гистерезиса, как на рис. 1.1б, то это повысит надежность обнаружения двухсуточных фотохимических осцилляций в данной географической точке.

Как и ранее, мы использовали версию 2.0 (Level2A) базы данных SABER за 2003г., содержащую одновременные профили $VER_{2 \mu\text{m}}$, O_3 и T на сетке давления (p) в интервале 0.05–0.0005 гПа (примерно 71–97.5 км), а также профили M , O_2 и N_2 , определенные из уравнения состояния идеального газа. Для поиска двухсуточных осцилляций мы использовали два массива данных Н и О. Первый взят из этой базы SABER за 2003 г. [58]. Напомним, что авторы SABER восстанавливают Н и О с помощью уравнений (3.15) и (3.17) [55, 57]. Второй набор – результат собственного восстановления этих МП с помощью модели $\text{OH}(v)$ из работы [62], как в предыдущем разделе. Для этого решалась система (3.20), находились О и P_{OH} , после чего Н находился из условия равновесия ночного озона $N = P_{\text{OH}} / (k_{12} \cdot \text{O}_3)$. Рассмотрим каждый набор данных отдельно.

3.7.1 Результаты поиска по данным Н и О из базы SABER

В соответствии с вышесказанным, для поиска двухсуточных фотохимических осцилляций были приняты во внимание данные, отвечающие зенитному углу Солнца $\theta \in [95^\circ, 100^\circ]$ и продолжительности ночи $T_{\text{night}} \in [8\text{ч}, 16\text{ч}]$. В результате мы выделили $N_a = 9695$ наборов профилей Н, О, O_3 , T , $VER_{2 \mu\text{m}}$, M , O_2 и N_2 в широких диапазонах широты, долготы и дня года (см. рисунок 3.17а). Для каждого набора мы определили локальное положение границы химического равновесия ночного озона (уровень давления p_{eq}), и вышеуказанные индикаторы двухсуточных осцилляций были применены только для верхней части профилей О и Н, соответствующих $p \geq p_{eq}$. Отметим, что, следуя выводам раздела 3.5, это ограничение по высоте требуется для правильной оценки τ_{HO_x} и τ_{O} из-за недооценки концентрации О при $p < p_{eq}$, тогда как данные Н подходят для всего интервала давлений.

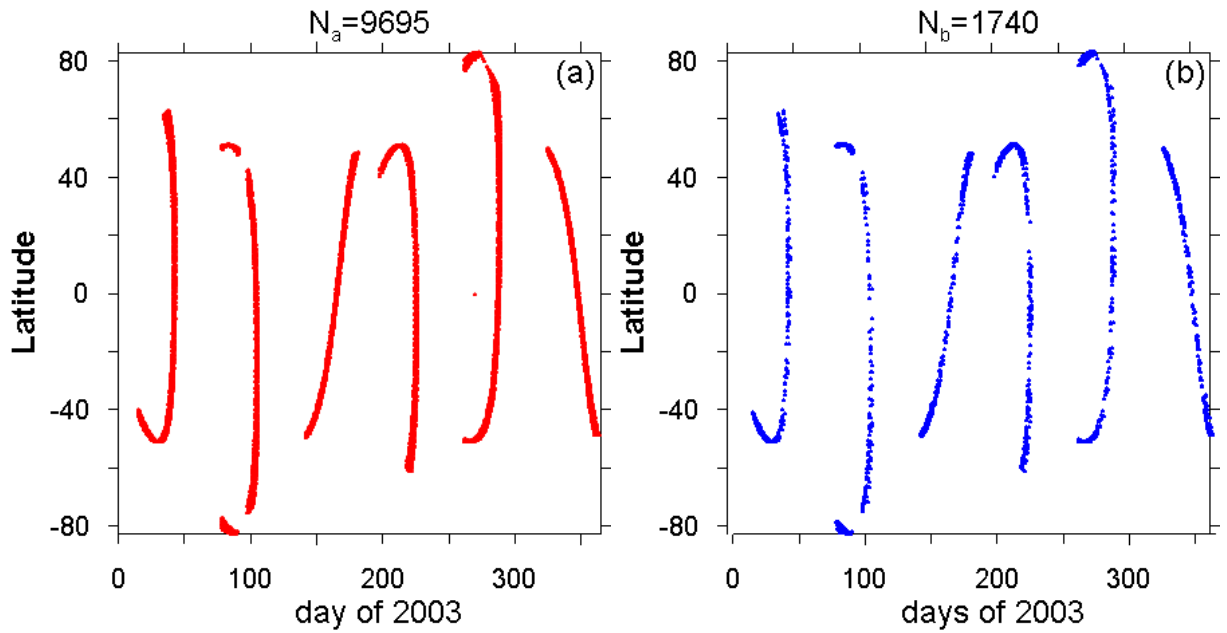


Рисунок 3.17 – (а) Широта и день года (красные точки) профилей N , отвечающих $\theta \in [95^\circ, 100^\circ]$ и $T_{\text{night}} \in [8\text{hrs}, 16\text{hrs}]$. (б) Широта и день года (синие точки) профилей N , удовлетворяющих критериям двухсуточных фотохимических осцилляций.

В результате мы обнаружили $N_b=1740$ профилей N , удовлетворяющих индикаторам двухсуточных осцилляций, также в широких диапазонах широты, долготы и дня года (см. рисунок 3.17б). Однако, поиск среди оставшихся N_a-N_b профилей N , удовлетворяющих $\theta \in [95^\circ, 100^\circ]$ и $T_{\text{night}} \in [8\text{ч}, 16\text{ч}]$, выявил, что только $N_c=207$ профилей N в режиме «высокого ночного N » можно сопоставить с их ближайшими «соседями», находящимися на удалении $\leq L_n = 100$ км. Из-за строгих ограничений при отборе и геометрии спутникового зондирования эти 207 пар профилей N разделились на четыре ансамбля данных, локализованных в узких диапазонах широт и дней года (см. Таблицу 3.2).

Таблица 3.2 – Ансамбли данных, обнаруженных в результате анализа N и O из базы SABER

Ансамбль	Число пар профилей N	Широта	Дни года
1	24	49-51°S	27-33, 263-276
2	38	50-51°N	79-87, 210-216
3	59	80-82.5°S	79-91
4	86	80-83°N	262-275

Наиболее ярко выраженные случаи из каждого ансамбля данных, когда «сосед» демонстрирует режим «низкого ночного N », представлены на рисунке 3.18. Можно видеть, что все представленные пары синих («высокий N ») и красных («низкий N ») профилей этой

компоненты на высотах $\sim 80-85$ км образуют структуры, подобные петле гистерезиса, что указывает на двухсуточные осцилляции.

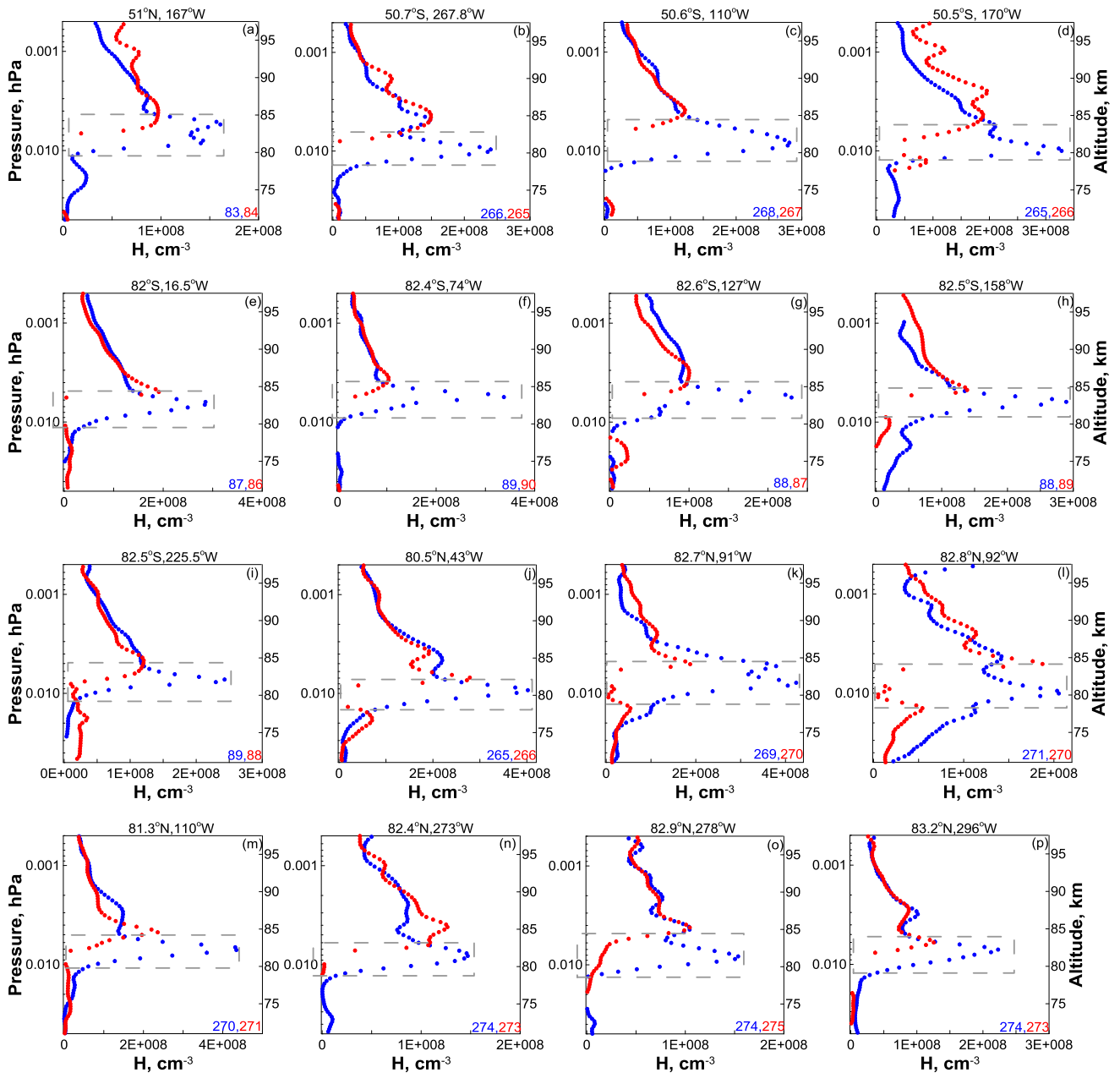


Рисунок 3.18 – Выделенные из базы данных SABER пары профилей H в конце ночи в последующие дни 2003 года. Профили, удовлетворяющие индикаторам двухсуточных осцилляций, и их ближайшие «соседи» (расположенные на расстоянии ≤ 100 км) показаны синими и красными точками соответственно. Средние координаты каждой пары профилей указаны черным цветом, синие и красные цифры - дни года представленных профилей соответственно. Пунктирными прямоугольниками отмечены участки профилей, где можно видеть двухсуточные осцилляции.

Отметим, что представленные на данном рисунке случаи из третьего и четвертого наборов данных позволяют зарегистрировать скачки фазы двухсуточных осцилляций. В

частности, можно видеть на $\sim 80^{\circ}\text{S}$, что синие профили на 16.5°W , 74°W и 225.5°W отвечают четным дням года, тогда как профили на 127°W и 158°W - нечетным. Это означает, что двухсуточные осцилляции на 16.5°W , 74°W и 225.5°W находятся в фазе, тогда как двухсуточные осцилляции на 127°W и 158°W находятся в фазе, сдвинутой относительно первой тройки на π . Подобным образом на $\sim 80^{\circ}\text{N}$ можно видеть, что двухсуточные осцилляции на 43°W , 91°W и 92°W находятся в фазе, тогда как на 110°W , 273°W , 278°W и 296°W - в другой фазе. Кроме того, пары профилей Н, показанные на панелях k и l, находятся на близких широтах и долготах и отвечают трем последующим дням (269–271). Таким образом, мы можем видеть полный цикл двухсуточных осцилляций в эти дни: минимум Н в первый и третий дни и максимум Н во второй день. То же самое можно увидеть на панелях n и o. Мы провели дополнительный поиск таких троек профилей Н на близких широтах и долготах, отвечающих трем последующим дням. На рисунке 3.19(a-b) показаны примеры, также демонстрирующие полный цикл двухсуточных осцилляций на ~ 80 -85 км.

Детальный анализ всех N_c пар профилей показал, что подавляющее большинство найденных «соседей» демонстрируют режим «низкого ночного Н». Это можно подтвердить соответствующим усреднением данных из третьего и четвертого ансамблей, которые, как можно видеть из Таблицы 3.2, включают в себя сравнительно много профилей в очень узких диапазонах широт и дней года соответственно. На рисунках 3.19(c-d) показаны пары профилей Н, полученные усреднением всех профилей в режиме «высокого ночного Н» и всех «соседей» для каждой широты ($\sim 80^{\circ}\text{S}$ и на $\sim 80^{\circ}\text{N}$) соответственно. Можно видеть, что в обоих случаях красные профили показывают заметный дефицит Н ниже 83-84 км, что является дополнительным аргументом в пользу существования двухсуточных фотохимических осцилляций на этих широтах.

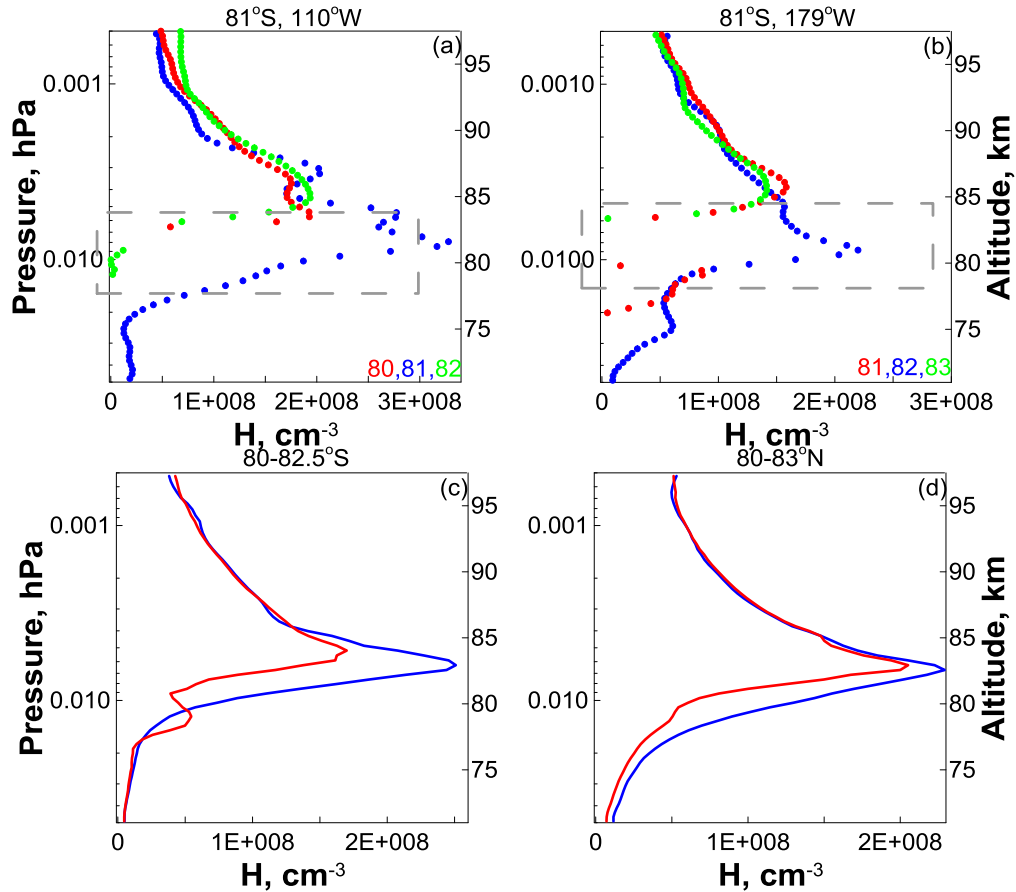


Рисунок 3.19 – (a-b) Выделенные из базы данных SABER примеры троек профилей H на близких широтах и долготах, отвечающих трем последующим дням. Средние координаты каждой тройки указаны черным цветом; синие, красные и зеленые цифры - дни года представленных профилей соответственно. Пунктирными прямоугольниками отмечены участки профилей, где можно видеть двухсуточные осцилляции. (c-d) Синие профили - результаты усреднения всех (см. таблицу 3.2) профилей H в режиме «высокого ночного H » на $\sim 80^\circ S$ и $\sim 80^\circ N$ соответственно. Красные профили - результаты усреднения всех (см. таблицу 3.2) «соседей» $\sim 80^\circ S$ и $\sim 80^\circ N$ соответственно.

3.7.2 Результаты поиска по данным H и O , восстановленным по новой модели $OH(\nu)$

Как и в разделе 3.7.1, были приняты во внимание данные, отвечающие $\theta \in [95^\circ, 100^\circ]$ и $T_{\text{night}} \in [8\text{ч}, 16\text{ч}]$. В результате восстановления мы получили $N_a=9657$ пар профилей O и H практически в тех же диапазонах широты, долготы и дня года, как и на рисунке 3.17a. В результате мы выделили $N_b=1596$ профилей H , удовлетворяющих индикаторам двухсуточных осцилляций, примерно в тех же в диапазонах широты, долготы и дня года, что и на рисунке 3.17b. Из них $N_c=195$ удалось сопоставить с их ближайшими «соседями», находящимися на удалении ≤ 100 км. Найденные 195 пар профилей H тоже разделились на четыре ансамбля данных, локализованных в узких диапазонах широт и дней года (см. Таблицу 3.3).

Таблица 3.3 – Ансамбли данных, обнаруженных в результате восстановления Н и О по данным SABER за 2003 г.

Ансамбль	Число пар профилей Н	Широта	Дни года
1	22	49-51°S	27-33, 263-269
2	36	50-51°N	79-87, 210-216
3	53	80-82.5°S	79-90
4	84	80-83°N	262-275

Сравнение Таблиц 3.3 и 3.2 показывает, что, несмотря на существенные качественные и количественные изменения модели $\text{OH}(v)$ из работы [62] по сравнению с моделью [55, 57, 58] авторов SABER, был найден примерно тот же ансамбль данных, демонстрирующих двухсуточные фотохимические осцилляции. В частности, на рисунках 3.20 и 3.21(a-b) представлены пары и тройки профилей Н, отвечающие тем же координатам и дням года, что и на рисунках 3.18 и 3.19(a-b) соответственно. Можно видеть, по крайней мере, хорошее качественное соответствие: профили Н на этих высотах $\sim 80-85$ км образуют структуры, подобные петле гистерезиса, что указывает на двухсуточные осцилляции. На рисунках 3.21 (c-d) показаны пары профилей Н, полученные усреднением всех профилей в режиме «высокого ночного Н» и всех «соседей» для каждой широты ($\sim 80^\circ\text{S}$ и на $\sim 80^\circ\text{N}$) соответственно. Как и на рисунках 3.19 (c-d), на красных профилях наблюдается заметный дефицит Н ниже 83-84 км, что подтверждает существование двухсуточных фотохимических осцилляций на этих широтах.

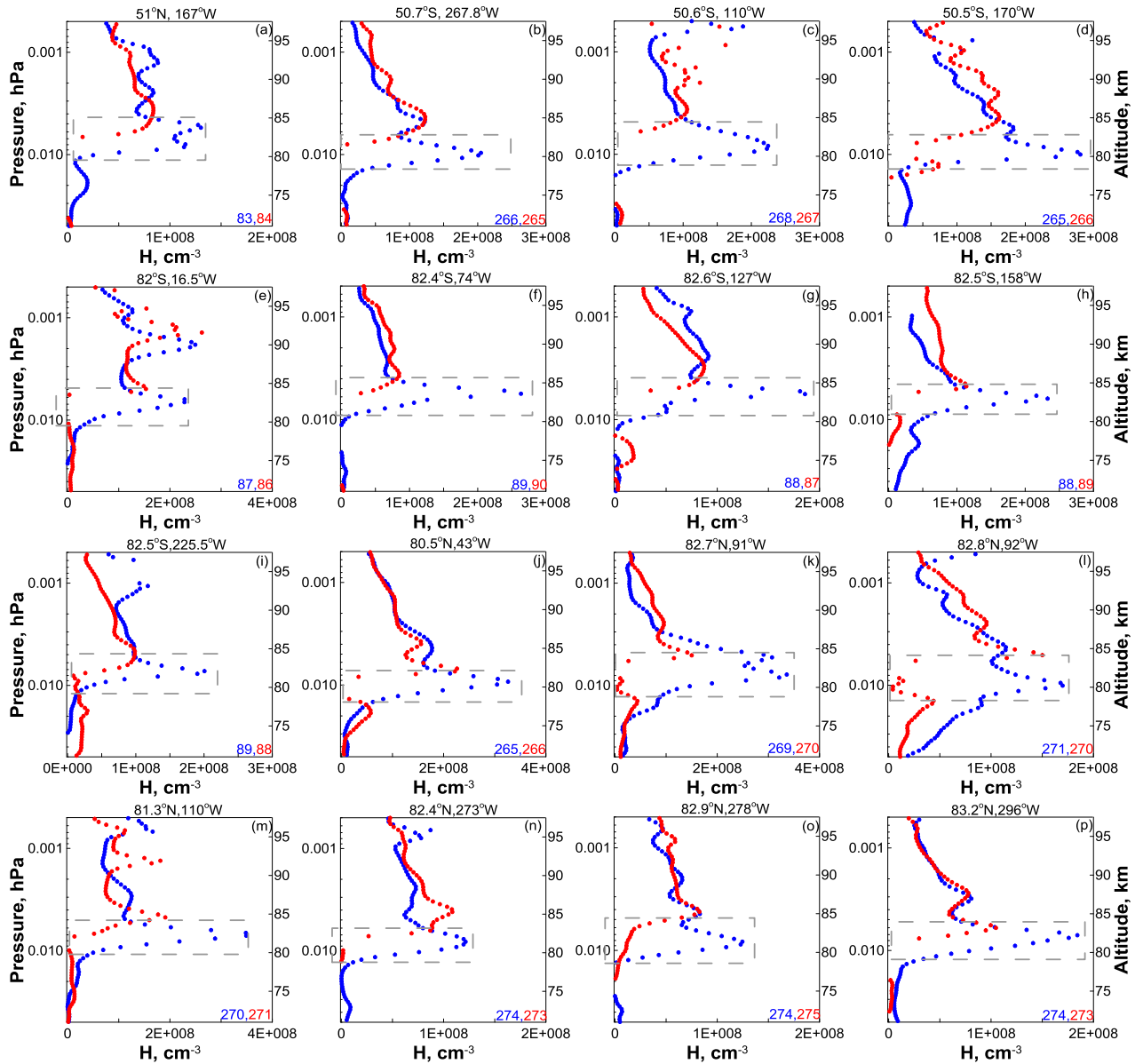


Рисунок 3.20 – Восстановленные по данным SABER пары профилей H в конце ночи в последующие дни 2003 года. Профили, удовлетворяющие индикаторам двухсуточных осцилляций, и их ближайшие «соседи» (расположенные на расстоянии ≤ 100 км) показаны синими и красными точками соответственно. Средние координаты каждой пары профилей указаны черным цветом, синие и красные цифры - дни года представленных профилей соответственно. Пунктирными прямоугольниками отмечены участки профилей, где можно видеть двухсуточные осцилляции.

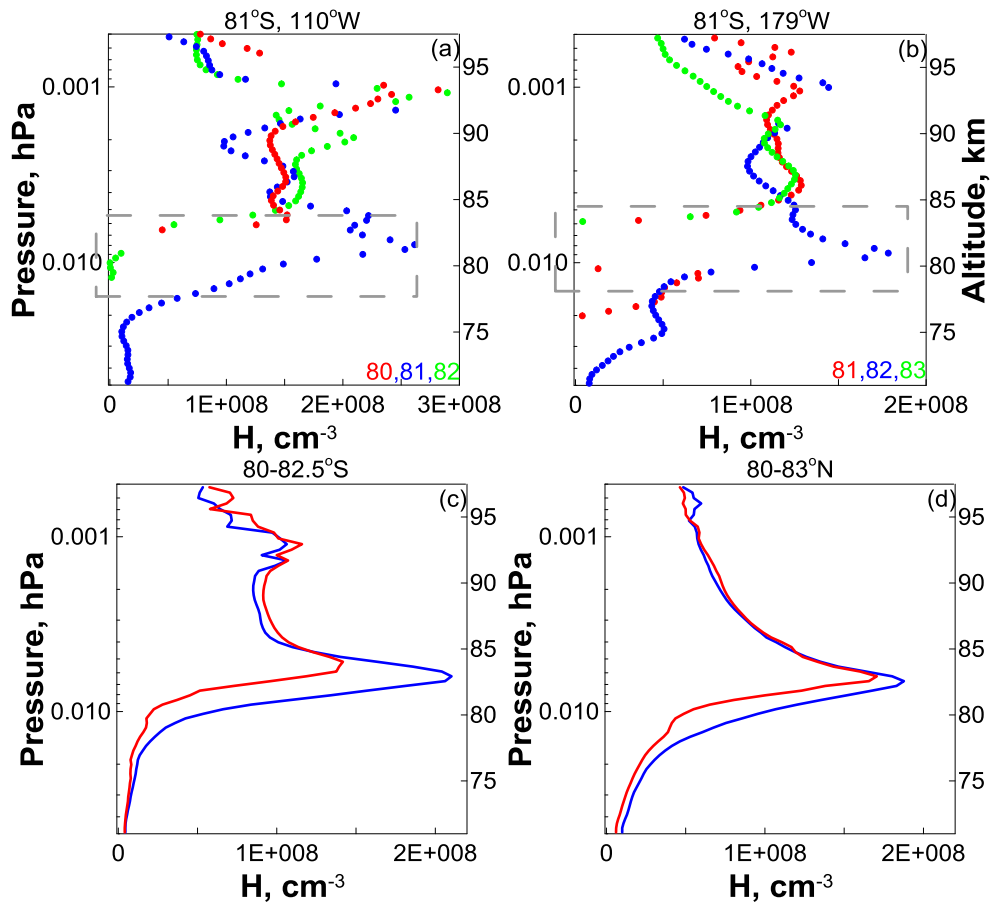


Рисунок 3.21 – (a-b) Восстановленные по данным SABER примеры троек профилей H на близких широтах и долготах, отвечающих трем последующим дням. Средние координаты каждой тройки указаны черным цветом; синие, красные и зеленые цифры - дни года представленных профилей соответственно. Пунктирными прямоугольниками отмечены участки профилей, где можно видеть двухсуточные осцилляции. (c-d) Синие профили - результаты усреднения всех (см. таблицу 3.3) профилей H в режиме «высокого ночного H» на $\sim 80^\circ\text{S}$ и $\sim 80^\circ\text{N}$ соответственно. Красные профили - результаты усреднения всех (см. таблицу 3.3) «соседей» $\sim 80^\circ\text{S}$ и $\sim 80^\circ\text{N}$ соответственно.

3.7.3 Влияние высыпаний энергичных электронов. Глобальное распределение двухсуточных фотохимических осцилляций

В данном разделе предоставлены первые свидетельства существования двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы. Однако из-за строгого отбора и геометрии спутникового зондирования эти осцилляции были обнаружены в довольно узких диапазонах широт (ΔLat) и, главным образом, в полярных регионах, где происходят регулярные высыпания энергичных электронов (ВЭЭ). Таким образом, возникают два вопроса: применимость критериев двухсуточных осцилляций в условиях ВЭЭ и глобальное распределение этих осцилляций.

Хорошо известно, что ВЭЭ может заметно влиять на $\text{HO}_x\text{-O}_x$ химию на высотах мезосферы. Тем не менее, многочисленные работы, исследующие эту проблему, показывают, что это влияние наиболее заметно на высотах 70-78 км (см., например, [219–222]). На высотах нелинейного отклика (80-85 км) ВЭЭ незначительно нарушают полярные концентрации O_3 и $\text{OH} + \text{HO}_2$ с возможными изменениями менее 3-4% от невозмущенных условий [223]. В работе [221] проведено моделирование воздействия одного ВЭЭ (см. рисунок 3.22). Можно видеть, что абсолютные возмущения концентрации HO_x ($= \text{H} + \text{OH} + \text{HO}_2$) слишком малы ($\leq 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$) относительно возможной разницы между концентрациями H в низком и высоком режимах (см., например, рисунки 3.18 и 3.20) и довольно быстро релаксируют. Таким образом, можно заключить, что критерии двухсуточных осцилляций применимы и в условиях высыпаний электронов. Кроме того, мощное солнечное протонное событие 2003 г. [230, 231], имевшее место 28 октября (301 день года), также не могло повлиять на представленные в разделе 3.7 результаты.

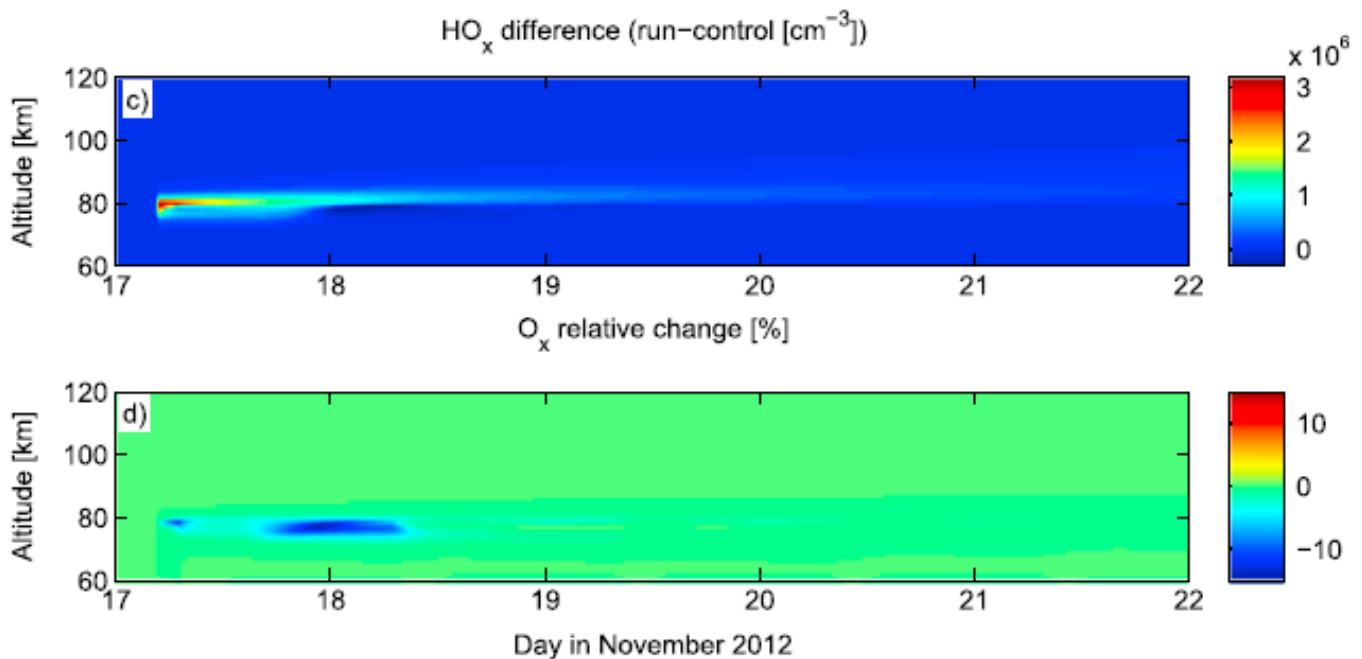


Рисунок 3.22 – Эволюция возмущений вертикальных распределений HO_x и O_x (относительно невозмущенного уровня) в процессе высыпания энергичных электронов, взятая из работы [221].

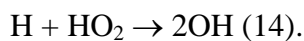
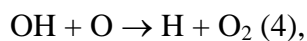
Дополнительный анализ показывает, что расширение диапазона θ (например, до $[95^\circ, 105^\circ]$ или $[95^\circ, 110^\circ]$) существенно увеличивает количество профилей H , упомянутых выше как N_a , N_b и N_c , но все пары профилей в режимах с низким и высоким H по-прежнему расположены на $\sim 50^\circ \text{S,N}$ и $\sim 80^\circ \text{S,N}$. Мы выяснили, что это происходит из-за низкого значения масштаба $L_n = 100$ км, используемого для поиска «соседа» для каждого профиля H , удовлетворяющего критериям двухсуточных осцилляций. Увеличение L_n до 500-1000 км позволяет заметно расширить ΔLat до средних и низких широт. Однако, в таком случае L_n

становится много больше, чем минимальный масштаб фазовой синхронизации двухсуточных осцилляций за счет диффузии, что, в соответствии с выводами раздела 1.2, делает поиск «соседей» некорректным. В принципе, есть еще одна возможность расширить ΔLat за счет включения в наше рассмотрение еще одной базы данных H и O, полученной по данным измерений SCIAMACHY [81, 224, 225]. Однако эти данные H восстановлены с использованием данных O₃ другого прибора (GOMOS) при довольно широких пространственно-временных критериях совмещения данных SCIAMACHY и GOMOS: разность широт $<5^\circ$, разность долгот $<45^\circ$, разность локальных времен <4 ч (см. рисунок 10.3 в [224]). Очевидно, что эта особенность получения H, а также сравнительно низкое вертикальное разрешение SCIAMACHY (~ 3 км) на высотах 80-90 км (напомним, что у SABER ~ 0.35 км) существенно затрудняют использование этих данных для поиска двухсуточных осцилляций.

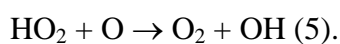
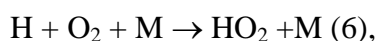
Таким образом, восстановление глобального распределения двухсуточных осцилляций требует дальнейшего исследования. В качестве первого шага мы можем проанализировать распределение набора данных, удовлетворяющего критериям этих осцилляций (см. рисунок 3.17b). В частности, предположение о том, что все найденные профили в режиме «высокого ночного H» соответствуют двухсуточным осцилляциям, позволяет оценить верхний лимит глобальной частоты возникновения этого явления (P_{2DPO}). При таком предположении $P_{2DPO} \approx \frac{2N_b}{N_a} \sim 36\%$, где коэффициент 2 указывает на вероятность (50%) зарегистрировать режим «высокого ночного H» двухсуточных осцилляций за одно измерение.

3.8 Связь между дневными значениями концентраций OH, HO₂ и O₃

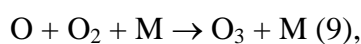
Дневной баланс концентрации OH на высотах МНТ определяется следующими основными реакциями:

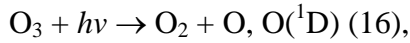


Дневной баланс концентрации HO₂:



Дневной баланс концентрации O₃:





Условия фотохимического равновесия для этих компонент выглядят следующим образом:

$$\text{OH} = \frac{k_5 \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{O} + 2k_{14} \cdot \text{HO}_2 \cdot \text{H} + k_{12} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{H}}{k_4 \cdot \text{O} + k_{13} \cdot \text{O}_3}, \quad (3.21)$$

$$\text{HO}_2 = \frac{k_6 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{H} + k_{13} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{OH}}{k_5 \cdot \text{O}}, \quad (3.22)$$

$$\text{O}_3 = \frac{k_9 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{O}}{k_{16} + k_{12} \cdot \text{H}}. \quad (3.23)$$

Практически во всей мезосфере и нижней термосфере (кроме диапазона высот 85-95 км, [205]) фотодиссоциация (реакция 16) является основным стоком для озона, т.е. $k_{16} \gg k_{12} \cdot \text{H}$. Поэтому в нулевом приближении уравнение (3.21) можно упростить и определить концентрацию атомарного кислорода через концентрацию озона:

$$\text{O} = \frac{k_{16} \cdot \text{O}_3}{k_9 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2}. \quad (3.24)$$

Используя (3.22) и (3.24) находим уравнение, выражающее концентрацию H через концентрации OH, HO₂ и O₃:

$$\text{H} = \frac{\frac{k_5 \cdot k_{16}}{k_9 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2} \cdot \text{HO}_2 - k_{13} \cdot \text{OH}}{k_6 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2} \cdot \text{O}_3. \quad (3.25)$$

Подставляя это уравнение и (3.24) в (3.21), получаем соотношение, связывающее локальные концентрации OH, HO₂, and O₃:

$$F(\text{OH}, \text{HO}_2, \text{O}_3) = \left(\frac{k_6 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2}{k_6 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 + k_{12} \cdot \text{O}_3 + 2 \cdot k_{14} \cdot \text{HO}_2} + \frac{k_9 \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2 \cdot k_{13}}{k_4 \cdot k_{16}} \right) \cdot \frac{k_4 \cdot \text{OH}}{k_5 \cdot \text{HO}_2} = 1, \quad (3.26)$$

параметрами которого являются только температура и концентрация воздуха, а также константы 8-ми химических реакций. Для проверки этого соотношения мы использовали результаты расчета 3D химико-транспортной модели с динамикой СММ (более подробно об этой модели см. раздел 1.6).

На рисунке 3.23 показаны усредненные (за месяц и по зональной координате) распределения $\langle F(\text{OH}, \text{HO}_2, \text{O}_3) \rangle$ для каждого месяца года. Серая область соответствует зенитному углу $< 85^\circ$.

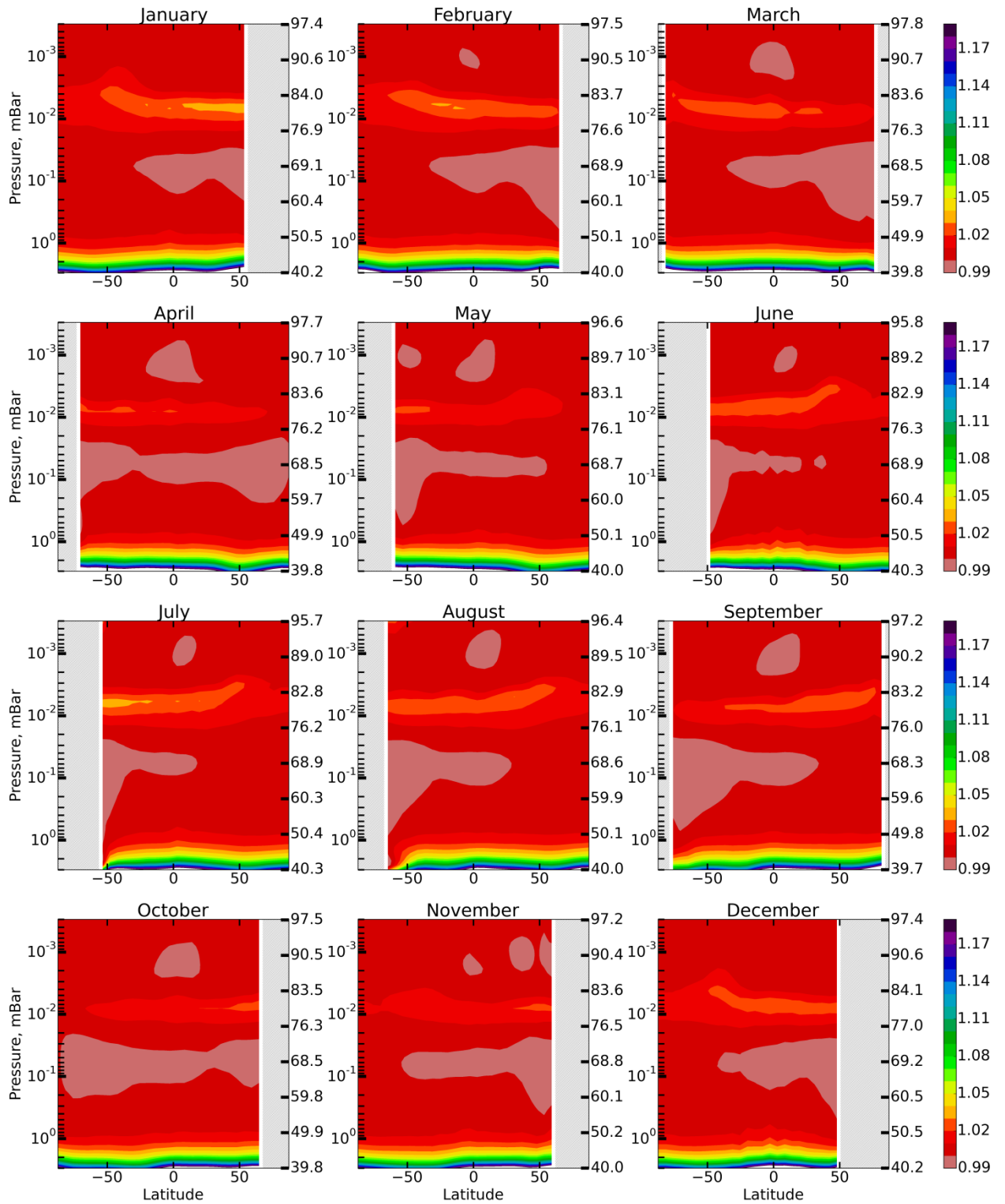


Рисунок 3.23 – Усредненные по долготе и времени (за месяц) дневные распределения $\langle F \rangle$.

Можно видеть, что соотношение (3.26) наиболее хорошо выполняется на высотах 50-76 км и выше 86 км, где разница $|\langle F \rangle - 1| \leq 1\%$. В диапазоне высот 76-86 км существует область повышенных значений $\langle F \rangle$, где отклонение данной характеристики от 1 может достигать 3-4%. Характерная высота этой области имеет годовой ход с максимальным отклонением $|\langle F \rangle - 1|$ в зимнем полушарии. Ниже 50 км значение $\langle F \rangle$ увеличивается до 1.2 на 40 км, то есть ниже

стратосферы соотношение (3.26) больше не описывает одновременное фотохимическое равновесие OH , HO_2 и O_3 . Отметим, что эти компоненты остаются быстрыми и ниже 50 км (со временами жизни около 10^2 - 10^3 с [106]) в зависимости от высоты и продолжительности светового дня. Однако для количественного описания их дневного равновесия необходимо включить дополнительные реакции с участием, в частности, компонент семейства NO_x .

3.9 Метод статистической оценки качества измерений дневных концентраций OH , HO_2 и O_3

Как было указано в разделе 3.1, данный метод основан на статистическом восстановлении концентраций МП мезосферы, развитом в работах [208, 209], по данным наземных и спутниковых измерений других компонент мезосферы. Применительно к решаемой задаче он заключается в следующем: (1) построение плотности вероятности значений концентраций OH , HO_2 и O_3 на каждой высоте z из выбранного диапазона при условии конкретных данных измерений этих компонент и справедливости алгебраического соотношения (3.26); (2) вычисление первых моментов этого распределения (прежде всего, математического ожидания и стандартного отклонения для каждой компоненты) с использованием алгоритма Метрополиса-Гастингса [226]; (3) сравнение полученной информации с исходными экспериментальными данными.

Для построения указанной апостериорной плотности вероятности введем для удобства вектор $\vec{u} \{ \text{HO}_2^{\text{ret}}, \text{O}_3^{\text{ret}}, \text{OH}^{\text{ret}} \}$, компонентами которого служат восстанавливаемые значения концентраций этих составляющих на некоторой высоте z , и вектор $\vec{x} \{ \text{HO}_2^m, \text{O}_3^m, \text{OH}^m \}$, составленный из экспериментально измеренных значений компонент вектора \vec{u} : $x_j = u_j + \xi_j$, $j=1..3$, где ξ_j - случайная ошибка измерения j -ой компоненты \vec{u} на высоте z . Предполагается, что

(1) случайные величины ξ_j распределены нормально с плотностями

$$w_j(\xi_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{\xi_j^2}{2\sigma_j^2}\right); \quad (3.27)$$

(2) ξ_j независимы в совокупности:

$$\vec{\xi} \{ \xi_1, \xi_2, \xi_3 \} \sim W_{\vec{\xi}}(\vec{\xi}) = \prod_j w_j(\xi_j), \quad (3.28)$$

где $W_{\vec{\xi}}(\vec{\xi})$ — плотность совокупного распределения вероятностей;

(3) стандартные отклонения σ_j , служащие ожидаемыми величинами погрешности, считаются известными из эксперимента. Тогда условная плотность вероятностей наблюдения вектора \vec{x} есть

$$P_x(\vec{x} | \vec{u}) = \int \delta(\vec{x} - \vec{u}) W_\xi(\vec{\xi}') d^3 \vec{\xi}' = W_\xi(\vec{x} - \vec{u}), \quad (3.29)$$

где $\delta(\vec{x} - \vec{u})$ - дельта-функция.

Априорную связь (3.26) между концентрациями HO_2^{ret} , O_3^{ret} и OH^{ret} в новых обозначениях запишем как $u_3 = G(u_1, u_2)$. Интегрируя выражение (3.29) с условной плотностью вероятностей случайной величины u_3

$$P_{u_3}(u_3 | u_1, u_2) = \delta(u_3 - G(u_1, u_2)),$$

получаем функцию правдоподобия этой связи:

$$P_x(\vec{x} | u_1, u_2) = w_3(x_3 - G(u_1, u_2)) \cdot w_1(x_1 - u_1) w_2(x_2 - u_2). \quad (3.30)$$

По теореме Байеса апостериорная функция, т.е. плотность вероятностей латентных переменных u_1 и u_2 при условии, что наблюдается \vec{x} , определяется выражением

$$\begin{aligned} P(u_1, u_2 | \vec{x}) &\propto P_x(\vec{x} | u_1, u_2) \cdot P_{apr}(u_1, u_2) \\ &\propto \exp\left(-\frac{(x_1 - u_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(x_2 - u_2)^2}{2\sigma_2^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(x_3 - G(u_1, u_2))^2}{2\sigma_3^2}\right) \cdot P_{apr}(u_1, u_2), \end{aligned} \quad (3.31)$$

в котором плотность безусловной вероятности $P_{apr}(u_1, u_2)$ задает априорное распределение переменных u_1 и u_2 . Например, в случае приложения этого метода к MLS они могут браться из используемого обработчиками первичных экспериментальных данных (спектров) этих алгоритма восстановления МП.

Под восстановленным значением латентной переменной $u_{1,2,3}$ далее будем понимать среднее по функции (3.31):

$$\begin{aligned} \langle u_{1,2} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} u_{1,2} \cdot P(u_1, u_2 | \vec{x}) du_1 du_2 \\ \langle u_3 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(u_1, u_2) \cdot P(u_1, u_2 | \vec{x}) du_1 du_2. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Неопределенность восстановления естественно определить через стандартное отклонение распределения (3.31) как

$$\sigma[u_j] = \sqrt{\langle u_j^2 \rangle - \langle u_j \rangle^2}, \quad j = 1..3, \quad (3.32)$$

где угловые скобки означают усреднение в смысле (3.32).

3.10 Оценка качества данных спутниковых измерений MLS/Aura

Мы использовали версию v4.2 «стандартного» продукта MLS [227] для концентраций МП и температуры (T) в интервале давлений (p) 1–0.046 гПа, где все данные считаются подходящими для научных приложений. Мы рассмотрели дневные данные при зенитном угле Солнца $\theta < 80^\circ$ для января, мая и сентября 2005 г. Все данные и базы данных были соответствующим образом отсортированы: учитывались указатели «pressure», «estimated precision», «status flag», «quality», «convergence» и «clouds». Данные HO_2 рассматривались как разница «день-минус-ночь», как предписано руководством пользователя (MLS data guidelines) этих данных: следуя работе [228], из каждого дневного профиля этой компоненты, измеренного в конкретный день на широте Lat , вычитался профиль, полученный в результате усреднения ночных профилей HO_2 , измеренных в этот же день в диапазоне широт $Lat \pm 5^\circ$. Эта операция устраняет систематические ошибки, влияющие на восстановление HO_2 , но ограничивает диапазон Lat теми широтами, где MLS меряет как днем, так и ночью.

Для каждого единичного кванта данных (набор одновременно измеренных значений $\text{OH}^{MLS}(p)$, $\text{HO}_2^{MLS}(p)$, $\text{O}_3^{MLS}(p)$, $\sigma_{\text{OH}^{MLS}}(p)$, $\sigma_{\text{HO}_2^{MLS}}(p)$, $\sigma_{\text{O}_3^{MLS}}(p)$ и $T^{MLS}(p)$ на уровне давления p) определена $P(u_1, u_2 | \vec{x})$ в соответствии с выражением (3.31). Интегрирование проводилось численно с помощью метода Монте-Карло. Для каждого уровня p с помощью алгоритма Метрополиса-Гастингса [226] генерировалась выборка размером порядка $5 \cdot 10^5$ пар значений случайных величин $\{u_1, u_2\} = \{\text{HO}_2^{ret}, \text{O}_3^{ret}\}$, распределенных с нормированной плотностью вероятности $P(u_1, u_2 | \vec{x})$ при $P_{appr}(u_1, u_2) \equiv 1$. Далее, были вычислены интегралы (3.32) и в конечном итоге определены вертикальные профили $\langle \text{OH}^{ret} \rangle(p)$, $\langle \text{HO}_2^{ret} \rangle(p)$, $\langle \text{O}_3^{ret} \rangle(p)$, $\sigma_{\text{OH}^{ret}}(p)$, $\sigma_{\text{HO}_2^{ret}}(p)$, $\sigma_{\text{O}_3^{ret}}(p)$ в каждой (с учетом вышеуказанных ограничений) географической точке вдоль траектории полета спутника. При таком подходе построения (3.31) статистические моменты (3.32) определяются суммированием по выборке.

На рисунке 3.24 представлен типичный пример восстановленных профилей OH^{ret} , HO_2^{ret} и O_3^{ret} (черные кривые) в сравнении с исходными данными измерений OH^{MLS} , HO_2^{MLS} и O_3^{MLS} (красные кривые). Отметим, во-первых, что статистика восстановленных данных в целом удовлетворительно соответствует исходным данным измерений для OH и O_3 , но не для HO_2 .

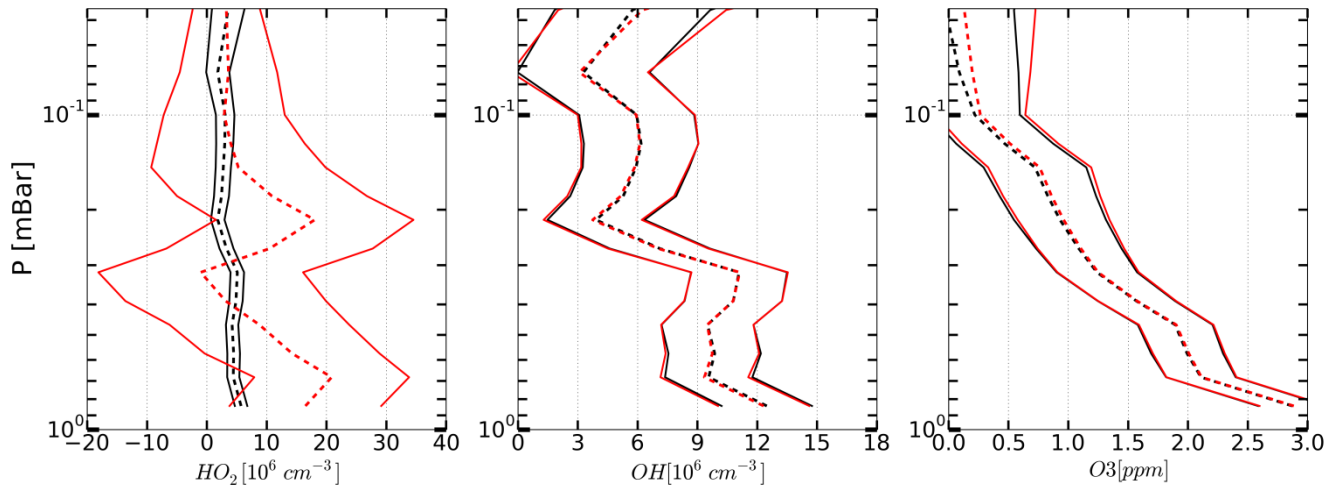


Рисунок 3.24 – Примеры восстановленных профилей OH, HO₂ и O₃ (черные кривые) в сравнении с исходными данными измерений (красные кривые), измеренными 15 января 2005 г. в 16:03 UT на (37°3'N, 3°7'E). Пунктирными линиями показаны медианы, сплошными линиями - границы 65% доверительных интервалов.

В частности, погрешность спутниковых измерений $\sigma_{HO_2^{MLS}}$ существенно превосходит неопределенность восстановления $\sigma_{HO_2^{ret}}$, так что на некоторых высотах значения $\langle HO_2^{MLS} \rangle$ (красные пунктирные линии) не попадают в соответствующие им интервалы $\langle HO_2^{ret} \rangle \pm \sigma_{HO_2^{ret}}$. Во-вторых, в целом по всему диапазону высот результаты единичных измерений всех трех компонент и их восстановления имеют значительные неопределенности относительно соответствующих средних. Поэтому для сопоставления измеренных и восстановленных данных необходимо использовать общепринятый подход [228], заключающийся в усреднении больших ансамблей профилей в определенных диапазонах широт и времени. При таком подходе полагается, что шум спутниковых измерений дельта-коррелирован, случайные величины, отвечающие каждому единичному измеренному или восстановленному профилю, статистически независимы в совокупности, так что дисперсия среднезонального измеренного или восстановленного профиля находится простым суммированием:

$$\sigma_{\Sigma}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{k=1}^N \sigma_k^2,$$

где N — число измеренных или восстановленных профилей, попавших в конкретную зону, σ_k^2 — дисперсия k -го измеренного или восстановленного профиля.

Для усреднения весь диапазон широт, охваченных траекторией полета спутника, был поделен на равные зоны по 10°. За каждый месяц измерений MLS/Aura в каждую такую зону попадает около 3000 единичных профилей каждой компоненты, так что получающиеся неопределенности OH, HO₂ и O₃ (как измеренных, так и восстановленных), усредненных по

таким ансамблям, значительно (примерно на полтора порядка) ниже неопределенностей единичных данных. Примеры таких профилей в январе, мае и сентябре 2005 представлены на рисунке 3.25.

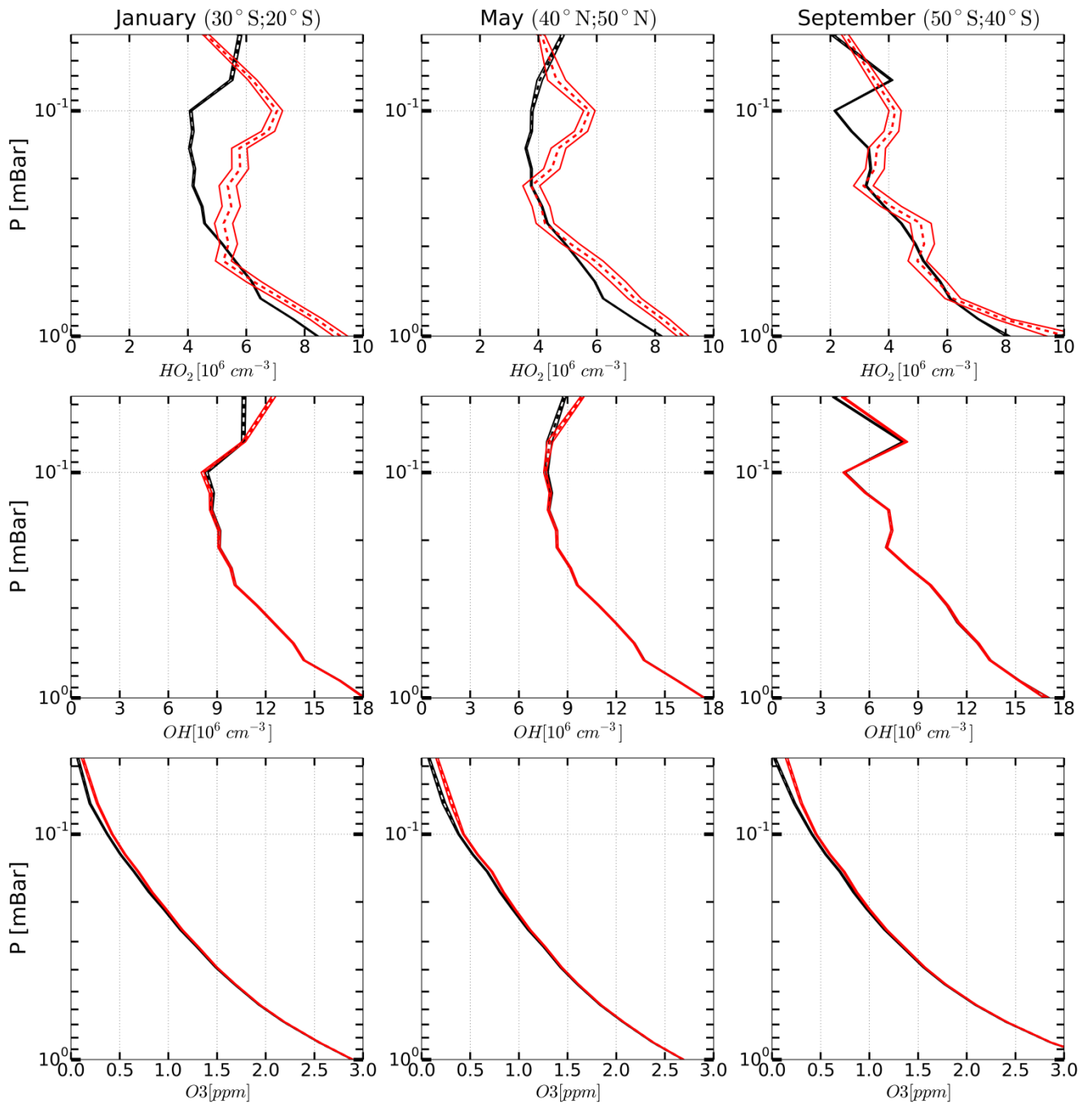


Рисунок 3.25 – Примеры усредненных (по зональной координате и за месяц) восстановленных профилей OH , HO_2 и O_3 (черные кривые) в сравнении с исходными данными измерений (красные кривые), измеренными в январе, мае и сентябре 2005 г. в указанных широтных диапазонах. Пунктирными линиями показаны медианы, сплошными линиями - границы 65% доверительных интервалов.

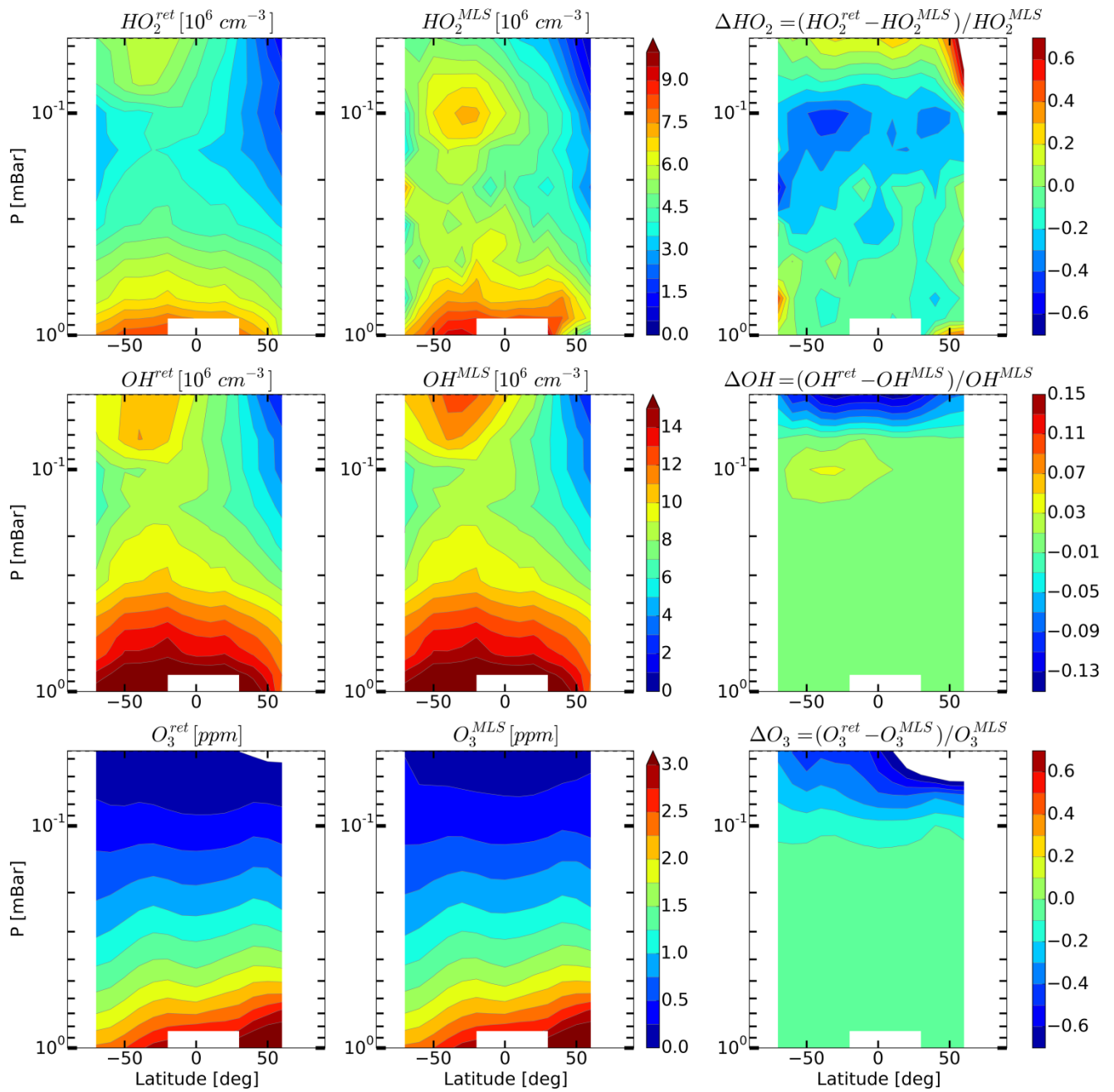


Рисунок 3.26 – Усредненные по долготе и времени (за январь 2005) дневные восстановленные (левая колонка) и измеренные (средняя колонка) распределения HO_2 , OH и O_3 . Правая колонка показывает относительные разницы этих распределений.

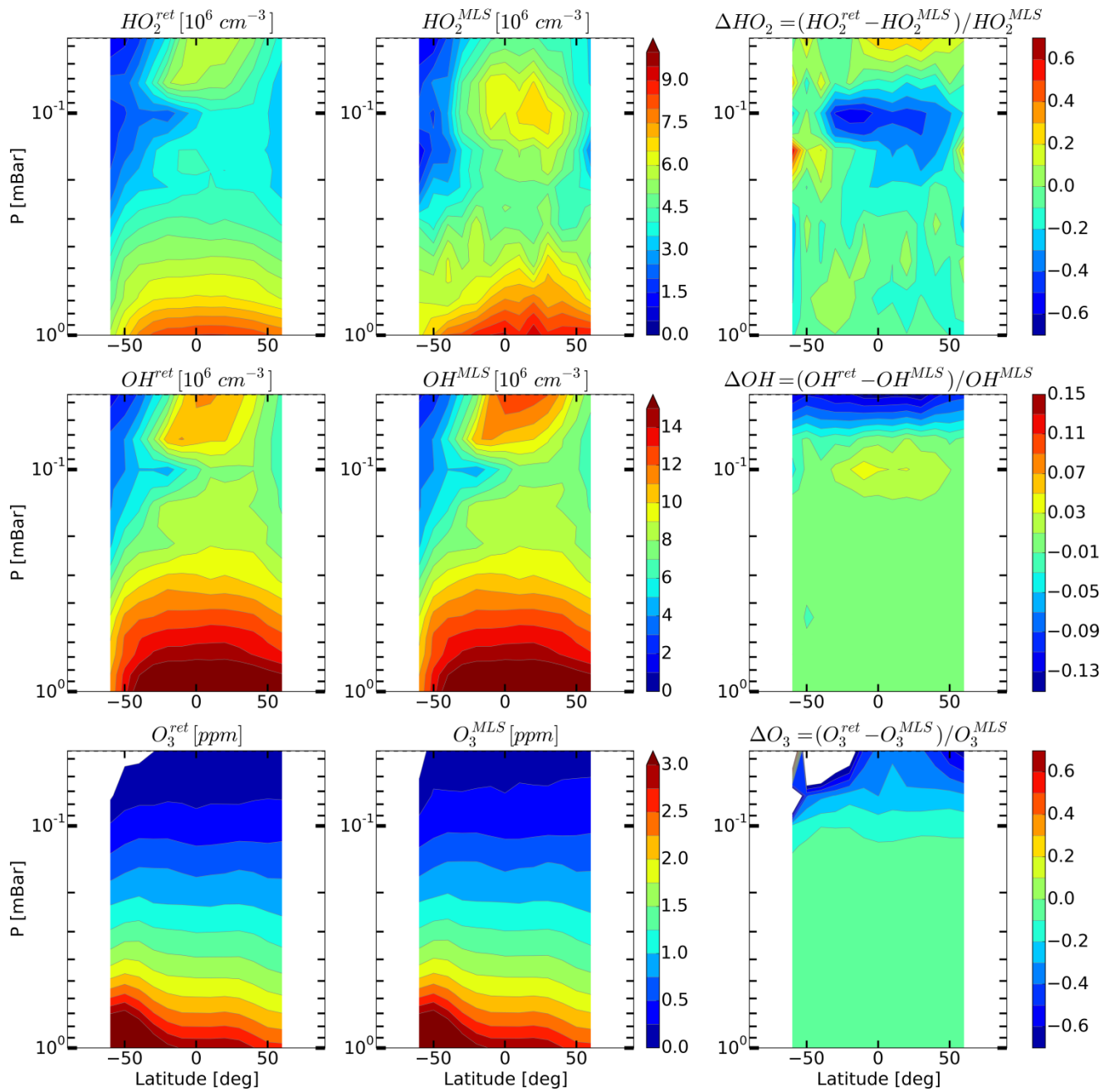


Рисунок 3.27 – Усредненные по долготе и времени (за май 2005) дневные восстановленные (левая колонка) и измеренные (средняя колонка) распределения HO_2 , OH и O_3 . Правая колонка показывает относительные разницы этих распределений.

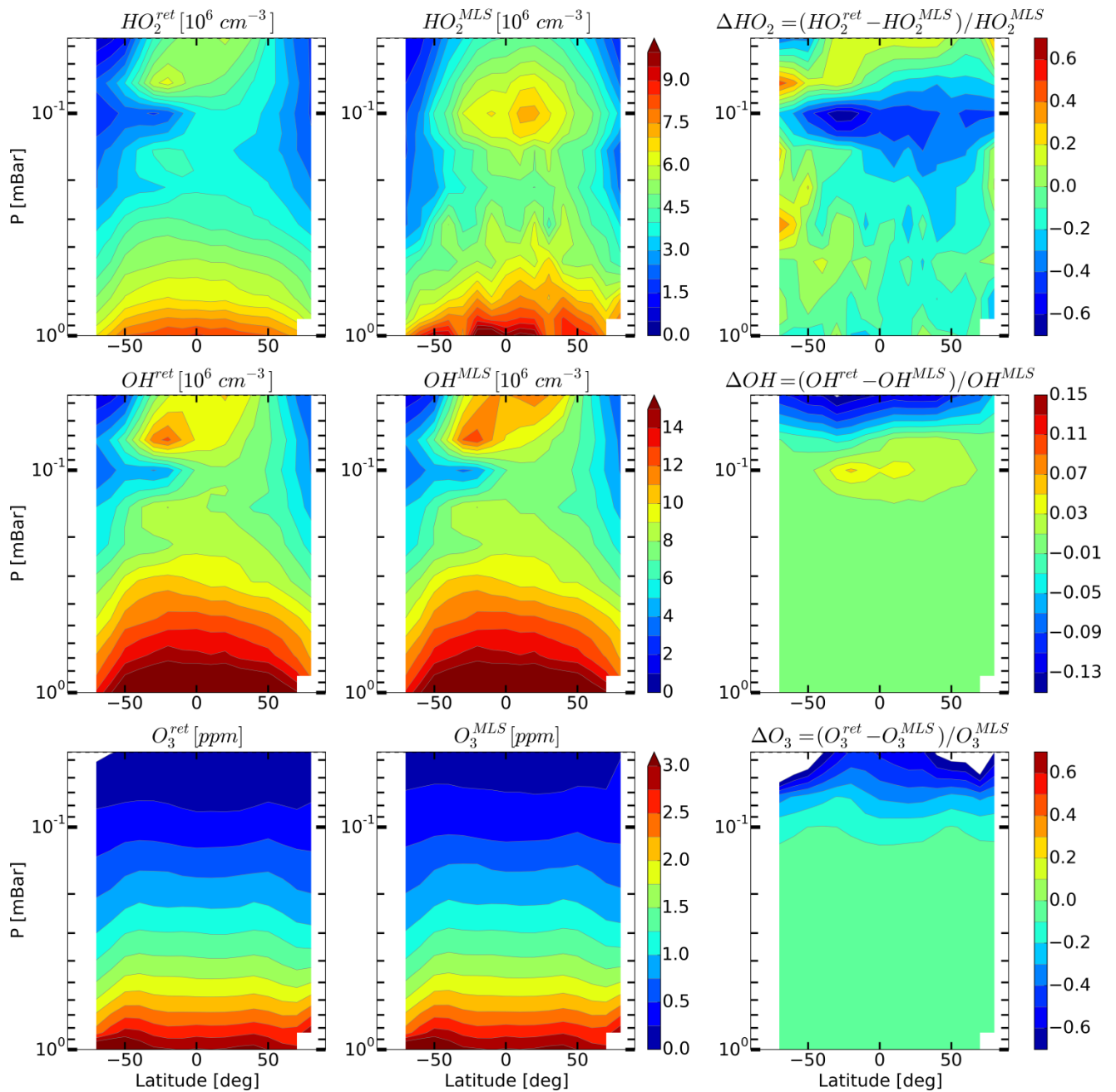


Рисунок 3.28 – Усредненные по долготе и времени (за сентябрь 2005) дневные восстановленные (левая колонка) и измеренные (средняя колонка) распределения HO_2 , OH и O_3 . Правая колонка показывает относительные разницы этих распределений.

Можно видеть, что указанные неопределенности данных профилей малы и позволяют сделать вполне четкие заключения о степени соответствия измеренных и восстановленных данных OH , HO_2 и O_3 на основании сравнения только средних величин, т.е. $\langle OH^{MLS} \rangle$, $\langle HO_2^{MLS} \rangle$, $\langle O_3^{MLS} \rangle$ и $\langle OH^{ret} \rangle$, $\langle HO_2^{ret} \rangle$, $\langle O_3^{ret} \rangle$.

На рисунках 3.26-3.28 показаны усредненные (за месяц и по зональной координате) распределения $\langle HO_2^{ret} \rangle$, $\langle HO_2^{MLS} \rangle$, $\Delta HO_2 = (\langle HO_2^{ret} \rangle - \langle HO_2^{MLS} \rangle) / \langle HO_2^{MLS} \rangle$ и

подобные распределения для OH и O_3 в три месяца 2005. Можно видеть, во-первых, что распределения $\langle \text{OH}^{ret} \rangle$ и $\langle \text{O}_3^{ret} \rangle$ хорошо (как качественно, так и количественно) соответствуют исходным данным MLS в нижней части высот (ниже примерно 0.07 и 0.1 гПа соответственно). В верхней части распределения $\langle \text{OH}^{ret} \rangle$ повторяют все основные структурные особенности $\langle \text{OH}^{MLS} \rangle$, но восстановленная концентрация OH ниже, чем наблюдаемая с относительной разницей, достигающей $\sim 15\%$ на верхней границе. В свою очередь, распределения $\langle \text{O}_3^{ret} \rangle$ выше 0.1 гПа заметно отличаются от $\langle \text{O}_3^{MLS} \rangle$ как качественно, так и количественно, и ΔO_3 может локально достигать 50-60% и больше. Во-вторых, во все месяцы присутствуют значительные качественные и количественные отличия распределений $\langle \text{HO}_2^{ret} \rangle$ и $\langle \text{HO}_2^{MLS} \rangle$. Наиболее заметным является положение мезосферного максимума этой компоненты, который по данным MLS лежит вблизи 0.1 гПа, а в восстановленных данных на ~ 0.046 гПа или выше. Проведенный нами анализ метода статистической оценки показывает, что более высокое положение этого максимума в распределениях $\langle \text{HO}_2^{ret} \rangle$ вызвано данными OH^{MLS} , в которых мезосферный максимум (см. рисунки 3.26-3.28) также находится заметно выше 0.1 гПа.

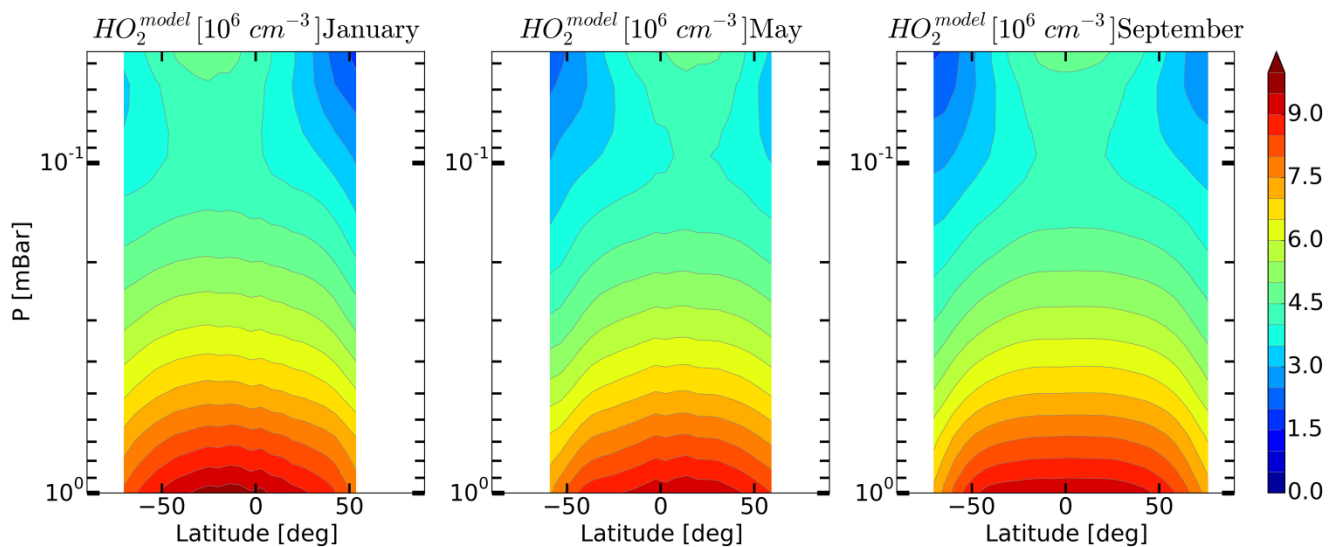


Рисунок 3.28 – Усредненные по долготе и времени (за месяц) дневные модельные распределения HO_2 в январе, мае и сентябре.

Таким образом, на основании представленных результатов мы можем заключить, что данные одновременных спутниковых измерений OH , HO_2 и O_3 в целом плохо соответствуют совместному условию фотохимического равновесия этих компонент, особенно это касается HO_2 . Можно предположить, что основной причиной этого несоответствия является существенная систематическая ошибка измерений HO_2 , в частности, на высотах его

мезосферного максимума. Это предположение подтверждается расчетом распределений HO_2 с помощью 3D химико-транспортной модели с динамикой СММ (см. рисунок 3.29). Видно, что мезосферный максимум HO_2 в эти месяцы, как и в распределениях $\langle \text{HO}_2^{ret} \rangle$, лежит выше 0.046 гПа.

Сравнительно недавно были получены новые данные HO_2 из измерений MLS. В работе [229] проведено «оффлайн»-восстановление HO_2 , в котором первичные данные MLS (микроволновые спектры в соответствующих диапазонах частот) сначала были усреднены за сутки и в 10° -интервалах широт и только затем были применены для определения среднесуточных зонально средних профилей HO_2 . Усредненные спектры имеют гораздо лучшее отношение сигнал/шум, что устраняет многие ограничения стандартного продукта MLS для HO_2 . В частности, верхняя граница области высот, в которой дневные данные подходят для использования в научных целях, достигла 0.0032 гПа, и указанная выше поправка «день-минус-ночь» на высотах выше 1 гПа более не требуется. Сравнение с различными экспериментальными и модельными данными показало, что «оффлайн»-восстановление HO_2 сравнительно хорошо (по крайней мере, качественно) воспроизводит основные свойства распределения HO_2 в мезосфере [229].

На рисунке 3.30 представлены высотно-широтные «оффлайн» распределения $\langle \text{HO}_2^{MLS}_{offline} \rangle$ для трех месяцев 2005 в сравнении с распределениями, показанными на рисунках 3.26-3.28. Стоит отметить, что распределения $\langle \text{HO}_2^{MLS}_{offline} \rangle$ в эти месяцы получены по различающимся объемам данных. Данные «оффлайн»-восстановления HO_2 в мае и сентябре включают 31 и 27 дней измерений соответственно, тогда как в январские данные по каким-то причинам включено всего 4 дня измерений. Это обстоятельство делает распределения, представленные в первой строке рисунка 3.30, более зашумленными, чем остальные. Тем не менее, можно видеть, что в целом «оффлайн»-восстановление HO_2 подтверждает наши результаты: стандартные данные MLS существенно занижают высотное положение мезосферного максимума HO_2 .

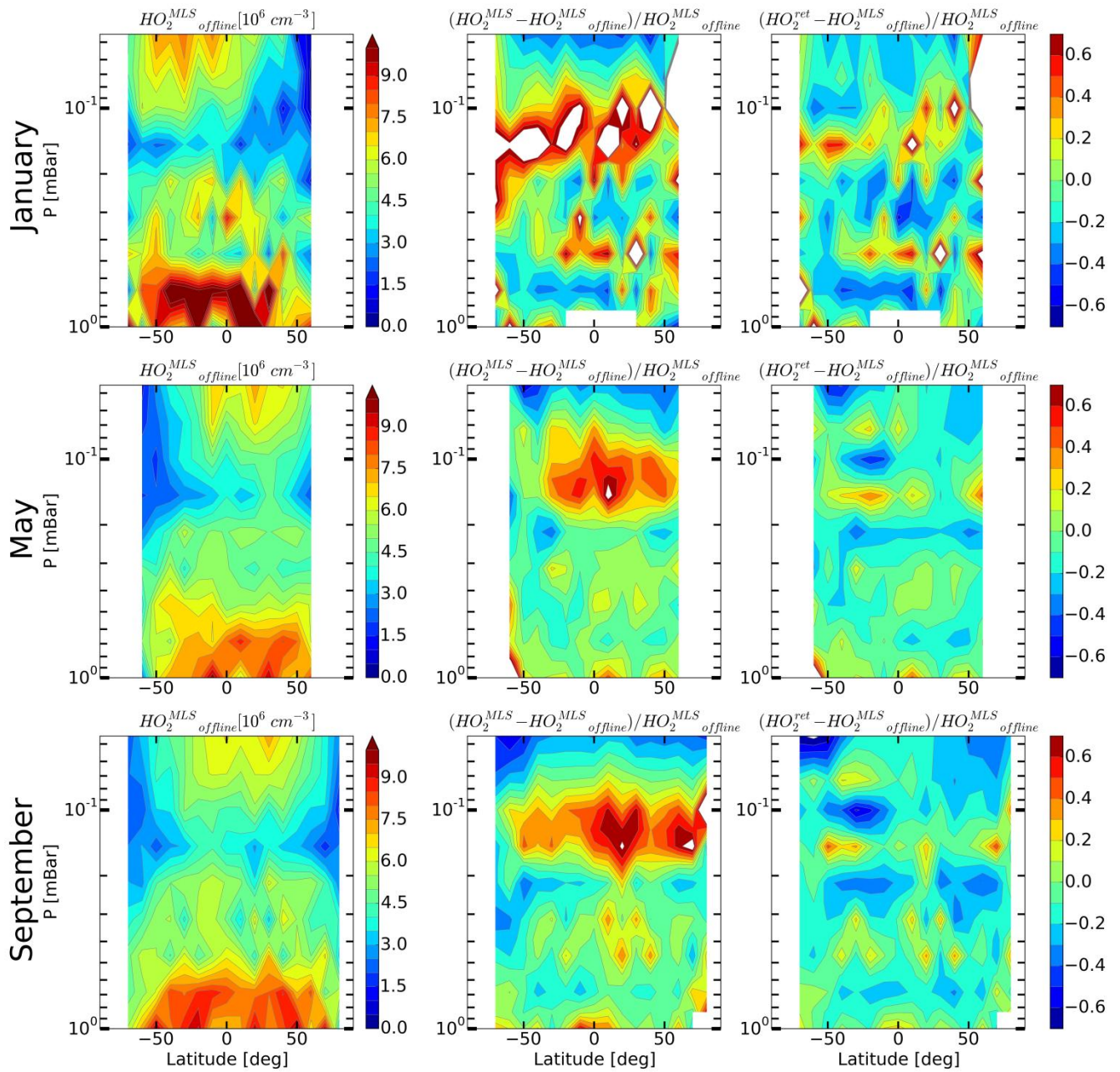


Рисунок 3.30 – Усредненные по долготе и времени (за месяц) дневные «оффлайн» распределения $\langle HO_2^{MLS}_{offline} \rangle$ в январе, мае и сентябре и относительные разницы $(\langle HO_2^{MLS} \rangle - \langle HO_2^{MLS}_{offline} \rangle) / \langle HO_2^{MLS}_{offline} \rangle$ и $(\langle HO_2^{ret} \rangle - \langle HO_2^{MLS}_{offline} \rangle) / \langle HO_2^{MLS}_{offline} \rangle$.

3.11 Выводы главы

На основании результатов, описанных в главе 3, можно сделать следующие выводы.

Условие химического равновесия ночного озона на высотах МНТ хорошо (со средним и стандартным отклонениями не более 10%) выполняется выше некоторой границы (кривой равновесия), которая лежит на высотах 80-90 км и сложным образом зависит от координат и времени.

Существует простой и удобный для практического использования критерий, позволяющий определять границу химического равновесия ночного озона по локальным (по времени и месту) данным измерений.

По данным измерений SABER/TIMED за 2003-2005 гг. среднемесячная граница равновесия ночного озона лежит в диапазоне высот 77–86 км в зависимости от года, сезона и широты, и является чувствительным индикатором эволюции средней атмосферы.

Восстановление ночного атомарного кислорода ниже равновесия ночного озона приводит к значительной (до 5-8 раз) недооценке концентрации O в диапазоне высот 80–85 км, но практически не сказывается на качестве восстановления атомарного водорода.

В зависимости от месяца среднемесячные ночные распределения $O(^1D)$ демонстрируют от 2 до 4 максимумов со значениями до 340 см^{-3} , которые локализованы по высоте ($\sim 92\text{-}96 \text{ км}$) и широте (на $\sim 20\text{-}40^\circ\text{S,N}$ и $\sim 60\text{-}80^\circ\text{S,N}$). Среднегодовые ночные распределения в 2003-2005 гг. имеют один слабый максимум на $\sim 93 \text{ км}$ и $\sim 65^\circ\text{S}$ со значениями $150\text{-}160 \text{ см}^{-3}$ и 3 ярко выраженных максимума (со значениями до 230 см^{-3}) на $\sim 95 \text{ км}$ и $\sim 35^\circ\text{S}$, на $\sim 94 \text{ км}$ и $\sim 40^\circ\text{N}$, на $\sim 93 \text{ км}$ и $\sim 65\text{-}75^\circ\text{N}$ соответственно. Таким образом, ночные концентрации $O(^1D)$ сравнимы с дневными значениями концентрации этой компоненты. Поэтому процессы с участием ночного $O(^1D)$ могут заметно влиять на химический и тепловой баланс области мезопаузы.

Результаты обработки спутниковых данных SABER/TIMED свидетельствуют о существовании двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы.

Существует алгебраическое соотношение, связывающее дневные концентрации OH , HO_2 и O_3 на высотах МНТ, которое позволяет проводить статистическую оценку качества одновременных измерений этих компонент. Данные измерений HO_2 , полученные в рамках спутниковой кампании MLS/Aura, существенно занижают положение мезосферного максимума этой компоненты.

Материалы главы опубликованы в работах [5*, 7*, 8*, 12*-19*, 21*, 23*].

Заключение

Полученные в диссертационной работе основные научные результаты заключаются в следующем.

1. Детальное аналитическое исследование механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы показало, что этот феномен возникает в результате неустойчивости вынужденных колебаний мезосферной фотохимии с периодом 1 сутки, описываемой частным случаем уравнения Матье. На основании этих результатов была построена система двух максимально простых дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью, удобная для аналитического исследования механизма генерации реакционно-диффузионных волн в виде фазовых перепадов этих осцилляций. Анализ системы показал, что реакционно-диффузионные волны обусловлены специфическим переносом «ветрового» типа, возникающим в амплитудных уравнениях гармонических колебаний концентраций O и N с периодом 2 суток, вследствие зональной неоднородности фазы внешнего периодического воздействия с периодом 1 сутки. Полученное выражение для скорости распространения волны полностью подтвердило ранее полученные численные результаты о том, что величина скорости пропорциональна коэффициенту диффузии и градиенту фазы внешнего воздействия. Направление распространения волны определяется специфическими фазовыми соотношениями и зависит от внутренних параметров мезосферной фотохимии.

2. Определены индикаторы присутствия двухсуточных фотохимических осцилляций на высотах мезопаузы, необходимые для регистрации этого феномена в данных ракетного и спутникового зондирования. Наиболее выраженной особенностью двухсуточных осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между двумя последовательными значениями концентрации N в конце ночи. Кроме того, необходимыми условиями проявления этих осцилляций в профиле N перед восходом Солнца являются определенные ограничения на времена жизни NO_x и O в эти моменты локального времени. Обработка данных спутниковой кампании SABER/TIMED позволила получить первые экспериментальные свидетельства существования двухсуточных фотохимических осцилляций на высотах мезопаузы.

3. Проведено лабораторное исследование продуктов фотодиссоциации твердого молекулярного кислорода ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм. Было показано, что сложная мультиплетная структура ИК поглощения озона около 1040 см^{-1} может быть связана с образованием димера $\text{O}_3 \cdots \text{O}_3$ или комплексов $\text{O}_3 \cdots (\text{O}_2)_n$, а не с комплексами O с O_3 или O_2 . Квантово-химические расчеты структуры, энергии и колебательных частот аллотропов

кислорода $O_{n \leq 6}$ подтверждают этот вывод. Таким образом, доказана обоснованность применения озон – метода для калибровки лабораторных источников Лайман- α фотонов.

4. Проведены лабораторные измерения скорости фотодесорбции из водяного льда, облучаемого ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм в диапазоне температур 120-150К. На основании проведенных экспериментов можно заключить, что фотодесорбция из частиц полярных мезосферных облаков является несущественным процессом для фотохимии области мезопаузы. Почти все продукты реакции фотодиссоциации молекул воды остаются в твердой фазе и основная химическая реакция между ними - это рекомбинация $H + OH \rightarrow H_2O$, которая протекает очень быстро по сравнению с характерными временами выхода фотопродуктов в газовую фазу. Выполнены комплексные измерения фотопроизводства H_2O_2 внутри льда H_2O и $H_2O:O_2$ ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм при температурах 20-140К. Обнаружено, что в случае чистого льда H_2O_2 образуется при температурах ниже 60К. В случае льда $H_2O:O_2$ H_2O_2 образуется во всем диапазоне температур 20-140К в результате реакции псевдопервого порядка. Проведено детальное исследование кинетики этого процесса во льду $H_2O:O_2=9:1$ в зависимости от температуры, времени облучения и его интенсивности, а также определен квантовый выход H_2O_2 в зависимости от температуры. Показано, что если частицы полярных мезосферных облаков содержат $\sim 0.1\%$ O_2 , то концентрация H_2O_2 в твердой фазе может достигать ее типичных газофазных величин на высотах мезопаузы.

5. Проведено исследование корректности приближения химического равновесия ночного озона на высотах МНТ, широко используемого для восстановления пространственно-временных распределений ночных концентраций O и N по данным ракетных и спутниковых измерений в диапазоне высот 80-100 км. Было получено, что условие химического равновесия ночного озона хорошо (со средним и стандартным отклонениями не более 10%) выполняется выше некоторой границы (кривой равновесия), которая сложным образом зависит от координат и времени и отсекает заметную часть высотно-широтной области, где это условие широко применяется для восстановления распределений концентраций O и N по данным ракетных и спутниковых измерений. Проведен поиск критерия химического равновесия ночного озона. Найдено простое и удобное для практического использования соотношение, позволяющее определять границу этого равновесия по локальным (по времени и месту) данным измерений. По данным спутниковых измерений SABER/TIMED определена годовая эволюция границы равновесия ночного озона и исследовано влияние этой границы на качество восстановления распределений ночных концентраций O и N . Обнаружено, что в зависимости от года, сезона и широты граница равновесия ночного озона лежит в диапазоне высот 77–86 км и является чувствительным индикатором эволюции средней атмосферы. Восстановление ночного атомарного кислорода ниже этой границы приводит к значительной (до 5-8 раз) недооценке

концентрации O в диапазоне высот 80–85 км, но практически не сказывается на качестве восстановления атомарного водорода.

6. На основе данных спутниковых измерений SABER/TIMED за 2003-2005 гг. впервые восстановлена пространственно-временная эволюция ночной концентрации $O(^1D)$ на высотах МНТ. В зависимости от месяца среднемесячные распределения $O(^1D)$ демонстрируют от 2 до 4 максимумов со значениями до 340 см^{-3} , которые локализованы по высоте (~ 92 - 96 км) и широте (на ~ 20 - $40^\circ S, N$ и ~ 60 - $80^\circ S, N$). Среднегодовые распределения в 2003-2005 гг. имеют один слабый максимум на ~ 93 км и $\sim 65^\circ S$ со значениями 150 - 160 см^{-3} и 3 ярко выраженных максимума (со значениями до 230 см^{-3}) на ~ 95 км и $\sim 35^\circ S$, на ~ 94 км и $\sim 40^\circ N$, на ~ 93 км и ~ 65 - $75^\circ N$ соответственно. Таким образом, впервые показано, что ночные концентрации $O(^1D)$ сравнимы с дневными значениями концентрации этой компоненты. Поэтому процессы с участием ночного $O(^1D)$ могут заметно влиять на химический и тепловой баланс области мезопаузы.

7. Разработан метод статистически корректной валидации одновременных измерений нескольких атмосферных компонент при условии фотохимического равновесия. В качестве примера рассмотрены данные одновременных измерений OH , HO_2 и O_3 на высотах мезосферы и их дневное фотохимическое равновесие. Найдено упрощенное алгебраическое соотношение, связывающее локальные концентрации данных компонент в диапазоне высот 50-100 км, параметрами которого являются только температура и концентрация воздуха, а также константы 8-ми химических реакций. Создан метод статистической оценки качества данных одновременных спутниковых измерений OH , HO_2 и O_3 при условии выполнения найденного теоретического соотношения с учетом реальных ошибок их измерения. Результаты применения данного метода к данным MLS/Aura за 2005 свидетельствуют, что распределения HO_2 существенно занижают положение мезосферного максимума данной компоненты, что подтверждается результатами «оффлайн»-восстановления HO_2 по первичным данным измерений этой спутниковой кампании.

Список цитированной литературы

1. <https://ndmc.dlr.de/>.
2. Roble R.G. How will changes in carbon dioxide and methane modify the mean structure of the mesosphere and thermosphere? / Roble R.G., Dickinson R.E. // *Geophysical Research Letters* – 1989. – V. 16 – № 12.
3. Golitsyn G.S. Long-term temperature trends in the middle and upper atmosphere / Golitsyn G.S., Semenov A.I., Shefov N.N., Fishkova L.M., Lysenko E. V., Perov S.P. // *Geophysical Research Letters* – 1996. – V. 23 – № 14.
4. Thomas G.E. Global change in the mesosphere-lower thermosphere region: has it already arrived? / Thomas G.E. // *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* – 1996. – V. 58 – № 14.
5. Thomas G.E. Mesospheric clouds and the physics of the mesopause region / Thomas G.E. // *Reviews of Geophysics* – 1991. – V. 29 – № 4 – P.553.
6. Thomas G.E. Relation between increasing methane and the presence of ice clouds at the mesopause / Thomas G.E., Olivero J.J., Jensen E.J., Schroeder W., Toon O.B. // *Nature* – 1989. – V. 338 – № 6215.
7. Leslie R. Sky Glows / Leslie R. // *Nature* – 1885. – V. 32 – P.245–245.
8. Hervig M. First confirmation that water ice is the primary component of polar mesospheric clouds / Hervig M., Thompson R.E., McHugh M., Gordley L.L., Russell J.M., Summers M.E. // *Geophysical Research Letters* – 2001. – V. 28 – № 6.
9. Gumbel J. Odd oxygen measurements during the Noctilucent Cloud 93 rocket campaign / Gumbel J., Murtagh D.P., Espy P.J., Witt G., Schmidlin F.J. // *Journal of Geophysical Research: Space Physics* – 1998. – V. 103 – № A10 – P.23399–23414.
10. Murray B.J. Atomic oxygen depletion in the vicinity of noctilucent clouds / Murray B.J., Plane J.M.C. // *Advances in Space Research* – 2003. – V. 31 – № 9 – P.2075–2084.
11. Murray B.J. Modelling the impact of noctilucent cloud formation on atomic oxygen and other minor constituents of the summer mesosphere / Murray B.J., Plane J.M.C. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2005. – V. 5 – № 4 – P.1027–1038.
12. Cottin H. Photodestruction of Relevant Interstellar Molecules in Ice Mixtures / Cottin H., Moore M.H., Benilan Y. // *The Astrophysical Journal* – 2003. – V. 590 – № 2 – P.874–881.
13. Moore M. IR Detection of H₂O₂ at 80 K in Ion-Irradiated Laboratory Ices Relevant to Europa / Moore M. // *Icarus* – 2000. – V. 145 – № 1 – P.282–288.
14. Gomis O. Hydrogen peroxide production by ion irradiation of thin water ice films / Gomis O., Leto G., Strazzulla G. // *Astronomy & Astrophysics* – 2004. – V. 420 – № 2 – P.405–410.
15. Baragiola R.A. Laboratory studies of radiation effects in water ice in the outer solar system /

- Baragiola R.A., Loeffler M.J., Raut U., Vidal R.A., Wilson C.D. // *Radiation Physics and Chemistry* – 2005. – V. 72 – № 2–3 – P.187–191.
16. Loeffler M.J. The state of hydrogen peroxide on Europa / Loeffler M.J., Baragiola R.A. // *Geophysical Research Letters* – 2005. – V. 32 – № 17.
17. Loeffler M. Synthesis of hydrogen peroxide in water ice by ion irradiation / Loeffler M., Raut U., Vidal R., Baragiola R., Carlson R. // *Icarus* – 2006. – V. 180 – № 1 – P.265–273.
18. Loeffler M.J. Is the 3.5 μm infrared feature on Enceladus due to hydrogen peroxide? / Loeffler M.J., Baragiola R.A. // *The Astrophysical Journal* – 2009. – V. 694 – № 1 – P.L92–L94.
19. Cooper P.D. Infrared Detection of HO₂ and HO₃ Radicals in Water Ice / Cooper P.D., Moore M.H., Hudson R.L. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2006. – V. 110 – № 26 – P.7985–7988.
20. Cooper P.D. Radiation chemistry of H₂O + O₂ ices / Cooper P.D., Moore M.H., Hudson R.L. // *Icarus* – 2008. – V. 194 – № 1 – P.379–388.
21. Hand K.P. H₂O₂ production by high-energy electrons on icy satellites as a function of surface temperature and electron flux / Hand K.P., Carlson R.W. // *Icarus* – 2011. – V. 215 – № 1 – P.226–233.
22. Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Ehrenfreund P. Ultraviolet processing in interstellar ice analogs. 1. Pure ices / Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Ehrenfreund P. // *Astronomy and Astrophysics* – 1996. – V. 312 – P.289–305.
23. Schriver A. FTIR studies of ultraviolet photo-dissociation at 10 K of dimethyl-ether in argon and nitrogen matrices, in the solid phase and in amorphous water ice / Schriver A., Coanga J.M., Schriver-Mazzuoli L., Ehrenfreund P. // *Chemical Physics Letters* – 2004. – V. 386 – № 4–6 – P.377–383.
24. Yabushita A. Hydrogen peroxide formation following the vacuum ultraviolet photodissociation of water ice films at 90K / Yabushita A., Hama T., Iida D., Kawasaki M. // *The Journal of Chemical Physics* – 2008. – V. 129 – № 1 – P.014709.
25. Shi J. Ultraviolet photon-induced synthesis and trapping of H₂O₂ and O₃ in porous water ice films in the presence of ambient O₂: Implications for extraterrestrial ice / Shi J., Raut U., Kim J.-H., Loeffler M., Baragiola R.A. // *The Astrophysical Journal* – 2011. – V. 738 – № 1 – P.L3.
26. Arnold F. Measurements of H₂O₂⁺ in the D-region and implications for mesospheric H₂O₂ / Arnold F., Krankowsky D. // *Geophysical Research Letters* – 1974. – V. 1 – № 6 – P.243–245.
27. Kopp E. Positive ion composition of the high-latitude summer D region with noctilucent clouds / Kopp E., Eberhardt P., Herrmann U., Björn L.G. // *Journal of Geophysical Research* – 1985. – V. 90 – № D7 – P.13041.
28. Sonnemann G. Enforced oscillations and resonances due to internal nonlinear processes of photochemical system in the atmosphere / Sonnemann G., Fichelmann B. // *Acta Geod. Geophys. Mont. Hung.* – 1987. – V. 22 – P.301–311.

29. Fichtelmann B. Non-linear behavior in the photochemistry of minor constituents in the upper mesosphere / Fichtelmann B., Sonnemann G. // *Annales Geophysicae* – 1992. – V. 10 – P.719–728.
30. Sonnemann G. Subharmonics, cascades of period doubling, and chaotic behavior of photochemistry of the mesopause region / Sonnemann G., Fichtelmann B. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1997. – V. 102 – № D1.
31. Feigin A.M. Toward an understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Essential dynamic model of the mesospheric photochemical system / Feigin A.M., Konovalov I.B., Molkov Y.I. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1998. – V. 103 – № D19.
32. Konovalov I.B. Toward an understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Origin of the complicated dynamic behaviour of the mesospheric photochemical system / Konovalov I.B., Feigin A.M. // *Nonlinear Processes in Geophysics* – 2000. – V. 7 – № 1/2.
33. Doyle J.D. Wind measurements in the upper atmosphere, Ph.D. thesis, University of Adelaide, Australia / Doyle J.D. – 1968.
34. Muller H.G. Long period meteor wind oscillations / Muller H.G., Kingsley S.P. // *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* – 1974. – V. 36 – № 11 – P.1933–1943.
35. Sonnemann G.R. On the influence of diffusion upon the nonlinear behavior of the photochemistry of the mesopause region / Sonnemann G.R., Feigin A.M., Mol'kov Y.I. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1999. – V. 104 – № D23 – P.30591–30603.
36. Sonnemann G. Nonlinear behavior of a reaction-diffusion system of the photochemistry within the mesopause region / Sonnemann G., Feigin A.M. // *Physical Review E* – 1999. – V. 59 – № 2 – P.1719–1726.
37. Sonnemann G.R. Nonlinear response of the upper mesospheric photochemical system under action of diffusion / Sonnemann G.R., Feigin A.M. // *Advances in Space Research* – 1999. – V. 24 – № 5 – P.557–560.
38. Feigin A.M. Nonlinear dynamic models of atmospheric photochemical systems: Methods for construction and analysis (Review) / Feigin A.M. // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics* – 2002. – V. 38 – P.513–554.
39. Куликов М.Ю. Ф.А.М. Реакционно-диффузионные волны в мезосферной фотохимической системе с учетом горизонтальной турбулентной диффузии / Куликов М.Ю. Ф.А.М. // *Известия РАН. Серия физическая* – 2004. – V. 68 – № 12 – P.1796–1803.
40. Kulikov M.Y. Reactive-diffusion waves in the mesospheric photochemical system / Kulikov M.Y., Feigin A.M. // *Advances in Space Research* – 2005. – V. 35 – № 11 – P.1992–1998.
41. Rodgers C.D. Local thermodynamic equilibrium of carbon dioxide in the upper atmosphere / Rodgers C.D., Taylor F.W., Mugeridge A.H., López-Puertas M., López-Valverde M.A. // *Geophysical Research Letters* – 1992. – V. 19 – № 6 – P.589–592.

42. Yiğit E. A review of vertical coupling in the Atmosphere–Ionosphere system: Effects of waves, sudden stratospheric warmings, space weather, and of solar activity / Yiğit E., Koucká Knížová P., Georgieva K., Ward W. // *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* – 2016. – V. 141 – P.1–12.
43. Merkel A.W. The impact of solar spectral irradiance variability on middle atmospheric ozone / Merkel A.W., Harder J.W., Marsh D.R., Smith A.K., Fontenla J.M., Woods T.N. // *Geophysical Research Letters* – 2011. – V. 38 – № 13 – P.n/a-n/a.
44. <http://saber.gats-inc.com/>
45. Evans W.F.J. Atomic hydrogen concentrations in the mesosphere and the hydroxyl emissions / Evans W.F.J., Llewellyn E.J. // *Journal of Geophysical Research* – 1973. – V. 78 – № 1 – P.323–326.
46. Good R.E. Determination of atomic oxygen density from rocket borne measurement of hydroxyl airglow / Good R.E. // *Planetary and Space Science* – 1976. – V. 24 – № 4 – P.389–395.
47. Pendleton W.R. Rocket-based investigations of O(3P), O₂(α 1 Δ g) and OH* ($v=1,2$) during the solar eclipse of 26 February 1979 / Pendleton W.R., Baker K.D., Howlett L.C. // *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* – 1983. – V. 45 – № 7 – P.479–491.
48. McDade I.C. Atomic oxygen concentrations in the lower auroral thermosphere / McDade I.C., Llewellyn E.J., Harris F.R. // *Advances in Space Research* – 1985. – V. 5 – № 7 – P.229–232.
49. McDade I.C. Mesospheric oxygen atom densities inferred from night-time OH Meinel band emission rates / McDade I.C., Llewellyn E.J. // *Planetary and Space Science* – 1988. – V. 36 – № 9 – P.897–905.
50. Evans W.F.J. A rocket measurement of the O₂ Infrared Atmospheric (0–0) band emission in the dayglow and a determination of the mesospheric ozone and atomic oxygen densities / Evans W.F.J., McDade I.C., Yuen J., Llewellyn E.J. // *Canadian Journal of Physics* – 1988. – V. 66 – № 11 – P.941–946.
51. Thomas R.J. Atomic hydrogen and atomic oxygen density in the mesopause region: Global and seasonal variations deduced from Solar Mesosphere Explorer near-infrared emissions / Thomas R.J. // *Journal of Geophysical Research* – 1990. – V. 95 – № D10 – P.16457.
52. Llewellyn E.J. Possible reference models for atomic oxygen in the terrestrial atmosphere / Llewellyn E.J., McDade I.C., Moorhouse P., Lockerbie M.D. // *Advances in Space Research* – 1993. – V. 13 – № 1 – P.135–144.
53. Llewellyn E.J. A reference model for atomic oxygen in the terrestrial atmosphere / Llewellyn E.J., McDade I.C. // *Advances in Space Research* – 1996. – V. 18 – № 9–10 – P.209–226.
54. Mlynczak M.G. Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry observations of daytime mesospheric O₂($^1\Delta$) 1.27 μ m emission and derivation of ozone, atomic oxygen, and solar and chemical energy deposition rates / Mlynczak M.G., Marshall B.T., Martin-Torres F.J., Russell

J.M., Thompson R.E., Remsburg E.E., Gordley L.L. // *Journal of Geophysical Research* – 2007. – V. 112 – № D15 – P.D15306.

55. Mlynczak M.G. Atomic oxygen in the mesosphere and lower thermosphere derived from SABER: Algorithm theoretical basis and measurement uncertainty / Mlynczak M.G., Hunt L.A., Mast J.C., Thomas Marshall B., Russell J.M., Smith A.K., Siskind D.E., Yee J.-H., Mertens C.J., Javier Martin-Torres F., Earl Thompson R., Drob D.P., Gordley L.L. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2013. – V. 118 – № 11 – P.5724–5735.

56. Mlynczak M.G. Radiative and energetic constraints on the global annual mean atomic oxygen concentration in the mesopause region / Mlynczak M.G., Hunt L.H., Mertens C.J., Marshall B.T., Russell J.M., López Puertas M., Smith A.K., Siskind D.E., Mast J.C., Thompson R.E., Gordley L.L. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2013. – V. 118 – № 11 – P.5796–5802.

57. Mlynczak M.G. Atomic hydrogen in the mesopause region derived from SABER: Algorithm theoretical basis, measurement uncertainty, and results / 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. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2014. – V. 119 – № 6 – P.3516–3526.

58. Mlynczak M.G. Updated SABER Night Atomic Oxygen and Implications for SABER Ozone and Atomic Hydrogen / Mlynczak M.G., Hunt L.A., Russell J.M., Marshall B.T. // *Geophysical Research Letters* – 2018. – V. 45 – № 11 – P.5735–5741.

59. Smith A.K. Temporal variations of atomic oxygen in the upper mesosphere from SABER / Smith A.K., Marsh D.R., Mlynczak M.G., Mast J.C. // *Journal of Geophysical Research* – 2010. – V. 115 – № D18 – P.D18309.

60. Siskind D.E. Decreases in atomic hydrogen over the summer pole: Evidence for dehydration from polar mesospheric clouds? / Siskind D.E., Marsh D.R., Mlynczak M.G., Martin-Torres F.J., Russell J.M. // *Geophysical Research Letters* – 2008. – V. 35 – № 13 – P.L13809.

61. Siskind D.E. Implications of odd oxygen observations by the TIMED/SABER instrument for lower D region ionospheric modeling / Siskind D.E., Mlynczak M.G., Marshall T., Friedrich M., Gumbel J. // *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* – 2015. – V. 124 – P.63–70.

62. Fytterer T. Model results of OH airglow considering four different wavelength regions to derive night-time atomic oxygen and atomic hydrogen in the mesopause region / Fytterer T., Savigny C. von, Mlynczak M., Sinnhuber M. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2019. – V. 19 – № 3 – P.1835–1851.

63. Russell J.P. Atomic oxygen profiles (80-94 km) derived from Wind Imaging Interferometer/Upper Atmospheric Research Satellite measurements of the hydroxyl airglow: 1. Validation of technique / Russell J.P., Lowe R.P. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2003. – V. 108 – № D21.

64. Russell J.P. Atomic oxygen profiles (80 to 115 km) derived from Wind Imaging

- Interferometer/Upper Atmospheric Research Satellite measurements of the hydroxyl and green line airglow: Local time–latitude dependence / Russell J.P. // *Journal of Geophysical Research* – 2005. – V. 110 – № D15 – P.D15305.
65. Marsh D.R. SABER observations of the OH Meinel airglow variability near the mesopause / Marsh D.R., Smith A.K., Mlynczak M.G., Russell J.M. // *Journal of Geophysical Research* – 2006. – V. 111 – № A10 – P.A10S05.
66. Xu J. Strong longitudinal variations in the OH nightglow / Xu J., Smith A.K., Jiang G., Gao H., Wei Y., Mlynczak M.G., Russell J.M. // *Geophysical Research Letters* – 2010. – V. 37 – № 21 – P.n/a-n/a.
67. Xu J. Using TIMED/SABER nightglow observations to investigate hydroxyl emission mechanisms in the mesopause region / Xu J., Gao H., Smith A.K., Zhu Y. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2012. – V. 117 – № D2 – P.n/a-n/a.
68. Nikoukar R. On the variability of mesospheric OH emission profiles / Nikoukar R., Swenson G.R., Liu A.Z., Kamalabadi F. // *Journal of Geophysical Research* – 2007. – V. 112 – № D19 – P.D19109.
69. Kowalewski S. On the impact of the temporal variability of the collisional quenching process on the mesospheric OH emission layer: a study based on SD-WACCM4 and SABER / Kowalewski S., Savigny C. von, Palm M., McDade I.C., Notholt J. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2014. – V. 14 – № 18 – P.10193–10210.
70. Mlynczak M.G. Middle atmosphere heating by exothermic chemical reactions involving odd-hydrogen species / Mlynczak M.G., Solomon S. // *Geophysical Research Letters* – 1991. – V. 18 – № 1 – P.37–40.
71. Mlynczak M.G. A detailed evaluation of the heating efficiency in the middle atmosphere / Mlynczak M.G., Solomon S. // *Journal of Geophysical Research* – 1993. – V. 98 – № D6 – P.10517.
72. Swenson G.R. Analytical models for the responses of the mesospheric OH* and Na layers to atmospheric gravity waves / Swenson G.R., Gardner C.S. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1998. – V. 103 – № D6 – P.6271–6294.
73. Grygalashvyly M. Hydroxyl layer: Mean state and trends at midlatitudes / Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Lübken F.-J., Hartogh P., Berger U. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2014. – V. 119 – № 21 – P.12,391–12,419.
74. Grygalashvyly M. Several notes on the OH* layer / Grygalashvyly M. // *Annales Geophysicae* – 2015. – V. 33 – № 7 – P.923–930.
75. Sonnemann G.R. Hydroxyl layer: trend of number density and intra-annual variability / Sonnemann G.R., Hartogh P., Berger U., Grygalashvyly M. // *Annales Geophysicae* – 2015. – V. 33 – № 6 – P.749–767.
76. Sharma R.D. A new mechanism for OH vibrational relaxation leading to enhanced CO₂ emissions

- in the nocturnal mesosphere / Sharma R.D., Wintersteiner P.P., Kalogerakis K.S. // *Geophysical Research Letters* – 2015. – V. 42 – № 11 – P.4639–4647.
77. Kalogerakis K.S. Resolving the mesospheric nighttime 4.3 μm emission puzzle: Laboratory demonstration of new mechanism for OH(ν) relaxation / Kalogerakis K.S., Matsiev D., Sharma R.D., Wintersteiner P.P. // *Geophysical Research Letters* – 2016. – V. 43 – № 17 – P.8835–8843.
78. Kalogerakis K.S. A previously unrecognized source of the O₂ Atmospheric band emission in Earth's nightglow / Kalogerakis K.S. // *Science Advances* – 2019. – V. 5 – № 3 – P.eau9255.
79. Panka P.A. Resolving the mesospheric nighttime 4.3 μm emission puzzle: comparison of the the CO₂(ν_3) and OH(ν) emission models / Panka P.A., Kutepov A.A., Kalogerakis K.S., Janches D., Russell J.M., Rezac L., Feofilov A.G., Mlynczak M.G., Yiğit E. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2017. – V. 17 – № 16 – P.9751–9760.
80. Panka P.A. Atomic Oxygen Retrieved From the SABER 2.0- and 1.6- μm Radiances Using New First-Principles Nighttime OH(ν) Model / Panka P.A., Kutepov A.A., Rezac L., Kalogerakis K.S., Feofilov A.G., Marsh D., Janches D., Yiğit E. // *Geophysical Research Letters* – 2018. – V. 45 – № 11 – P.5798–5803.
81. Zhu Y. Atomic Oxygen Abundance Retrieved From SCIAMACHY Hydroxyl Nightglow Measurements / Zhu Y., Kaufmann M. // *Geophysical Research Letters* – 2018. – V. 45 – № 17 – P.9314–9322.
82. Zhu Y. Consistent Nighttime Atomic Oxygen Concentrations From O₂ A-band, O(1S) Green-Line, and OH Airglow Measurements as Performed by SCIAMACHY / Zhu Y., Kaufmann M. // *Geophysical Research Letters* – 2019. – V. 46 – № 14 – P.8536–8545.
83. Kirchhoff V.W.J.H. Eddy diffusion coefficients in the lower thermosphere / Kirchhoff V.W.J.H., Clemesha B.R. // *Journal of Geophysical Research* – 1983. – V. 88 – № A7 – P.5765.
84. Fukao S. Seasonal variability of vertical eddy diffusivity in the middle atmosphere: 1. Three-year observations by the middle and upper atmosphere radar / Fukao S., Yamanaka M.D., Ao N., Hocking W.K., Sato T., Yamamoto M., Nakamura T., Tsuda T., Kato S. // *Journal of Geophysical Research* – 1994. – V. 99 – № D9 – P.18973.
85. Lübken F.-J. Seasonal variation of turbulent energy dissipation rates at high latitudes as determined by in situ measurements of neutral density fluctuations / Lübken F.-J. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1997. – V. 102 – № D12 – P.13441–13456.
86. Khattatov B. V. Diurnal migrating tide as seen by the high-resolution Doppler imager/UARS: 2. Monthly mean global zonal and vertical velocities, pressure, temperature, and inferred dissipation / Khattatov B. V., Geller M.A., Yubin V.A., Hays P.B. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1997. – V. 102 – № D4 – P.4423–4435.
87. Narayana Rao D. Seasonal variation of vertical eddy diffusivity in the troposphere, lower

- stratosphere and mesosphere over a tropical station / Narayana Rao D., Ratnam M. V., Rao T.N., Rao S.V.B. // *Annales Geophysicae* – 2001. – V. 19 – № 8 – P.975–984.
88. Sasi M.N. Turbulence characteristics in the tropical mesosphere as obtained by MST radar at Gadanki (13.5° N, 79.2° E) / Sasi M.N., Vijayan L. // *Annales Geophysicae* – 2001. – V. 19 – № 8 – P.1019–1025.
89. Liu A.Z. Estimate eddy diffusion coefficients from gravity wave vertical momentum and heat fluxes / Liu A.Z. // *Geophysical Research Letters* – 2009. – V. 36 – № 8 – P.L08806.
90. Qian L. Seasonal variation of thermospheric density and composition / Qian L., Solomon S.C., Kane T.J. // *Journal of Geophysical Research: Space Physics* – 2009. – V. 114 – № A1 – P.n/a-n/a.
91. Salinas C.C.J.H. Impacts of SABER CO₂-based eddy diffusion coefficients in the lower thermosphere on the ionosphere/thermosphere / Salinas C.C.J.H., Chang L.C., Liang M.-C., Yue J., Russell J., Mlynczak M. // *Journal of Geophysical Research: Space Physics* – 2016. – V. 121 – № 12 – P.12080-12092.
92. Gardner C.S. Role of Wave-Induced Diffusion and Energy Flux in the Vertical Transport of Atmospheric Constituents in the Mesopause Region / Gardner C.S. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2018. – V. 123 – № 12 – P.6581–6604.
93. Swenson G. Vertical diffusion transport of atomic oxygen in the mesopause region consistent with chemical losses and continuity: Global mean and inter-annual variability / Swenson G., Yee Y., Vargas F., Liu A. // *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* – 2018. – V. 178 – P.47–57.
94. Swenson G.R. Determination of Global Mean Eddy Diffusive Transport in the Mesosphere and Lower Thermosphere From Atomic Oxygen and Carbon Dioxide Climatologies / Swenson G.R., Salinas C.C.J.H., Vargas F., Zhu Y., Kaufmann M., Jones M., Drob D.P., Liu A., Yue J., Yee J.H. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2019. – V. 124 – № 23 – P.13519–13533.
95. Schneider F. Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Herausgegeben von R. J. Field und M. Burger. John Wiley, Chichester 1985. XX, 682 S., geb. £ 98.30. – ISBN 0-471-89384-6 / F. Schneider – , 1986.– 941–941c.
96. Prather M.J. Stratospheric chemistry: Multiple solutions / Prather M.J., McElroy M.B., Wofsy S.C., Logan J.A. // *Geophysical Research Letters* – 1979. – V. 6 – № 3 – P.163–164.
97. White W.H. Does the photochemistry of the troposphere admit more than one steady state? / White W.H., Dietz D. // *Nature* – 1984. – V. 309 – № 5965 – P.242–244.
98. Stewart R.W. Multiple steady states in atmospheric chemistry / Stewart R.W. // *Journal of Geophysical Research* – 1993. – V. 98 – № D11 – P.20601.
99. Stewart R.W. Dynamics of the low to high NO_x transition in a simplified tropospheric photochemical model / Stewart R.W. // *Journal of Geophysical Research* – 1995. – V. 100 – № D5 – P.8929.

100. Feigin A.M. On the possibility of complicated dynamic behavior of atmospheric photochemical systems: Instability of the Antarctic photochemistry during the ozone hole formation / Feigin A.M., Konovalov I.B. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1996. – V. 101 – № D20 – P.26023–26038.
101. Poppe D. Nonlinearities in the gas phase chemistry of the troposphere: Oscillating concentrations in a simplified mechanism / Poppe D., Lustfeld H. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1996. – V. 101 – № D9 – P.14373–14380.
102. Konovalov I.B. Application of neural networks for studying nonlinear relationships between ozone and its precursors / Konovalov I.B. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2002. – V. 107 – № D11 – P.ACH 8-1-ACH 8-14.
103. Konovalov I.B. Toward understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Multiple equilibrium states in the high-latitude lower stratospheric photochemical system / Konovalov I.B., Feigin A.M., Mukhina A.Y. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1999. – V. 104 – № D3 – P.3669–3689.
104. Konovalov I.B. Nonlinear behavior of organic aerosol in biomass burning plumes: a microphysical model analysis / Konovalov I.B., Beekmann M., Golovushkin N.A., Andreae M.O. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2019. – V. 19 – № 19 – P.12091–12119.
105. Fox J.L. A stratospheric chemical instability / Fox J.L., Wofsy S.C., McElroy M.B., Prather M.J. // *Journal of Geophysical Research* – 1982. – V. 87 – № C13 – P.11126.
106. Brasseur G.P. *Aeronomy of the Middle Atmosphere* / G. P. Brasseur, S. Solomon – Dordrecht: Springer Netherlands, 2005.
107. Sandford D.J. The wintertime two-day wave in the polar stratosphere, mesosphere and lower thermosphere / Sandford D.J., Schwartz M.J., Mitchell N.J. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2008. – V. 8 – № 3 – P.749–755.
108. Hadač O. Stoichiometric network analysis of the photochemical processes in the mesopause region / Hadač O., Schreiber I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13 – № 4 – P.1314–1322.
109. Kulikov M.Y. The mechanism of non-linear photochemical oscillations in the mesopause region / Kulikov M.Y., Vadimova O.L., Ignatov S.K., Feigin A.M. // *Nonlinear Processes in Geophysics* – 2012. – V. 19 – № 5 – P.501–512.
110. Куликов М.Ю. Формирование когерентных пространственных структур в реакционно-диффузионной атмосферной системе под действием планетарной волны / Куликов М.Ю. // *Известия ВУЗов: Радиофизика* – 2004. – V. 47 – № 9 – P.739–752.
111. Куликов М.Ю. Г.А.П. Влияние вертикальной адвекции на нелинейно-динамические свойства фотохимии верхней мезосферы / Куликов М.Ю. Г.А.П. // *Известия ВУЗов: Радиофизика* – 2006. – V. 49 – № 12 – P.1043–1050.

112. Sonnemann G.R. On the two-day oscillations and the day-to-day variability in global 3-D-modeling of the chemical system of the upper mesosphere/mesopause region / Sonnemann G.R., Grygalashvyly M. // *Nonlinear Processes in Geophysics* – 2005. – V. 12 – № 5 – P.691–705.
113. Kulikov M.Y. Theoretical investigation of the influence of a quasi-2-day wave on nonlinear photochemical oscillations in the mesopause region / Kulikov M.Y. // *Journal of Geophysical Research* – 2007. – V. 112 – № D2 – P.D02305.
114. Ebel A. Eddy diffusion models for the mesosphere and lower thermosphere / Ebel A. // *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics* – 1980. – V. 42 – № 7 – P.617–628.
115. Ward W.E. Two day wave induced variations in the oxygen green line volume emission rate: WINDII observations / Ward W.E., Solheim B.H., Shepherd G.G. // *Geophysical Research Letters* – 1997. – V. 24 – № 9 – P.1127–1130.
116. Azeem S.M.I. Observations of the 2-day wave in UARS MLS temperature and ozone measurements / Azeem S.M.I., Palo S.E., Wu D.L., Froidevaux L. // *Geophysical Research Letters* – 2001. – V. 28 – № 16 – P.3147–3150.
117. Kulikov M.Y. Analytical Investigation of the Reaction-Diffusion Waves in the Mesopause Photochemistry / Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Feigin A.M. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2020. – V. 125 – № 22.
118. Куликов М.Ю. Ф.А.М. Автоматизированное построение базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем на примере химического механизма RADM2 / Куликов М.Ю. Ф.А.М. // *Известия ВУЗов. Радиофизика* – 2014. – V. 57 – № 7 – P.531–542.
119. Summers M.E. Discovery of a water vapor layer in the Arctic summer mesosphere: Implications for polar mesospheric clouds / Summers M.E., Conway R.R., Englert C.R., Siskind D.E., Stevens M.H., Russell J.M., Gordley L.L., McHugh M.J. // *Geophysical Research Letters* – 2001. – V. 28 – № 18 – P.3601–3604.
120. Stevens M.H. PMCs and the water frost point in the Arctic summer mesosphere / Stevens M.H., Conway R.R., Englert C.R., Summers M.E., Grossmann K.U., Gusev O.A. // *Geophysical Research Letters* – 2001. – V. 28 – № 23 – P.4449–4452.
121. Sonnemann G. A three-dimensional dynamic model of the minor constituents of the mesosphere / Sonnemann G., Kremp C., Ebel A., Berger U. // *Atmospheric Environment* – 1998. – V. 32 – № 18 – P.3157–3172.
122. Körner U. Global three-dimensional modeling of the water vapor concentration of the mesosphere-mesopause region and implications with respect to the noctilucent cloud region / Körner U., Sonnemann G.R. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2001. – V. 106 – № D9 – P.9639–9651.
123. Hartogh P. On the spatiotemporal behavior of ozone within the upper mesosphere/mesopause

region under nearly polar night conditions / Hartogh P. // *Journal of Geophysical Research* – 2004. – V. 109 – № D18 – P.D18303.

124. Grygalashvyly M. Long-term behavior of the concentration of the minor constituents in the mesosphere – a model study / Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Hartogh P. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2009. – V. 9 – № 8 – P.2779–2792.

125. Hartogh P. Ozone distribution in the middle latitude mesosphere as derived from microwave measurements at Lindau (51.66°N, 10.13°E) / Hartogh P., Jarchow C., Sonnemann G.R., Grygalashvyly M. // *Journal of Geophysical Research* – 2011. – V. 116 – № D4 – P.D04305.

126. Kulikov M.Y. Technical note: Evaluation of the simultaneous measurements of mesospheric OH, OH, HO₂ and O₃ under a photochemical equilibrium assumption – a statistical approach / Kulikov M.Y., Nechaev A.A., Belikovich M. V., Ermakova T.S., Feigin A.M. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2018. – V. 18 – № 10 – P.7453–7471.

127. Grandpré J. de Ozone climatology using interactive chemistry: Results from the Canadian Middle Atmosphere Model / Grandpré J. de, Beagley S.R., Fomichev V.I., Griffioen E., McConnell J.C., Medvedev A.S., Shepherd T.G. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2000. – V. 105 – № D21 – P.26475–26491.

128. Scinocca J.F. Technical Note: The CCCma third generation AGCM and its extension into the middle atmosphere / Scinocca J.F., McFarlane N.A., Lazare M., Li J., Plummer D. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2008. – V. 8 – № 23 – P.7055–7074.

129. Gadsden M. *Noctilucent Clouds* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989. – 1–12P.

130. Lübken F.J. Thermal structure of the Arctic summer mesosphere / Lübken F.J. // *J. Geophys. Res.-Atmos.* – 1999. – V. 104 – P.9135–9149.

131. Cossart G. von Size distributions of NLC particles as determined from 3-color observations of NLC by ground-based lidar / Cossart G. von, Fiedler J., Zahn U. von // *Geophysical Research Letters* – 1999. – V. 26 – № 11 – P.1513–1516.

132. Thayer J.P. Foreword: Layered phenomena in the mesopause region / Thayer J.P. // *Journal of Geophysical Research* – 2003. – V. 108 – № D8.

133. Zahn U. von Persistent ice cloud in the midsummer upper mesosphere at high latitudes: Three-dimensional modeling and cloud interactions with ambient water vapor / Zahn U. von // *Journal of Geophysical Research* – 2003. – V. 108 – № D7 – P.8451.

134. Eremenko M.N. Shape and composition of PMC particles derived from satellite remote sensing measurements / Eremenko M.N. // *Geophysical Research Letters* – 2005. – V. 32 – № 16 – P.L16S06.

135. Jewitt D.C. Crystalline water ice on the Kuiper belt object (50000) Quaoar / Jewitt D.C., Luu J. // *Nature* – 2004. – V. 432 – № 7018 – P.731–733.

136. Shematovich V. Surface-bounded atmosphere of Europa / Shematovich V., Johnson R., Cooper

- J., Wong M. // *Icarus* – 2005. – V. 173 – № 2 – P.480–498.
137. Sicardy B. Dynamics and Composition of Rings / Sicardy B. // *Space Science Reviews* – 2005. – V. 116 – № 1–2 – P.457–470.
138. Rivkin A.S. Detection of ice and organics on an asteroidal surface / Rivkin A.S., Emery J.P. // *Nature* – 2010. – V. 464 – № 7293 – P.1322–1323.
139. Campins H. Water ice and organics on the surface of the asteroid 24 Themis / Campins H., Hargrove K., Pinilla-Alonso N., Howell E.S., Kelley M.S., Licandro J., Mothé-Diniz T., Fernández Y., Ziffer J. // *Nature* – 2010. – V. 464 – № 7293 – P.1320–1321.
140. Allamandola L.J. Photochemical and thermal evolution of interstellar/precometary ice analogs / Allamandola L.J., Sandford S.A., Valero G.J. // *Icarus* – 1988. – V. 76 – № 2 – P.225–252.
141. Westley M.S. Ultraviolet photodesorption from water ice / Westley M.S., Baragiola R.A., Johnson R.E., Baratta G.A. // *Planetary and Space Science* – 1995. – V. 43 – № 10–11 – P.1311–1315.
142. Westley M.S. Photodesorption from low-temperature water ice in interstellar and circumsolar grains / Westley M.S., Baragiola R.A., Johnson R.E., Baratta G.A. // *Nature* – 1995. – V. 373 – № 6513 – P.405–407.
143. Gerakines, P. A., Moore, M. H., Hudson R.L. Carbonic acid production in H₂O : CO₂ ices - UV photolysis vs. proton bombardment / Gerakines, P. A., Moore, M. H., Hudson R.L. // *Astronomy and Astrophysics* – 2000. – V. 357 – P.793–800.
144. Bahr D.A. Radiolysis of water ice in the outer solar system: Sputtering and trapping of radiation products / Bahr D.A., Famá M., Vidal R.A., Baragiola R.A. // *Journal of Geophysical Research: Planets* – 2001. – V. 106 – № E12 – P.33285–33290.
145. Leto G. Ly- α photon induced amorphization of Ic water ice at 16 Kelvin / Leto G., Baratta G.A. // *Astronomy & Astrophysics* – 2003. – V. 397 – № 1 – P.7–13.
146. Moore M.H. Infrared spectra of proton irradiated ices containing methanol / Moore M.H., Ferrante R.F., Nuth J.A. // *Planetary and Space Science* – 1996. – V. 44 – № 9 – P.927–935.
147. Yabushita A. Release of hydrogen molecules from the photodissociation of amorphous solid water and polycrystalline ice at 157 and 193nm / Yabushita A., Hama T., Iida D., Kawanaka N., Kawasaki M., Watanabe N., Ashfold M.N.R., Looock H.-P. // *The Journal of Chemical Physics* – 2008. – V. 129 – № 4 – P.044501.
148. Yabushita A. Measurements of Energy Partitioning in H₂ Formation by Photolysis of Amorphous Water Ice / Yabushita A., Hama T., Iida D., Kawanaka N., Kawasaki M., Watanabe N., Ashfold M.N.R., Looock H.-P. // *The Astrophysical Journal* – 2008. – V. 682 – № 1 – P.L69–L72.
149. Yabushita A. Photochemical reaction processes during vacuum-ultraviolet irradiation of water ice / Yabushita A., Hama T., Kawasaki M. // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* – 2013. – V. 16 – P.46–61.

150. Hama T. Formation mechanisms of oxygen atoms in the O((1)D(2)) state from the 157nm photoirradiation of amorphous water ice at 90K / Hama T., Yabushita A., Yokoyama M., Kawasaki M., Watanabe N. // *The Journal of Chemical Physics* – 2009. – V. 131 – № 11 – P.114510.
151. Hama T. Desorption of hydroxyl radicals in the vacuum ultraviolet photolysis of amorphous solid water at 90 K / Hama T., Yabushita A., Yokoyama M., Kawasaki M., Andersson S. // *The Journal of Chemical Physics* – 2009. – V. 131 – № 5 – P.054508.
152. Hama T. Formation mechanisms of oxygen atoms in the O(PJ3) state from the 157nm photoirradiation of amorphous water ice at 90K / Hama T., Yabushita A., Yokoyama M., Kawasaki M., Watanabe N. // *The Journal of Chemical Physics* – 2009. – V. 131 – № 11 – P.114511.
153. Hama T. A desorption mechanism of water following vacuum-ultraviolet irradiation on amorphous solid water at 90 K / Hama T., Yokoyama M., Yabushita A., Kawasaki M., Andersson S., Western C.M., Ashfold M.N.R., Dixon R.N., Watanabe N. // *The Journal of Chemical Physics* – 2010. – V. 132 – № 16 – P.164508.
154. Chyba C.F. Energy for microbial life on Europa / Chyba C.F. // *Nature* – 2000. – V. 403 – № 6768 – P.381–382.
155. Watanabe N. Measurements of D₂ Yields from Amorphous D₂O Ice by Ultraviolet Irradiation at 12 K / Watanabe N., Horii T., Kouchi A. // *The Astrophysical Journal* – 2000. – V. 541 – № 2 – P.772–778.
156. Carlson R.W. Hydrogen Peroxide on the Surface of Europa / Carlson R.W. // *Science* – 1999. – V. 283 – № 5410 – P.2062–2064.
157. Newman S.F. Hydrogen Peroxide on Enceladus / Newman S.F., Buratti B.J., Jaumann R., Bauer J.M., Momary T.W. // *The Astrophysical Journal* – 2007. – V. 670 – № 2 – P.L143–L146.
158. Baratta G.A. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH₄ and CH₃OH / Baratta G.A., Leto G., Palumbo M.E. // *Astronomy & Astrophysics* – 2002. – V. 384 – № 1 – P.343–349.
159. Schriver-Mazzuoli L. Ozone generation through photolysis of an oxygen matrix at 11 K: Fourier transform infrared spectroscopy identification of the O...O₃ complex and isotopic studies / Schriver-Mazzuoli L., Saxcé A. de, Lugez C., Camy-Peyret C., Schriver A. // *The Journal of Chemical Physics* – 1995. – V. 102 – № 2 – P.690–701.
160. Dyer M.J. Photodissociation of solid oxygen with tunable ultraviolet laser light: ozone production monitored via Fourier-transform infrared spectroscopy / Dyer M.J., Bressler C.G., Copeland R.A. // *Chemical Physics Letters* – 1997. – V. 266 – № 5–6 – P.548–553.
161. Gadzhiev O.B. Structure, Energy, and Vibrational Frequencies of Oxygen Allotropes O_n (n ≤ 6) in the Covalently Bound and van der Waals Forms: Ab Initio Study at the CCSD(T) Level / Gadzhiev O.B., Ignatov S.K., Kulikov M.Y., Feigin A.M., Razuvaev A.G., Sennikov P.G., Schrems O. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2013. – V. 9 – № 1 – P.247–262.

162. Bartels D.M. Diffusion and CIDEP of H and D atoms in solid H₂O, D₂O and isotopic mixtures / Bartels D.M., Han P., Percival P.W. // *Chemical Physics* – 1992. – V. 164 – № 3 – P.421–437.
163. Zheng W. Formation of Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide in Electron-irradiated Crystalline Water Ice / Zheng W., Jewitt D., Kaiser R.I. // *The Astrophysical Journal* – 2006. – V. 639 – № 1 – P.534–548.
164. Hudson R.L. Infrared Spectra and Radiation Stability of H₂O₂ Ices Relevant to Europa / Hudson R.L., Moore M.H. // *Astrobiology* – 2006. – V. 6 – № 3 – P.483–489.
165. Boduch P. Production of Oxidants by Ion Bombardment of Icy Moons in the Outer Solar System / Boduch P., Silveira E.F. da, Domaracka A., Gomis O., Lv X.Y., Palumbo M.E., Pilling S., Rothard H., Seperuelo Duarte E., Strazzulla G. // *Advances in Astronomy* – 2011. – V. 2011 – P.1–10.
166. Do N.H. Formation and Reaction of Oxidants in Water Ice Produced from the Deposition of RF-Discharged Rare Gas and Water Mixtures / Do N.H., Cooper P.D. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2013. – V. 117 – № 1 – P.153–159.
167. Hand K.P. KECK II Observations of Hemispherical Differences in H₂O₂ on Europa / Hand K.P., Brown M.E. // *The Astrophysical Journal* – 2013. – V. 766 – № 2 – P.L21.
168. Siegel S. Irradiation Yields of Radicals in Gamma-Irradiated Ice at 4.2° and 77°K / Siegel S., Flournoy J.M., Baum L.H. // *The Journal of Chemical Physics* – 1961. – V. 34 – № 5 – P.1782–1788.
169. Bednarek J. Single-crystal electron spin resonance studies on radiation-produced species in ice I_h. Part 2.—The HO₂ radicals / Bednarek J., Plonka A. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* – 1987. – V. 83 – № 12 – P.3737.
170. Loeffler M.J. Photolysis of H₂O–H₂O₂ mixtures: The destruction of H₂O₂ / Loeffler M.J., Fama M., Baragiola R.A., Carlson R.W. // *Icarus* – 2013. – V. 226 – № 1 – P.945–950.
171. Johnson R.E. Photolysis and radiolysis of water ice on outer solar system bodies / Johnson R.E., Quickenden T.I. // *Journal of Geophysical Research: Planets* – 1997. – V. 102 – № E5 – P.10985–10996.
172. Gerakines P.A. Energetic processing of laboratory ice analogs: UV photolysis versus ion bombardment / Gerakines P.A., Moore M.H., Hudson R.L. // *Journal of Geophysical Research: Planets* – 2001. – V. 106 – № E12 – P.33381–33385.
173. Warren S.G. Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave / Warren S.G. // *Applied Optics* – 1984. – V. 23 – № 8 – P.1206.
174. Zsetsky A.Y. Ice particle growth in the polar summer mesosphere: Formation time and equilibrium size / Zsetsky A.Y., Petelina S. V., Remorov R., Boone C.D., Bernath P.F., Llewellyn E.J. // *Geophysical Research Letters* – 2009. – V. 36 – № 15 – P.n/a-n/a.
175. Evans W.F.J. Altitude profile of the infrared atmospheric system of oxygen in the dayglow / Evans W.F.J., Hunten D.M., Llewellyn E.J., Jones A.V. // *Journal of Geophysical Research* – 1968. –

V. 73 – № 9 – P.2885–2896.

176. Рыскин М.Е., Черныш В.И. К.В.. Низкотемпературная дезактивация синглетного кислорода на поверхностях твердых тел / Рыскин М.Е., Черныш В.И. К.В.. // Химическая физика – 1990. – V. 9 – P.163–173.

177. Baumgarten G. Vertical structure of particle properties and water content in Noctilucent Clouds / Baumgarten G., Fiedler J. // Geophysical Research Letters – 2008. – V. 35 – № 10.

178. Chameides W. Tropospheric odd nitrogen and the atmospheric water vapor cycle / Chameides W. // Journal of Geophysical Research – 1975. – V. 80 – № 36 – P.4989–4996.

179. Stedman D.H. Comparison of experimental and computed values for $j(\text{NO}_2)$ / Stedman D.H., Chameides W., Jackson J.O. // Geophysical Research Letters – 1975. – V. 2 – № 1 – P.22–25.

180. Crawford J. Photostationary state analysis of the NO_2 -NO system based on airborne observations from the western and central North Pacific / Crawford J., Davis D., Chen G., Bradshaw J., Sandholm S., Gregory G., Sachse G., Anderson B., Collins J., Blake D., Singh H., Heikes B., Talbot R., Rodriguez J. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres – 1996. – V. 101 – № D1 – P.2053–2072.

181. Kondo Y. Reactive nitrogen over the Pacific Ocean during PEM-West A / Kondo Y., Ziereis H., Koike M., Kawakami S., Gregory G.L., Sachse G.W., Singh H.B., Davis D.D., Merrill J.T. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres – 1996. – V. 101 – № D1 – P.1809–1828.

182. Martinez M. NO_3 at Helgoland during the NORDEX campaign in October 1996 / Martinez M., Perner D., Hackenthal E.-M., Külzer S., Schütz L. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres – 2000. – V. 105 – № D18 – P.22685–22695.

183. Brown S.S. Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: Simultaneous in situ measurements of NO_3 , N_2O_5 , NO_2 , NO, and O_3 / Brown S.S., Stark H., Ryerson T.B., Williams E.J., Nicks D.K., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Ravishankara A.R. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres – 2003. – V. 108 – № D9 – P.n/a-n/a.

184. Crowley J.N. Nocturnal nitrogen oxides at a rural mountain-site in south-western Germany / Crowley J.N., Schuster G., Pouvesle N., Parchatka U., Fischer H., Bonn B., Bingemer H., Lelieveld J. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2010. – V. 10 – № 6 – P.2795–2812.

185. McLaren R. NO_3 radical measurements in a polluted marine environment: links to ozone formation / McLaren R., Wojtal P., Majonis D., McCourt J., Halla J.D., Brook J. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2010. – V. 10 – № 9 – P.4187–4206.

186. Benton A.K. Night-time chemistry above London: measurements of NO_3 and N_2O_5 from the BT Tower / Benton A.K., Langridge J.M., Ball S.M., Bloss W.J., Dall'Osto M., Nemitz E., Harrison R.M., Jones R.L. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2010. – V. 10 – № 20 – P.9781–9795.

187. Sobanski N. Chemical and meteorological influences on the lifetime of NO_3 at a semi-rural

- mountain site during PARADE / Sobanski N., Tang M.J., Thieser J., Schuster G., Pöhler D., Fischer H., Song W., Sauvage C., Williams J., Fachinger J., Berkes F., Hoor P., Platt U., Lelieveld J., Crowley J.N. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2016. – V. 16 – № 8 – P.4867–4883.
188. Platt U. Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ by differential optical absorption / Platt U., Perner D., Pätz H.W. // *Journal of Geophysical Research* – 1979. – V. 84 – № C10 – P.6329.
189. Cantrell C.A. Steady state free radical budgets and ozone photochemistry during TOPSE / Cantrell C.A. // *Journal of Geophysical Research* – 2003. – V. 108 – № D4 – P.8361.
190. Penkett S.A. Relationships between ozone photolysis rates and peroxy radical concentrations in clean marine air over the Southern Ocean / Penkett S.A., Monks P.S., Carpenter L.J., Clemitshaw K.C., Ayers G.P., Gillett R.W., Galbally I.E., Meyer C.P. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1997. – V. 102 – № D11 – P.12805–12817.
191. Penkett S.A. Comparison of calculated and measured peroxide data collected in marine air to investigate prominent features of the annual cycle of ozone in the troposphere / Penkett S.A., Reeves C.E., Bandy B.J., Kent J.M., Richer H.R. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1998. – V. 103 – № D11 – P.13377–13388.
192. Sumińska-Ebersoldt O. ClOOCl photolysis at high solar zenith angles: analysis of the RECONCILE self-match flight / Sumińska-Ebersoldt O., Lehmann R., Wegner T., Groß J.-U., Hösen E., Weigel R., Frey W., Griessbach S., Mitev V., Emde C., Volk C.M., Borrmann S., Rex M., Strohm F., Hobe M. von // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2012. – V. 12 – № 3 – P.1353–1365.
193. Wetzel G. Diurnal variations of reactive chlorine and nitrogen oxides observed by MIPAS-B inside the January 2010 Arctic vortex / Wetzel G., Oelhaf H., Kirner O., Friedl-Vallon F., Ruhnke R., Ebersoldt A., Kleinert A., Maucher G., Nordmeyer H., Orphal J. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2012. – V. 12 – № 14 – P.6581–6592.
194. Pyle J.A. Derivation of OH concentration from satellite infrared measurements of NO₂ and HNO₃ / Pyle J.A., Zavody A.M., Harries J.E., Moffat P.H. // *Nature* – 1983. – V. 305 – № 5936 – P.690–692.
195. Pyle J.A. The derivation of hydrogen-containing radical concentrations from satellite data sets / Pyle J.A., Zavody A.M. // *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* – 1985. – V. 111 – № 470 – P.993–1012.
196. Pickett H.M. Comparison of measured stratospheric OH with prediction / Pickett H.M., Peterson D.B. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1996. – V. 101 – № D11 – P.16789–16796.
197. Massie S.T. Stratospheric eddy diffusion coefficients from tracer data / Massie S.T., Hunten D.M. // *Journal of Geophysical Research* – 1981. – V. 86 – № C10 – P.9859.
198. Kondo Y. Diurnal variation of nitric oxide at 32 km: Measurements and interpretation / Kondo

Y., Matthews W.A., Amedieu P., Robbins D.E. // *Journal of Geophysical Research* – 1988. – V. 93 – № D3 – P.2451.

199. Webster C.R. Active nitrogen partitioning and the nighttime formation of N_2O_5 in the stratosphere: Simultaneous in situ measurements of NO, NO_2 , HNO_3 , O_3 , and N_2O using the BLISS diode laser spectrometer / Webster C.R., May R.D., Toumi R., Pyle J.A. // *Journal of Geophysical Research* – 1990. – V. 95 – № D9 – P.13851.

200. Kawa S.R. Interpretation of aircraft measurements of NO, ClO, and O_3 in the lower stratosphere / Kawa S.R., Fahey D.W., Solomon S., Brune W.H., Proffitt M.H., Toohey D.W., Anderson D.E., Anderson L.C., Chan K.R. // *Journal of Geophysical Research* – 1990. – V. 95 – № D11 – P.18597.

201. Hauchecorne A. Response of tropical stratospheric O_3 , NO_2 and NO_3 to the equatorial Quasi-Biennial Oscillation and to temperature as seen from GOMOS/ENVI / Hauchecorne A., Bertaux J.L., Dalaudier F., Keckhut P., Lemennais P., Bekki S., Marchand M., Lebrun J.C., Kyrölä E., Tamminen J., Sofieva V., Fussen D., Vanhellefont F., Fanton d'Andon O., Barrot G., Blanot L., Fehr T., Saavedra de Miguel L. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2010. – V. 10 – № 18 – P.8873–8879.

202. Funke B. Retrieval of stratospheric NO_x from 5.3 and 6.2 μm nonlocal thermodynamic equilibrium emissions measured by Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) on Envisat / Funke B. // *Journal of Geophysical Research* – 2005. – V. 110 – № D9 – P.D09302.

203. Marchand M. Temperature retrieval from stratospheric O_3 and NO_3 GOMOS data / Marchand M., Bekki S., Lefèvre F., Hauchecorne A. // *Geophysical Research Letters* – 2007. – V. 34 – № 24 – P.L24809.

204. Куликов М.Ю. Восстановление вертикальных распределений концентраций химических компонент мезосферы по результатам одновременных измерений распределений озона и гидроксила / Куликов М.Ю., Фейгин А.М., Зоннеманн Г.Р. // *Известия ВУЗ. Радиофизика* – 2006. – V. 49 – № 9 – P.760–769.

205. Kulikov M.Y. Daytime ozone loss term in the mesopause region / Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Ermakova T.S., Nechaev A.A., Feigin A.M. // *Annales Geophysicae* – 2017. – V. 35 – № 3 – P.677–682.

206. Stockwell W.R. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling / Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 1997. – V. 102 – № D22 – P.25847–25879.

207. Kulikov M.Y. Retrieval of water vapor profile in the mesosphere from satellite ozone and hydroxyl measurements by the basic dynamic model of mesospheric photochemical system / Kulikov M.Y., Feigin A.M., Sonnemann G.R. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2009. – V. 9 – № 21 – P.8199–8210.

208. Куликов М.Ю. Байесова стратегия оценки точности характеристик, извлекаемых из экспериментальных данных с помощью базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем / Куликов М.Ю., Мухин Д.Н., Фейгин А.М. // Известия ВУЗ. Радиофизика – 2009. – V. 52 – № 9 – P.742–751.
209. Нечаев А.А., Ермакова Т.Р. К.М.Ю. Метод определения концентраций малых газовых составляющих на высотах нижней и средней мезосферы по временным рядам концентрации озона / Нечаев А.А., Ермакова Т.Р., Куликов М.Ю. // Известия ВУЗ. Радиофизика – 2016. – V. 59 – № 7 – P.605–619.
210. Harris R.D. Where does the O(¹D) energy go? / Harris R.D., Adams G.W. // Journal of Geophysical Research – 1983. – V. 88 – № A6 – P.4918.
211. Baasandorj M. Rate coefficients for the reaction of NF₃, SF₅CF₃, CHF₃, C₂F₆, c-C₄F₈, n-C₅F₁₂, and n-C₆F₁₄ / Baasandorj M., Hall B.D., Burkholder J.B. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2012. – V. 12 – № 23 – P.11753–11764.
212. Shepherd M. Perturbations of O(¹D) VER, Temperature, Winds, Atomic Oxygen, and TEC at High Southern Latitudes / Shepherd M., Shepherd G., Codrescu M. // Journal of Geophysical Research: Space Physics – 2019. – V. 124 – № 6 – P.4773–4795.
213. Taniguchi N. Sensitivity studies of the recent new data on O(¹D) quantum yields in O₃ Hartley band photolysis in the stratosphere / Taniguchi N., Hayashida S., Takahashi K., Matsumi Y. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2003. – V. 3 – № 5 – P.1293–1300.
214. Hofzumahaus A. Photolysis frequency of O₃ to O(¹D): Measurements and modeling during the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMI) / Hofzumahaus A. // Journal of Geophysical Research – 2004. – V. 109 – № D8 – P.D08S90.
215. Nicolet M. The Constitution and Composition of the Upper Atmosphere / Nicolet M. // Proceedings of the IRE – 1959. – V. 47 – № 2 – P.142–147.
216. Ghosh S.N. Altitude Distributions of and Radiations from Certain Oxygen and Nitrogen Metastable Constituents / Ghosh S.N., Gupta S.K. // Journal of Geomagnetism and Geoelectricity – 1970. – V. 22 – № 3 – P.329–339.
217. Hiraki Y. Generation of metastable oxygen atom O(¹D) in sprite halos / Hiraki Y. // Geophysical Research Letters – 2004. – V. 31 – № 14 – P.L14105.
218. Shimazaki T. A model calculation of the diurnal variation in minor neutral constituents in the mesosphere and lower thermosphere including transport effects / Shimazaki T., Laird A.R. // Journal of Geophysical Research – 1970. – V. 75 – № 16 – P.3221–3235.
219. Verronen P.T. First evidence of mesospheric hydroxyl response to electron precipitation from the radiation belts / Verronen P.T., Rodger C.J., Clilverd M.A., Wang S. // Journal of Geophysical Research – 2011. – V. 116 – № D7 – P.D07307.

220. Verronen P.T. Comparison of modeled and observed effects of radiation belt electron precipitation on mesospheric hydroxyl and ozone / Verronen P.T., Andersson M.E., Rodger C.J., Clilverd M.A., Wang S., Turunen E. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2013. – V. 118 – № 19 – P.11,419-11,428.
221. Turunen E. Mesospheric ozone destruction by high-energy electron precipitation associated with pulsating aurora / Turunen E., Kero A., Verronen P.T., Miyoshi Y., Oyama S.-I., Saito S. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2016. – V. 121 – № 19 – P.11,852-11,861.
222. Mironova I.A. Ionization of the Polar Atmosphere by Energetic Electron Precipitation Retrieved From Balloon Measurements / Mironova I.A., Artamonov A.A., Bazilevskaya G.A., Rozanov E. V., Kovaltsov G.A., Makhmutov V.S., Mishev A.L., Karagodin A. V. // *Geophysical Research Letters* – 2019. – V. 46 – № 2 – P.990–996.
223. Andersson M.E. Polar Ozone Response to Energetic Particle Precipitation Over Decadal Time Scales: The Role of Medium-Energy Electrons / Andersson M.E., Verronen P.T., Marsh D.R., Seppälä A., Päivärinta S.-M., Rodger C.J., Clilverd M.A., Kalakoski N., Kamp M. van de // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2018. – V. 123 – № 1 – P.607–622.
224. Kaufmann M. The Response of Atomic Hydrogen to Solar Radiation Changes, 2013. In F. -J. Luebken (Ed.), *Climate and Weather of the Sun-Earth System (CAWSES)* (pp. 171–188). Netherlands: Springer.
225. Kaufmann M. Global distribution of atomic oxygen in the mesopause region as derived from SCIAMACHY O(¹S) green line measurements / Kaufmann M., Zhu Y., Ern M., Riese M. // *Geophysical Research Letters* – 2014. – V. 41 – № 17 – P.6274–6280.
226. Chib S. Understanding the Metropolis-Hastings Algorithm / Chib S., Greenberg E. // *The American Statistician* – 1995. – V. 49 – № 4 – P.327.
227. <https://mls.jpl.nasa.gov>.
228. Pickett, H. M., Drouin, B. J., Canty, T., Salawitch, R. J. F. Validation of Aura Microwave Limb Sounder OH and HO₂ measurements / Pickett, H. M., Drouin, B. J., Canty, T., Salawitch, R. J. F., R. A., Perun, V. S., Livesey, N. J., Waters, J. W. S., R. A., Sander, S. P., Traub, W. A., Jucks, K. W. and M., K. // *J. Geophys. Res.*, – 2008. – V. 113 – P.D16S30.
229. Millán L. Stratospheric and mesospheric HO₂ observations from the Aura Microwave Limb Sounder / Millán L., Wang S., Livesey N., Kinnison D., Sagawa H., Kasai Y. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2015. – V. 15 – № 5 – P.2889–2902.
230. Krivolutsky A. Ionization of the atmosphere caused by solar protons and its influence on ozonosphere of the Earth during 1994–2003 / Krivolutsky A., Kuminov A., Vyushkova T. // *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* – 2005. – V. 67 – № 1–2 – P.105–117.
231. Funke B. Composition changes after the “Halloween” solar proton event: the High Energy

Particle Precipitation in the Atmosphere (HEPPA) model versus MIPAS data intercomparison study / Funke B., Baumgaertner A., Calisto M., Egorova T., Jackman C.H., Kieser J., Krivolutsky A., López-Puertas M., Marsh D.R., Reddman T., Rozanov E., Salmi S.-M., Sinnhuber M., Stiller G.P., Verronen P.T., Versick S., Clarmann T. von, Vyushkova T.Y., Wieters N., Wissing J.M. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2011. – V. 11 – № 17 – P.9089–9139.

Список работ по теме диссертации

- 1*. Куликов М.Ю. Формирование когерентных пространственных структур в реакционно-диффузионной атмосферной системе под действием планетарной волны / Куликов М.Ю. // Известия ВУЗов: Радиофизика – 2004. – Т. 47 – № 9 – С.739–752.
- 2*. Куликов М.Ю. Реакционно-диффузионные волны в мезосферной фотохимической системе с учетом горизонтальной турбулентной диффузии / Куликов М.Ю., Фейгин А.М. // Известия РАН. Серия физическая – 2004. – Т. 68 – № 12 – С.1796–1803.
- 3*. Kulikov M.Y. Reactive-diffusion waves in the mesospheric photochemical system / Kulikov M.Y., Feigin A.M. // Advances in Space Research – 2005. – Т. 35 – № 11 – С.1992–1998.
- 4*. Куликов М.Ю. Влияние вертикальной адвекции на нелинейно-динамические свойства фотохимии верхней мезосферы / Куликов М.Ю. Гаштури А.П. // Известия ВУЗов: Радиофизика – 2006. – Т. 49 – № 12 – С.1043–1050.
- 5*. Куликов М.Ю. Восстановление вертикальных распределений концентраций химических компонент мезосферы по результатам одновременных измерений распределений озона и гидроксила / Куликов М.Ю., Фейгин А.М., Зоннеманн Г.Р. // Известия ВУЗ. Радиофизика – 2006. – Т. 49 – № 9 – С.760–769.
- 6*. Kulikov M.Y. Theoretical investigation of the influence of a quasi-2-day wave on nonlinear photochemical oscillations in the mesopause region / Kulikov M.Y. // Journal of Geophysical Research – 2007. – V. 112 – № D2 – P.D02305.
- 7*. Kulikov M.Y. Retrieval of water vapor profile in the mesosphere from satellite ozone and hydroxyl measurements by the basic dynamic model of mesospheric photochemical system / Kulikov M.Y., Feigin A.M., Sonnemann G.R. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2009. – V. 9 – № 21 – P.8199–8210.
- 8*. Куликов М.Ю.. Байесова стратегия оценки точности характеристик, извлекаемых из экспериментальных данных с помощью базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем / Куликов М.Ю., Мухин Д.Н., Фейгин А.М. // Известия ВУЗ. Радиофизика – 2009. – Т. 52 – № 9 – С.742–751.
- 9*. Kulikov M.Y. Technical Note: VUV photodesorption rates from water ice in the 120–150 K temperature range – significance for Noctilucent Clouds / Kulikov M.Y., Feigin A.M., Ignatov S.K., Sennikov P.G., Bluszcz T., Schrems O. // Atmospheric Chemistry and Physics – 2011. – V. 11 – № 4 – P.1729–1734.
- 10*. Kulikov M.Y. The mechanism of non-linear photochemical oscillations in the mesopause region / Kulikov M.Y., Vadimova O.L., Ignatov S.K., Feigin A.M. // Nonlinear Processes in Geophysics – 2012. – V. 19 – № 5 – P.501–512.

- 11*. Gadzhiev O.B. Structure, Energy, and Vibrational Frequencies of Oxygen Allotropes O_n ($n \leq 6$) in the Covalently Bound and van der Waals Forms: Ab Initio Study at the CCSD(T) Level / Gadzhiev O.B., Ignatov S.K., Kulikov M.Y., Feigin A.M., Razuvaev A.G., Sennikov P.G., Schrems O. // *Journal of Chemical Theory and Computation* – 2013. – V. 9 – № 1 – P.247–262.
- 12*. Куликов М.Ю. Автоматизированное построение базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем на примере химического механизма RADM2 / Куликов М.Ю., Фейгин А.М. // *Известия ВУЗов. Радиофизика* – 2014. – Т. 57 – № 7 – С.531–542.
- 13*. Нечаев А.А. Метод определения концентраций малых газовых составляющих на высотах нижней и средней мезосферы по временным рядам концентрации озона / Нечаев А.А., Ермакова Т.С., Куликов М.Ю. // *Известия ВУЗ. Радиофизика* – 2016. – Т. 59 – № 7 – С.605–619.
- 14*. Kulikov M.Y. Daytime ozone loss term in the mesopause region / Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Ermakova T.S., Nechaev A.A., Feigin A.M. // *Annales Geophysicae* – 2017. – V. 35 – № 3 – P.677–682.
- 15*. Belikovich M.V. Ozone chemical equilibrium in the extended mesopause under the nighttime conditions / Belikovich M.V., Kulikov M.Y., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Ermakova T.S., Nechaev A.A., Feigin A.M. // *Advances in Space Research* – 2018. – V. 61 – № 1 – P.426–432.
- 16*. Kulikov M.Y. Nighttime Ozone Chemical Equilibrium in the Mesopause Region / Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Ermakova T.S., Nechaev A.A., Feigin A.M. // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* – 2018. – V. 123 – № 6 – P.3228–3242.
- 17*. Kulikov M.Y. Technical note: Evaluation of the simultaneous measurements of mesospheric OH, HO₂ and O₃ under a photochemical equilibrium assumption – a statistical approach / Kulikov M.Y., Nechaev A.A., Belikovich M. V., Ermakova T.S., Feigin A.M. // *Atmospheric Chemistry and Physics* – 2018. – V. 18 – № 10 – P.7453–7471.
- 18*. Беликович М.В. Оценка качества данных измерений малых примесей атмосферы: априорные статистические ограничения, основанные на фотохимическом моделировании / Беликович М.В., Куликов М.Ю., Нечаев А.А., Фейгин А.М. // *Известия ВУЗ. Радиофизика* – 2018. – Т. 61 – № 8–9 – С.645–661.
- 19*. Kulikov M.Y. Boundary of Nighttime Ozone Chemical Equilibrium in the Mesopause Region From SABER Data: Implications for Derivation of Atomic Oxygen and Atomic Hydrogen / Kulikov M.Y., Nechaev A.A., Belikovich M. V., Vorobeva E. V., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Feigin A.M. // *Geophysical Research Letters* – 2019. – V. 46 – № 2 – P.997–1004.
- 20*. Kulikov M.Y. H₂O₂ photoproduction inside H₂O and H₂O:O₂ ices at 20–140 K / Kulikov M.Y., Feigin A.M., Schrems O. // *Scientific Reports* – 2019. – V. 9 – № 1 – P.11375.
- 21*. Kulikov M.Y. Nighttime O(¹D) distributions in the mesopause region derived from SABER data / Kulikov M.Y., Belikovich M. V. // *Annales Geophysicae* – 2020. – V. 38 – № 4 – P.815–822.

22*. Kulikov M.Y. Analytical Investigation of the Reaction-Diffusion Waves in the Mesopause Photochemistry / Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Feigin A.M. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres – 2020. – V. 125 – № 22.

23*. Kulikov M.Y. The 2-day photochemical oscillations in the mesopause region: the first experimental evidence? / Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Feigin A.M. // Geophysical Research Letters – 2021. – V. 48. e2021GL092795. <https://doi.org/10.1029/2021GL092795>.