

На правах рукописи

Куликов

КУЛИКОВ Михаил Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НА ВЫСОТАХ МЕЗОСФЕРЫ – НИЖНЕЙ
ТЕРМОСФЕРЫ**

25.00.29 – физика атмосферы и гидросферы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук» (ИПФ РАН, г. Нижний Новгород).

Официальные оппоненты: Еланский Николай Филиппович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова Российской академии наук, г. Москва);

Кораблев Олег Игоревич, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт космических исследований Российской академии наук, г. Москва);

Тимощев Юрий Михайлович, доктор физико-математических наук (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург)

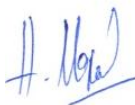
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский государственный гидрометеорологический университет (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « » 2021 г. в « » часов на заседании диссертационного совета Д 002.069.01 в ИПФ РАН по адресу: 603950 г. Нижний Новгород, БОКС-120, ул. Ульянова, 46.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИПФ РАН.

Автореферат разослан « » 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук



А. И. Малеханов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

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) 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».

Малые примеси (МП) и физико-химические процессы с их участием – один из ключевых факторов, определяющих фундаментальные свойства структуры и динамики МНТ. Наиболее важными МП на этих высотах являются компоненты семейств нечетных соединений кислорода O_x (O , $O(^1D)$, O_3) и водорода HO_x (H , OH , HO_2). 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 [1], 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.

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), возникающих в условиях низких (ниже примерно 150 К) температур летней ме-

зопаузы на средних и полярных широтах [2]. Несмотря на тот факт, что ПМО были открыты в конце 19-го века, многие процессы их формирования и пространственно-временной эволюции остаются до сих пор плохо изученными. В частности, только сравнительно недавно [3] 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 О, проведенные в рамках нескольких международных кампаний по изучению ПМО, выявили непрогнозируемое существующими моделями истощение этой компоненты на высотах образования облаков [4]. Для объяснения обнаруженного эффекта было предположено [5], 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 О. На модельных расчетах [6] было показано, что при максимально возможной скорости фотодесорбции из частиц ПМО эти процессы могут приводить к значительному (до нескольких раз) уменьшению концентрации О относительно невозмущенного уровня. Поэтому авторы работ [7–8] 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 [7–12], 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 [13, 14], 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, [15–18]). Существенный интерес к этому явлению вызван возможным влиянием нелинейных фотохимических осцилляций на другие процессы в МНТ посредством соответствующей модуляции фотохимического нагрева воздуха. Кроме того, регистрация 2-суточных осцилляций и порожденных ими волн фазы открывает новые возможности для оценки ряда важнейших,

но неизмеряемых параметров переноса на высотах мезопаузы, в частности, коэффициентов турбулентной диффузии в вертикальном и горизонтальном направлениях. Исследование этого феномена важно также с точки зрения предсказания возникновения нелинейного отклика в фотохимии других областей атмосферы вследствие присутствия различных природных и искусственных периодических воздействий. Отметим, что 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 МП в МНТ.

В условиях, когда регулярные непосредственные измерения большинства компонент семейств NO_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), 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. 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 O и N 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 [19–28]. Кроме того, условие химического равновесия ночного озона было использовано для определения сезонной и глобальной климатологии O по данным спутниковых измерений, для исследования механизмов эмиссии OH^* , морфологии и изменчивости его распределения в МНТ области, для определения нагрева МНТ за счет экзотермических реакций, для исследования отклика мезосферного слоя OH^* на распространение внутренних гравитационных волн. Данное условие применялось также в теоретических работах для определения зависимости высоты положения максимума OH^* от концентрации O и температуры [29] и анализе годовых вариаций OH^* [30]. Вместе с

тем, выполнимость условия химического равновесия ночного озона фактически нигде детально не исследовалось.

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 одно-временных измерений нескольких атмосферных компонент при условии их фотохимического равновесия.

12. Применение метода для статистической оценки качества данных одновременных измерений OH, NO₂ и O₃, полученных в рамках спутниковой кампании MLS/Aura.

Научная новизна работы

Впервые проведено детальное аналитическое исследование нелинейных фотохимических осцилляций в области мезопаузы и инициируемых ими волн, а также поиск этих осцилляций в данных измерений. Впервые выполнено лабораторное моделирование воздействия солнечного УФ излучения на частицы полярных мезосферных облаков. Впервые проведено комплексное исследование выполнимости условия химического равновесия ночного озона на высотах мезосферы – нижней термосферы и его применения для восстановления распределений концентраций O и N по данным ракетных и спутниковых измерений. Получены первые данные о распределении ночной концентрации O(¹D) на этих высотах. Впервые условия фотохимического равновесия нескольких атмосферных компонент применены для оценки качества одновременных измерений этих компонент.

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 некоей 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, [31, 32]). 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 [32] по данным климатологии О 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 [5, 6]. 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 О, Н 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 О и Н 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 $O(^1D)$ 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 $O(^1D)$ на химический и тепловой баланс области мезопаузы. Кроме того, насколько нам известно, некоторые будущие ракетные кампании по исследованию МНТ будут пытаться зарегистрировать слабоинтенсивное излучение $O(^1D)$ 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 , HO_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.

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 зашумленным 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, Ин-

ститута атмосферной физики университета Ростока (Kühlungsborn, Germany) и Института Альфреда Вегенера (Bremerhaven, Germany).

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; 2004 г., 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 «Tropical 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 (2006 г., Москва), Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Состав атмосферы. Атмосферное электричество. Климатические процессы» (2003 г., Нижний Новгород; 2004 г., Москва; 2005 г., Борок; 2006 г., Москва; 2007 г., Нижний Новгород; 2008 г., Борок; 2009 г., Москва; 2010 г., Нижний Новгород; 2011 г., Борок; 2012 г., Москва; 2014 г., Борок; 2015 г., Шепси; 2017 г., 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 реферата) 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.

Объем и структура диссертации

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

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 зо-

нальной 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 $\text{O}_3 \cdots \text{O}_3$ или комплексов $\text{O}_3 \cdots (\text{O}_2)_n$, 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 $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, 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 60K. В случае льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ H_2O_2 образуется при температурах ниже 140K в результате реакции псевдопервого порядка. Квантовый выход образования H_2O_2 в результате облучения льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ 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 равно-

веса), 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 ~20–40°S,N и ~60–80°S,N). Среднегодовые ночные распределения в 2003–2005 гг. имеют один слабый максимум на ~93 км и ~65°S со значениями 150–160 см^{-3} и 3 ярко выраженных максимума (со значениями до 230 см^{-3}) на ~95 км и ~35°S, на ~94 км и ~40°N, на ~93 км и ~65–75°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 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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и решаемые задачи, изложены основные положения, выносимые на защиту, и пояснена их научная и практическая значимость, приведена структура диссертационной работы.

Первая глава посвящена аналитическому исследованию двухсуточных фотохимических осцилляций и реакционно-диффузионных волн в виде фа-

зовых перепадов этих осцилляций, а также поиску основных индикаторов этого феномена, необходимых для их экспериментальной регистрации.

В разделе 1.1 дано описание мезосферной фотохимической системы (МФХС), в частности, представлены основные фотохимические реакции, определяющие эволюцию наиболее важных компонент мезосферы (O , $O(^1D)$, O_3 , H , OH , HO_2) с временным масштабом $\tau_0 = 10^4 - 10^5$ с. Кроме того, проведен краткий обзор исследований нелинейно-динамических свойств МФХС посредством моделей разной сложности, выполненных, в том числе, автором данной диссертации. Во-первых, представлены результаты нульмерного анализа [15–18], свидетельствующие о возможности нелинейного отклика МФХС на суточные вариации освещенности (см. рис. 1(a)) на высотах области мезопаузы (80–90 км), приведены примеры двухсуточных осцилляций концентраций МП мезосферы (см. рис. 2), обсужден химический механизм нелинейного отклика.

Во-вторых, суммированы результаты исследований влияния различных типов переноса (вертикальная и горизонтальная турбулентная диффузия, вертикальный и горизонтальный ветер, квазидвухсуточная атмосферная волна), приводящих к упрощению или усложнению режимов поведения МФХС. В частности, при реальных значениях коэффициента вертикальной турбулентной диффузии D_{zz} могут выживать только фотохимические осцилляции с периодом 2 суток (см. рис. 1(b)), которые, тем не менее, полностью подавляются при D_{zz} больше ~ 12 м²/с [33–35].

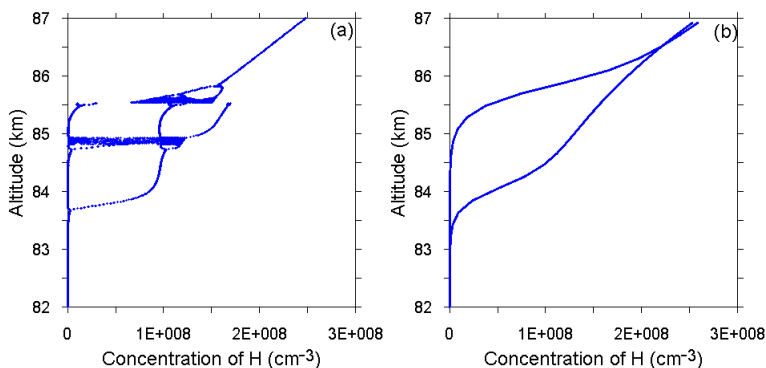


Рис. 1. (a) Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая режимы поведения МФХС в зависимости от высоты, построенная в рамках нульмерной модели. Однозначная зависимость H от высоты соответствует осцилляциям с периодом 1 сутки, двузначная – периоду 2 суток и т.д. (б) То же, что на рисунке (a), но с учетом вертикальной диффузии при $D_{zz} = 10$ м²/с

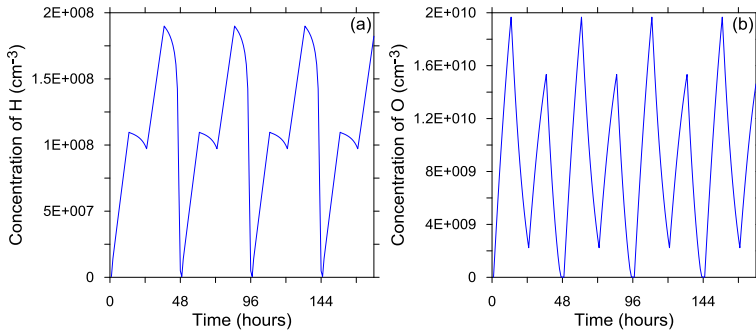


Рис. 2. Осцилляции концентраций Н и О на высоте 84.5 км с периодом, равным двум суткам

В разделе 1.2 описаны основные свойства двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы. Показано, в частности, что «чистые» осцилляции с периодом 2 суток (очищенные от суточных осцилляций) наиболее заметны в эволюции всех компонент МФХС (но особенно выражены в Н, О₃, ОН и НО₂) с характерными амплитудами существенно большими, чем амплитуды возмущения этих МП за счет воздействия квазидвухсуточной атмосферной волны. Указана важная особенность [36, 37] двухсуточных 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 $\varphi_{ph} = \varphi_0 / 2 + \delta\varphi + \alpha$, где $\alpha = const$, $\delta\varphi = 0$ или $\delta\varphi = \pi$ в зависимости от начальных условий. Это означает, что горизонтальное распределение $\varphi_{ph}(x)$ в принципе может быть произвольным, что приводит к резким горизонтальным градиентам концентраций МП в окрестности фазовых скачков. Вследствие зональной неоднородности φ_0 (непрерывно меняется от 0 до 2π), на зональной окружности имеется, по крайней мере, один резкий фазовый скачок 2-суточных осцилляций. Наличие резких перепадов в распределении концентраций МП делает необходимым учет горизонтальной турбулентной диффузии, которая приводит к «сглаживанию» концентрационных перепадов. На основании оценок баланса фотохимических и диффузионных процессов показано, что соответствующий масштаб L_x горизонтальной неоднородности фазы осцилляций и концентраций МП при типичных (для высот 80–90 км [38]) величинах коэффициента горизонтальной диффузии $D_{xx} \sim (10^5 - 3 \cdot 10^6) \text{ м}^2/\text{с}$ должен составлять $\sim (100 - 500) \text{ км}$. Численное моделирование в рамках одномерной (по зональной координате) модели МФХС показывает [36, 37], что влияние горизонтальной диффузии

приводит к новому типу реакционно-диффузионных волн (РДВ) в виде распространяющихся только в восточном направлении фазовых фронтов 2-суточных осцилляций (см. рис. 3) с постоянной скоростью, пропорциональной $D_{\text{дх}}$.

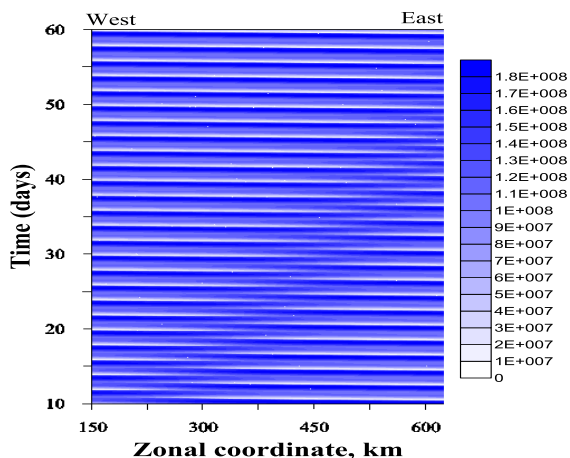


Рис. 3. Пространственно-временная эволюция концентрации N на высоте 84.5 км, демонстрирующая распространение фазового фронта

В этом разделе также суммированы основные отличия РДВ в МФХС от случая «классических» РДВ, возникающих, например, в мультистабильных системах, у которых скорость распространения пропорциональна квадратному корню от коэффициента диффузии.

В разделе 1.3 представлена математически корректно упрощенная модель данной системы, описывающая временную эволюцию концентраций O , O_3 , N , OH и HO_2 с учетом суточных вариаций освещенности. Во-первых, изложен метод построения базовых динамических моделей (БДМ) атмосферных фотохимических систем (ФХС), предложенный в работах [17, 18, 35, 39, 40]. Основная идея построения таких моделей состоит в разделении переменных системы (концентраций МП) 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. 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 нуль-мерных 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 ФХС состоит в том, что определенные группы быстрых переменных (разных для различных атмосферных ФХС) могут образовать *медленные* семейства, характерное время жизни которых существенно превышает индивидуальные времена жизни входящих в них быстрых компонент. 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 (любое) уравнение для одной из быстрых компонент этого семейства. Алгоритм выделения «медленных» химических семейств «вручную» представлен в работе [17]. В работе [41] предложен автоматизированный метод их поиска в высокоразмерных системах, включающих в себя несколько десятков или сотен реагирующих компонент, на основе численного моделирования.

Во-вторых, представлена БДМ МФХС [17]. Она представляет собой систему двух дифференциальных уравнений первого порядка по времени для концентраций O и H :

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

где $s(t)=1$ днем и $s(t)=0$ ночью, $\alpha, \mu, \delta, \beta, \sigma, \gamma$ определяются константами реакций и локальными значениями параметров МФХС: температуры, концентраций воздуха и паров воды. Концентрации оставшихся МП – быстрые переменные и находятся соответствующей системы алгебраических уравнений. Сравнение результатов расчетов БДМ и полной модели МФХС показывает, что БДМ в общем неплохо воспроизводит основные качественные и количественные свойства системы, в том числе, спектр режимов поведения МФХС в зависимости от высоты, представленный на рис.1(а).

В-третьих, в этом разделе отмечено, что, несмотря на минимально возможное (для возникновения сложных режимов поведения) число уравнений, система (1), тем не менее, довольно сложна: временная эволюция переменных существенно промодулирована периодом 1 сутки, наличие широкого спектра высших гармоник с периодами 1/2, 1/4 и т.д. суток, чьи амплитуды сравнительно медленно спадают в зависимости от их номера, дробно-степенная нелинейность, которая затрудняет проведение гармонического амплитудно-фазового разложения. Таким образом, был сделан вывод, что применение системы (1) в ее исходном виде для решения задач данной главы практически невозможно. Используя тот факт, что возбужде-

ние двухсуточного режима происходит "мягко", намечена стратегия упрощения этой системы.

В разделе 1.4 система (1) применена для аналитического исследования механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций. Для этого эта система 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, и безразмерна:

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

где $\omega_0 = 2\pi / T_f$ – частота внешнего воздействия ($T_f = 24$ ч), $\alpha_0 = 2\pi \cdot \gamma \cdot \alpha^2 / (\sigma \cdot \delta \cdot \omega_0)$, $\beta_0 = 2\pi \cdot \gamma \cdot \alpha / (\delta \cdot \omega_0)$, $x = 2 \cdot \alpha \cdot O / \delta$, $y = 2\gamma \cdot \alpha^2 \cdot H / (\sigma \cdot \delta^2)$, $\tau = \omega_0 t / (2\pi)$. Вблизи порога бифуркации удвоения периода решение системы было представлено в виде $x = x_1 + x_2$, $y = y_1 + y_2$, $|x_2|, |y_2| \ll |x_1|, |y_1|$, где (x_1, y_1) – решение системы до бифуркации, оно периодически с периодом внешнего воздействия. Линеаризация системы (2) вблизи порога удвоения периода позволила выделить в явном виде частный случай уравнения Матье:

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

где $a = \gamma^2 \cdot \alpha^3 / (\sigma \cdot \delta^2 \cdot \omega_0^2) \cdot (y_1^2 / x_1^2)_1 > 0$, $(y_1^2 / x_1^2)_1$ – амплитуда осцилляций функции y_1^2 / x_1^2 с частотой $\omega = 2\pi$. При $a > \omega^2 / 2$ в этом уравнении возникает экспоненциальный рост первой субгармоники вынуждающей силы.

Таким образом, в этом разделе было показано, что двухсуточные осцилляции в области мезопаузы есть результат неустойчивости вынужденных фотохимических осцилляций с периодом 1 сутки. Кроме того, продемонстрировано, что этот же механизм ответственен за генерацию всех бифуркаций удвоения периода и последовательного «мягкого» возбуждения субгармонических осцилляций с периодом 4, 8, 16 и т.д. суток. Также в этом разделе определены основные условия для возникновения нелинейного отклика на внешнее периодическое воздействие в фотохимии других областей атмосферы.

В разделе 1.5 на основании результатов разложения, представленных в предыдущем разделе, была построена система двух максимально простых дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью, стабилизи-

рующей экспоненциальный рост решения уравнения Матье. Показано, что в спектре ее решения гармонические колебания с половинной $(\omega/2)$ обладают наибольшей амплитудой, тогда как амплитуды кратных ей гармоник быстро спадают с их номером, а частоты внешнего воздействия и ее высших гармоник вообще отсутствуют. Эта система была применена для аналитического исследования механизма генерации реакционно-диффузионных волн мезосферной фотохимии. Для этого рассмотрена замкнутая цепочка нелинейных осцилляторов с диффузионной связью и с линейной пространственной неоднородностью фазы внешнего периодического воздействия:

$$\begin{cases} \frac{dx_2}{d\tau} = -y_2 + D \frac{\partial^2 x_2}{\partial l^2} \\ \frac{dy_2}{d\tau} = a \cdot \left(\sin \left(\omega\tau + \frac{2\pi}{L} l \right) + b \right) \cdot x_2 - x_2^2 y_2 + D \frac{\partial^2 y_2}{\partial l^2} \end{cases} \quad (3)$$

где $b = \gamma^2 \cdot \alpha^3 / (\sigma \cdot \delta^2 \cdot \omega_0^2) \cdot (y_1^2 / x_1^2)_0 > 0$, $(y_1^2 / x_1^2)_0$ – нулевая фурье-гармоника функции y_1^2 / x_1^2 , 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 (3) были обнаружены РДВ, обладающие теми же свойствами, что и волны в исходной системе уравнений МФХС. Однако, в зависимости от комбинации основных параметров (a, ω, b) фазовые волны могут распространяться в обоих направлениях (т.е. на запад и на восток, см. рис. 4). Указанные особенности спектра гармонических осцилляций решения системы (3) при $D=0$ позволили провести амплитудно-фазовое разложение решения системы (3) в виде: $x_2, y_2 = A_{x,y}(l, \tau) e^{i(\frac{\omega}{2}\tau + \frac{\pi}{L}l)} + c.c.$

Комбинируя полученными уравнениями для реальных и мнимых частей переменных A_x и A_y , была найдена замена переменных, подходящая для приведения этих уравнений к одному уравнению, описывающему распространение фронта:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \tau} &= \frac{\sqrt{a^2 - (2b - \omega^2/2)^2}}{2\omega} \cdot Z - \frac{2a}{\omega^2(a + 2b - \omega^2/2)} Z^3 + \\ &D \frac{\partial^2 Z}{\partial l^2} + D \frac{\pi}{2L} \frac{\omega^2 - 4b}{\sqrt{a^2 - (2b - \omega^2/2)^2}} \frac{\partial Z}{\partial l} \end{aligned} \quad (4)$$

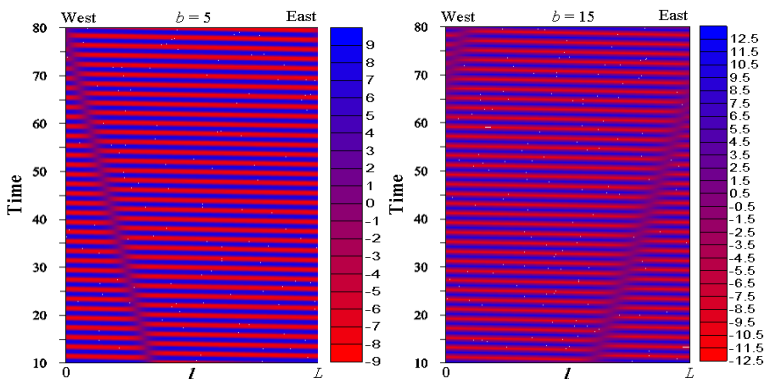


Рис. 4. Пространственно-временная эволюция переменной y_2 , демонстрирующая распространение фазового фронта в системе (3) при $\omega = 2\pi$, $a = 20$, но при разных значениях b

Таким образом, фазовые фронты в системе (3) распространяются на запад при $b < \omega^2 / 4$ или на восток при $b > \omega^2 / 4$ соответственно. Величина скорости пропорциональна коэффициенту диффузии и горизонтальному градиенту фазы внешнего воздействия. Установлено, почему направление распространения фронта определяется соотношением между величинами b и $\omega^2 / 4$. Кроме того, на основе уравнения (4), было найдено соотношение между фазами гармонических осцилляций концентраций О и Н с периодом 2 суток и фазой гармонических осцилляций функции H^2 / O^2 с периодом 1 сутки, показывающее, почему фазовый фронт в исходной МФХС с учетом горизонтальной турбулентной диффузии может распространяться только в восточном направлении.

В разделе 1.6 проведен поиск основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для их последующей экспериментальной регистрации. Обсуждены основные сложности обнаружения данного феномена: существенная локализация (не более 2–3 км) по высоте, априори неизвестное горизонтальное распределение фазы этих осцилляций (что делает усреднение данных на мезо- или планетарном масштабе бесполезным), общая труднодоступность измерений МП в области мезопаузы, редкость ракетных измерений, нелокальность (с точки зрения географического положения) данных спутниковых измерений. Сделан вывод, что для 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.

Для определения индикаторов двухсуточных осцилляций проведен анализ эволюции МФХС на разных высотах (в том числе, ниже и выше диапазона высот нелинейного отклика) с помощью одномерной модели МФХС с учетом вертикальной турбулентной диффузии. Было продемонстрировано, что наиболее выраженной особенностью двухсуточных осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между двумя последовательными значениями концентрации Н в конце ночи. Кроме того, необходимыми условиями проявления этого феномена в профиле Н перед восходом Солнца являются определенные ограничения на времена жизни HO_x и О в эти моменты локального времени. Данные выводы были подтверждены анализом результатов расчета глобальной трехмерной химико-транспортной модели средней атмосферы.

В разделе 1.7 представлены выводы из полученных в главе результатов. Материалы главы опубликованы в работах [1*–4*, 6*, 10*, 12*, 22*, 23*], см. список работ по теме диссертации.

Вторая глава посвящена лабораторному исследованию физико-химических процессов с участием 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. В частности, частицы ПМО состоят из льда и образуются в результате конденсации водяного пара при температурах ниже ~ 150 К, их средний радиус ~ 50 – 60 нм, концентрация ~ 100 – 200 частиц/ см^3 [42]. Отмечено, что фотодиссоциация водяного пара УФ излучением с длиной волны 121.6 нм (Лайман- α линия) является основным источником семейства HO_x . Поэтому, чем выше концентрация водяного пара, тем выше оказываются среднесуточные концентрации Н, ОН и HO_2 . Однако, реакции с участием этих компонент обеспечивают основной сток семейства O_x . Поэтому при увеличении концентрации водяного пара среднесуточные концентрации $\text{O}(^1\text{D})$, O_3 и О снижаются, и наоборот. Еще недавно было принято считать, что молекулы воды, покидающие газовую фазу и образующие частицы ПМО, «выключаются» из процессов фотолиза. Однако, в работах [5, 6] было предположено, что причиной неожиданного истощения О на высотах ПМО [4] может быть фотолиз молекул воды внутри частиц ПМО, который приводит к потоку химически активных МП в газовую фазу. В соответствие с идеей [5, 6], каждый фотон с длиной волны 121.6 нм, поглощаемый мезосферным льдом, приводит к немедленной инжекции пары Н и ОН в газовую фазу.

Выполнен обзор результатов лабораторных исследований водяного льда, облучаемого фотонами и энергичными частицами, проведенных для различных астрофизических приложений. Показано, 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 по-

следующей диффузией внутри льда с коэффициентами диффузии, сильно зависящими от химической формулы продукта; (2) протекание химических реакций и образование вторичных продуктов (H_2O , H_2 , HO_2 , HO_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). На основании этих исследований, сформулированы две задачи о возможном влиянии солнечного ВУФ облучения облаков на химию МНТ за счет фотодесорбции из частиц ПМО и образования H_2O_2 внутри льда H_2O и $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$.

В разделе 2.2 описана лабораторная установка (см. рис. 5), моделирующая воздействие ультрафиолетового излучения на водяной лед, а также последовательность проведения экспериментов.



Рис. 5. Верхний: лаборатория химии атмосферы в Институте Альфреда Вегенера. Нижний: вакуумная камера с включенной водородной лампой

Эксперименты проводились в лаборатории химии атмосферы Института Альфреда Вегенера (Bremerhaven, Germany) с помощью специальной уста-

новки, созданной на базе рефрижератора-криостата и ИК-Фурье спектрометра. Данная аппаратура включает в себя цилиндрическую вакуумную камеру объемом примерно 2000 см^3 , постоянно откачиваемую с помощью системы турбомолекулярных насосов, что позволяет создавать давление в камере до 10^{-8} миллибар. Внутри камеры находится вертикальное зеркало, чья температура поддерживается на постоянном уровне и может варьироваться в диапазоне 6–300 К посредством рефрижератора замкнутого цикла с гелиевым наполнением и температурного контроллера. Ледяные образцы создавались посредством их напыления с помощью системы газонапуска, предусматривающей предварительную подготовку смеси, чей газовый состав контролируется встроенными баротронами. В качестве УФ источника использовалась резонансная водородная газоразрядная лампа, возбуждаемая микроволновым генератором с частотой 2.45 ГГц.

В разделе 2.3 представлен применяемый озон – метод [10, 11] калибровки используемого источника Лайман- α фотонов. Интенсивность излучения определялась путем измерения скорости конверсии $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ в процессе облучения твердого образца (толщиной более 1 мкм) чистого O_2 при 16 К. Образование озона фиксировалось с помощью ИК спектрометра в полосе поглощения этой компоненты в области $\sim 1040 \text{ см}^{-1}$. Интенсивности излучения на зеркале находилась по формуле: $I_\alpha = dS_{\text{O}_3}/dt / (Y_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3} \cdot A_{\text{O}_3})$, где $S_{\text{O}_3}(t)$ - интенсивность полосы поглощения озона в зависимости от времени облучения, $Y_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3}$ – квантовый выход образования O_3 из O_2 , A_{O_3} - сила линии одной молекулы озона. В результате проведенных экспериментов было получено, что в зависимости от выходной мощности генератора (4–120 Вт) интенсивность потока Лайман- α фотонов на зеркале варьировалось в диапазоне $5 \cdot 10^{12} - 10^{15}$ фотонов/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Вместе с тем, во всех калибровочных экспериментах было обнаружено, что наблюдаемая полоса поглощения озона имеет сложную тонкую структуру (мультиплет) с большим количеством дополнительных максимумов к линии мономера озона (1037.7 см^{-1}) (см. рис. 6, верхняя кривая). Подобная структура ранее наблюдалась в работе [43] после облучения льда O_2 при 11 К УФ лампой с длиной волны $> 245 \text{ нм}$ (рис. 6, нижняя кривая) и в работе [44], где O_2 при 15 К облучался лазером с длиной волны, варьируемой в диапазоне 210–250 нм (рис. 6, средняя кривая). В обеих работах возникновение мультиплета было ассоциировано авторами с возникновением комплекса $\text{O} \cdots \text{O}_3$. В диссертации было отмечено, что возможность возникновения такого комплекса означает, что часть атомов O , образующихся в результате фотолиза O_2 , не вступает в реакцию $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$, что приводит к существенной неопределенности квантового выхода $Y_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3}$ и его зависимости от длины волны.

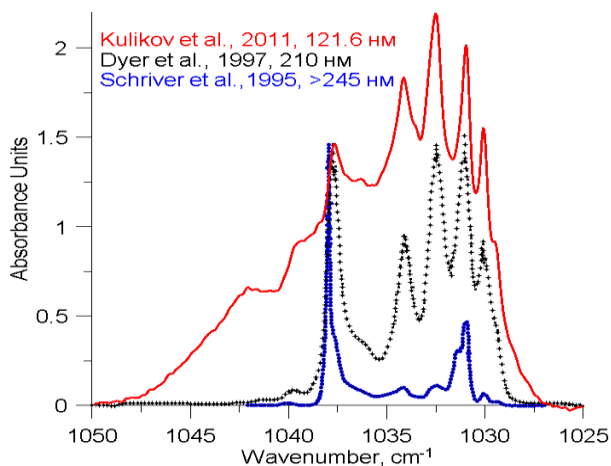


Рис. 6. ИК спектры льда O_2 после облучения различными источниками УФ фотонов, приведенные к одной интенсивности на частоте мономера озона (1037.7 см^{-1})

В связи с этим вопросом, было изучено, как меняются структурные особенности мультиплета, если варьировать температуру образца после прекращения облучения по схемам $16\text{ К} \rightarrow 6\text{ К} \rightarrow 16\text{ К}$ и $16\text{ К} \rightarrow 45\text{ К}$ с шагом 1 К . В спектре поглощения была выявлена изобестическая точка около 1038.75 см^{-1} , которая разделяет мультиплет на две структурные части (см. рис. 7).

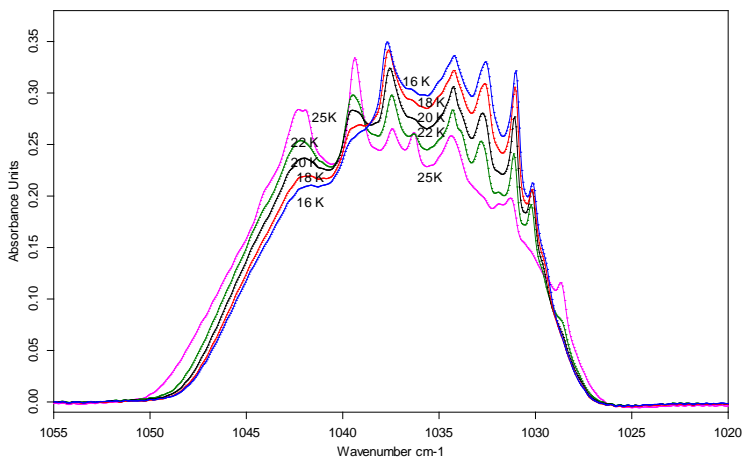


Рис. 7. Эволюция ИК спектра льда O_2 , облученного УФ лампой с длиной 121.6 нм при 16 К , в результате последующего увеличения температуры до 18 К , 20 К , 22 К и 25 К

При понижении температуры 16 К→6 К левая часть смещалась (примерно на 0.2–0.3 см⁻¹) влево, тогда как правая – вправо. При 6 К→16 К вся полоса возвращалась к исходному состоянию. При повышении температуры от 16 до 30 К левая часть монотонно возрастала, а правая почти на всех частотах уменьшалась, так что S_{O_3} всей полосы сохранялась. Эти результаты позволили предположить, что (1) мультиплет формируется поглощением двух компонент с очень близкими свойствами поглощения в ИК диапазоне, (2) гипотетическое присутствие $O \cdots O_3$ при таких вариациях температуры должно приводить к заметным изменениям S_{O_3} , поэтому образование комплекса маловероятно. Данные выводы были подтверждены квантово-химическими расчетами структуры, энергии и колебательных частот аллотропов кислорода $O_{n \leq 6}$ [45], которые показали, что (1) комплексы $O \cdots O_2$ и $O \cdots O_3$ нестабильны или очень слабо связаны, (2) димер $O_3 \cdots O_3$ и комплекс $O_3 \cdots O_2$ являются стабильными образованиями, сдвиги их частот от мономера озона лежат в наблюдаемой полосе поглощения, при этом интенсивности крайне незначительно (не более 1–2%) отличаются от интенсивности соответствующего числа мономеров озона. Таким образом, в данном разделе обосновано применение озон – метода для калибровки используемого источника фотонов.

В разделе 2.4 на основании результатов выполненных лабораторных экспериментов проведена оценка скорости фотодесорбции из тонких образцов водяного льда (толщиной 20–100 нм) в зависимости от температуры в диапазоне 120–150 К, типичном для ПМО. Применяемая методика основана на использовании свойств ИК спектров водяного льда с учетом некоторых особенностей «жизни» образцов в вакуумной камере установки. Во-первых, колонная плотность (N_{H_2O}), т.е. полное число молекул воды на 1 см² плоскости образца льда линейным образом связана с ИК интенсивностью (S_{H_2O}) поглощения вблизи 3275 см⁻¹ [8, 12]. Поэтому, производя последовательные измерения этой полосы, 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 ρ_{H_2O} – плотность льда. Во-вторых, при температурах 120–150К почти все фотопродукты (за исключением H_2O и H_2O_2) очень мобильны и покидают лед, а рекомбинация $H+OH$ является основным процессом, лимитирующим этот процесс. Поэтому скорость фотодесорбции из водяного льда с хорошей точностью оценивается как количество безвозвратно разрушенных молекул воды в единицу времени ($dN_{H_2O}^{ir}/dt$) и квантовый выход этого процесса $Y_0 \approx dN_{H_2O}^{ir}/dt \cdot I_\alpha^{-1}$. При определении $dN_{H_2O}^{ir}/dt$ необходимо было учитывать дополнительное осаждение воды на зеркало с внутренних стенок камеры. Эксперименты показали, что $Y_0 < 0.05–0.1$ молекула/фотон во всем диапазоне температур 120–150 К, т.е. скорость фотодесорбции из водяного льда оказалась значительно меньше величин ($Y_0 \approx 1$ молекула/фотон), пред-

положенных в работах [5, 6]. В разделе был сделан 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 $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, которая, очевидно, протекает очень быстро.

В разделе 2.5 представлены результаты комплексных измерений производства H_2O_2 внутри тонких (толщиной ~ 50 нм) образцов льда H_2O и $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ ВУФ излучением с длиной волны 121.6 нм при температурах 20–140 К. Отмечено, что для получения этих результатов была модернизирована установка, что позволило избавиться от дополнительного осаждения воды. Образование H_2O_2 в зависимости от времени фотоллиза регистрировалось с помощью ИК спектрометра: в каждом разностном спектре (спектр после облучения минус спектр до облучения) искалась особенность вблизи $2850\text{--}2860\text{ см}^{-1}$, что соответствует центру полосы поглощения H_2O_2 . Величина колонной плотности H_2O_2 определялась как $N_{\text{H}_2\text{O}_2} = S_{\text{H}_2\text{O}_2}/A_{\text{H}_2\text{O}_2}$, где $S_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – интенсивность полосы, $A_{\text{H}_2\text{O}_2}$ – ее сила. Обнаружено, что в случае чистого льда H_2O_2 образуется при температурах ниже 60 К (см. рис. 8а и 9а). В случае льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ H_2O_2 образуется во всем диапазоне температур 20–140 К (см. рис. 8б и 9а). Проведено детальное исследование кинетики этого процесса во льду $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=9:1$ в зависимости от температуры, времени облучения и его интенсивности. Показано, в частности, что, в отличие от чистого льда, образование H_2O_2 в случае льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ является реакцией (псевдо) первого порядка. Сделан вывод, что скорость фотохимического образования H_2O_2 в таком льду пропорциональна интенсивности облучения и концентрациям H_2O и O_2 . В результате дополнительных экспериментов был определен квантовый выход H_2O_2 в зависимости от температуры (см. рис. 9б).

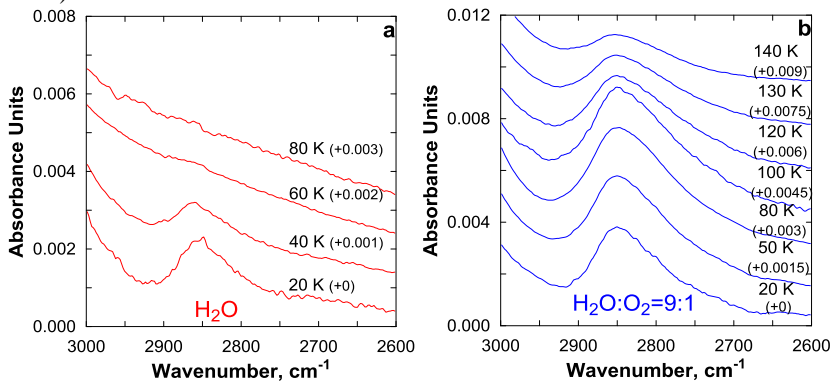


Рис. 8. Разностные спектры чистого льда H_2O и льда $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=9:1$ после 60 мин облучения ($I_\alpha = 5 \cdot 10^{14}$ фотонов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) при разных температурах, показывающие температурную зависимость полосы поглощения H_2O_2 около $2850\text{--}2860\text{ см}^{-1}$

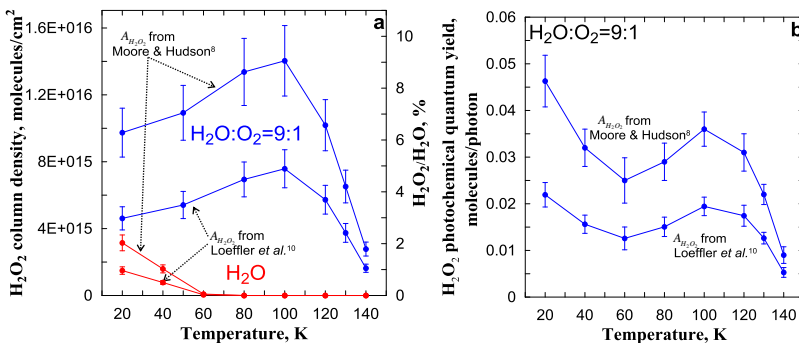


Рис. 9. (а) Колонная плотность H_2O_2 ($N_{H_2O_2}$) и относительная концентрация (H_2O_2/H_2O) в чистом льду H_2O и во льду $H_2O:O_2$ как функции температуры облучения. (б) Фотохимический квантовый выход H_2O_2 в зависимости от температуры облучения. Значения $A_{H_2O_2}$ брались из работ [7, 9]

Полученные данные привлечены, во-первых, для оценки эффективности образования H_2O_2 в космическом льду $H_2O:O_2$ в сравнение с облучением MeV-протонами. Показано, что 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 $H_2O:O_2$ примерно такое же количество H_2O_2 , что и энергичные частицы. С точки зрения производства H_2O_2 вблизи границы раздела лед-воздух воздействие ВУФ фотонов является важным процессом уже при $EF_{ph}/EF_{ep} \geq 10^{-2}$ вследствие значительно (на несколько порядков) различающихся глубин проникновения фотонов и протонов в лед. Во-вторых, проведена оценка возможной концентрации молекул H_2O_2 , накапливающихся внутри частиц ПМО под действием солнечного излучения, если они содержат небольшое количество O_2 . Прежде всего, указаны механизмы, за счет которых молекулы O_2 могут оказаться во льду в процессе формирования облаков. В рамках простой модели, учитывающей только фотопроизводство H_2O_2 внутри частиц ПМО при реалистичных значениях площади поверхности льда в 1 cm^3 и фотодиссоциацию H_2O_2 в твердой фазе солнечными УФ фотонами, показано, что если облака содержат всего лишь 0.1% O_2 , то концентрация H_2O_2 в твердой фазе может достигать ее типичных величин в газовой фазе.

В разделе 2.7 представлены выводы главы. Материалы главы опубликованы в работах [9*, 11*, 20*].

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 использо-

вании условия фотохимического равновесия, и их конкретных приложений. Продемонстрировано, что такой подход широко применяется для исследования химии тропосферы 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. Условия равновесия быстрых МП применялись для исследования химии стратосферы, в том числе для определения параметров каталитических циклов разрушения озона в полярной стратосфере. На высотах МНТ наиболее часто используется условие равновесия озона. С помощью этого условия и данных дневных и ночных ракетных и спутниковых измерений озона, интенсивности свечений OH^* , $\text{O}(^1\text{S})$ и $\text{O}_2(a^1\Delta_g)$ в ИК диапазоне определяются распределения МП (в частности, О и Н), нагрева за счет экзотермических реакций и др., проводится исследование механизмов свечений, морфологии и изменчивости их распределений, в том числе, за счет различных волновых явлений и в контексте проблемы климата.

Вместе с тем, в разделе отмечено, что практически во всех исследованиях не приводятся математически корректные обоснования применимости условия равновесия конкретной МП; не проводится детальный численный анализ корректности этого приближения в зависимости от географических координат, сезона и года; не разрабатываются и, соответственно, не используются количественные критерии, позволяющие по локальным данным измерений оценивать степень близости конкретной МП к состоянию мгновенного устойчивого равновесия и таким образом контролировать ошибку восстановления неизмеряемых характеристик.

Кратко представлены работы автора диссертации [41, 46, 47], в которых разрабатывались методы извлечения информации о плохо измеряемых МП МНТ по данным измерений, а также алгоритмы анализа условия химического равновесия. Сформулирован ряд новых задач, в частности, задача статистической оценки качества одновременных измерений нескольких компонент МНТ при условии их фотохимического равновесия.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования выполнимости условия химического равновесия ночного озона, которое, как принято полагать, применимо в диапазоне высот 80–100 км [23–25]. С помощью расчетов годовой эволюции фотохимии этой области посредством трехмерной химико-транспортной модели определена статистика отношения правильных (рассчитанных динамически) значений O_3 к их локальному равновесному значению $\text{O}_{3\text{ eq}}$. Показано, что условие химического равновесия ночного озона хорошо (со средним и стандартным отклонениями $\leq 10\%$) выполняется выше некоторой границы (кривой равновесия), высота которой варьируется в диапазоне высот 81–87 км в зависимости от координат и сезона (см. рис. 10).

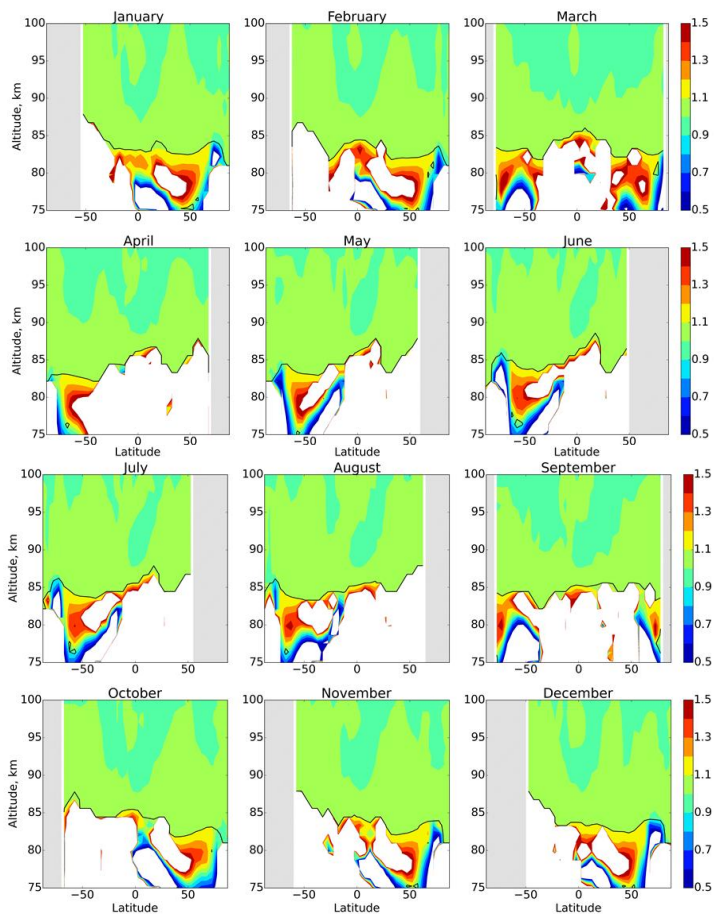


Рис. 10. Усредненные по долготе и времени (за месяц) ночные распределения $\langle O_3 / O_{3\text{ eq}} \rangle$ по результатам расчета 3D модели. Черными линиями указано положение границы равновесия озона

В разделе 3.3 с помощью БДМ МФХС найден простой и удобный для практического использования количественный критерий, позволяющий определять границы применимости этого условия по данным измерений прибора SABER/TIMED. Этот прибор измеряет, в частности, одновременные профили температуры (Т), концентрации воздуха (М), концентрации озона, суммарного ИК излучения (volume emission rate) возбужденного ОН 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 доста-

точно высоким разрешением (например, с разрешением по вертикали до 0.3 км).

Показано, что критерий хорошо повторяет кривую равновесия ночного озона и зависит только от измеряемых характеристик (T , M и $VER_{2\mu m}$):

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

k_i – константы реакций МФХС, $A(T, M, O)$ – функция, представленная в квадратных скобках в уравнении (3) работы [23]. Кроме того, в этом разделе изложена общая последовательность действий при построении критериев равновесия других МП атмосферы.

В разделе 3.4 этот критерий был применен к спутниковым данным SABER/TIMED для определения годовой эволюции границы равновесия ночного озона. На примере 2003–2005 гг. показано, что в зависимости от сезона, широты и года граница равновесия ночного озона варьируется в диапазоне 77–86 км (см. рис. 11). Выявлена аномальная зависимость положения границы от широты в январе – марте 2004 г. на широтах выше 60°N, которая была ассоциирована с очень необычной динамикой стратосферного полярного вихря в течение арктической зимы 2003–2004 гг. [48].

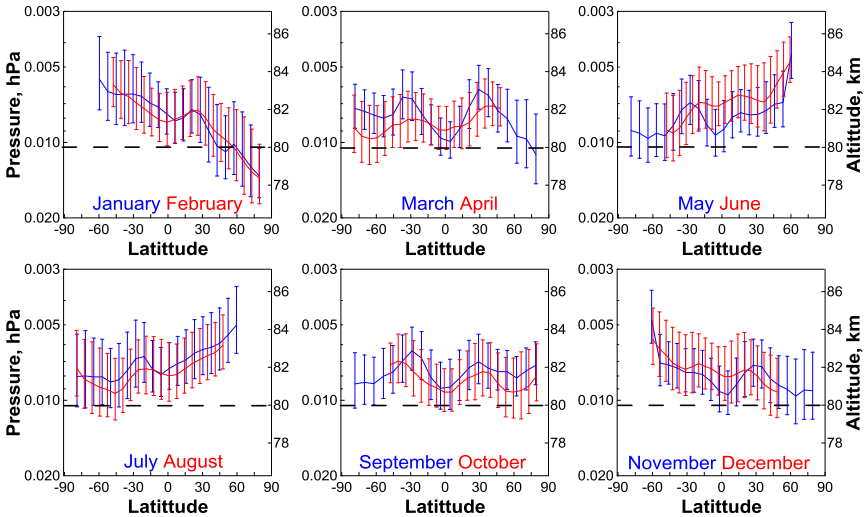


Рис. 11. Усредненная (за каждый месяц 2004 г. и по зональной координате) граница равновесия ночного озона по данным SABER со стандартным отклонением (бары)

В разделе 3.5 с помощью найденного критерия исследовано качество восстановления распределений ночных концентраций O и N . Показано, что определение ночных O и N с помощью условия химического равновесия

ночного озона ниже границы равновесия 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.

В разделе 3.6 впервые проведено восстановление пространственно-временных распределений ночных концентраций $O(^1D)$, образующегося посредством процесса $OH(v \geq 5) + O(^3P) \rightarrow OH(0 \leq v' \leq v-5) + O(^1D)$ [49]. Использовалась новая модель $OH(v)$ из работы [28] с учетом критерия равновесия озона. В качестве исходных данных брались результаты измерений SABER/TIMED за 2003–2005 гг. Получено, что среднемесячные и среднегодовые (см. рис. 12) ночные концентрации $O(^1D)$ на этих высотах могут достигать 300 см^{-3} и 200 см^{-3} соответственно. Таким образом, ночные концентрации $O(^1D)$ сравнимы с дневными концентрациями этой компоненты, так что процессы с участием ночного $O(^1D)$ могут, в принципе, заметно влиять на химический и тепловой баланс области мезопаузы.

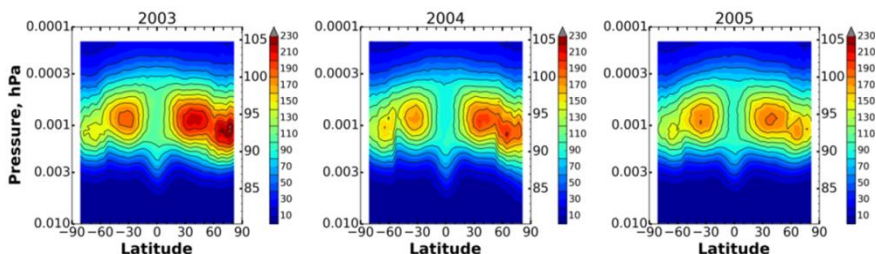


Рис. 12. Среднегодовые распределения $O(^1D)$ (в см^{-3}) в 2003–2005 гг.

В разделе 3.7 индикаторы, найденные в разделе 1.6., использованы для анализа данных измерений спутниковым прибором SABER, что впервые позволило экспериментально зарегистрировать двухсуточные фотохимические осцилляции в области мезопаузы. В разделе 3.7.1 использовались ночные профили Н и О из базы SABER [25] за 2003 г. с учетом критерия равновесия озона. В разделе 3.7.2 использовались ночные профили Н и О, найденные в диссертации путем восстановления этих МП по данным SABER за 2003 г. с помощью модели $OH(v)$ из работы [28] также с учетом критерия равновесия озона. В обоих случаях найдено около 200 пар профилей Н, демонстрирующих двухсуточные осцилляции. Профили в каждой паре (см. рис. 13) отвечают близким значениям широты и долготы, но по времени сдвинуты на половину периода (т.е. на 24 ч) этих осцилляций.

В разделе 3.7.3 рассмотрен вопрос влияния высыпаний энергичных электронов (что характерно для полярных широт) на область мезопаузы и сделано заключение, что критерии двухсуточных осцилляций применимы и в этих условиях. Кроме того, проведено обсуждение проблемы поиска глобального распределения двухсуточных осцилляций.

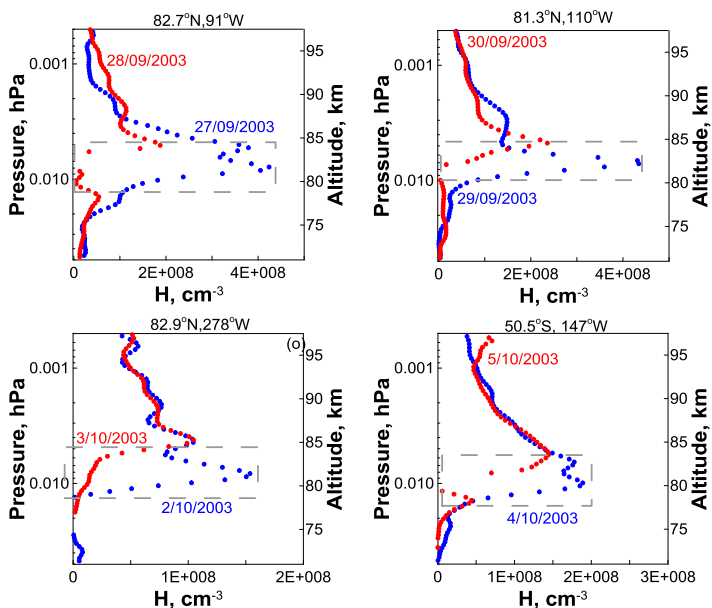


Рис. 13. Выделенные из базы данных SABER 2003 года пары профилей H в конце двух последовательных ночей. Средние координаты каждой пары профилей указаны черным цветом, синие и красные цифры - даты представленных профилей соответственно. Пунктирными прямоугольниками отмечены участки профилей, где можно видеть двухсуточные осцилляции

В разделе 3.8 рассмотрен фотохимический баланс дневных концентраций OH , HO_2 и O_3 на высотах МНТ и найдена алгебраическая связь между их локальными значениями, следующая из условия равновесия этих МП:

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

Параметрами связи являются только температура и концентрация воздуха, а так же константы (k_i) 9-ти реакций. На основании расчетов годового цикла эволюции МНТ посредством трехмерной химико-транспортной модели показано, что данное соотношение хорошо (с точностью не хуже 3–4%) выполняется на высотах 50–100 км независимо от сезона и широты.

В разделе 3.9 проведена разработка метода статистической (по Байесу) оценки качества одновременных дневных измерений OH , HO_2 и O_3 при условии выполнения найденного теоретического соотношения с учетом реальных ошибок измерения этих МП. Метод состоит в следующем: (1) построение апостериорной плотности вероятности значений концентраций OH , HO_2 и O_3 на каждой высоте при условии конкретных данных измерений этих компонент и справедливости алгебраического соотношения; (2)

вычисление математического ожидания и дисперсии для каждой компоненты с использованием алгоритма Метрополиса – Гастингса [50]; (3) сравнение полученной информации с исходными экспериментальными данными.

В разделе 3.10 метод применен к дневным профилям ОН, HO_2 и O_3 на высотах 50–70 км, полученным в рамках спутниковой кампании MLS/Aura в 2005 г.

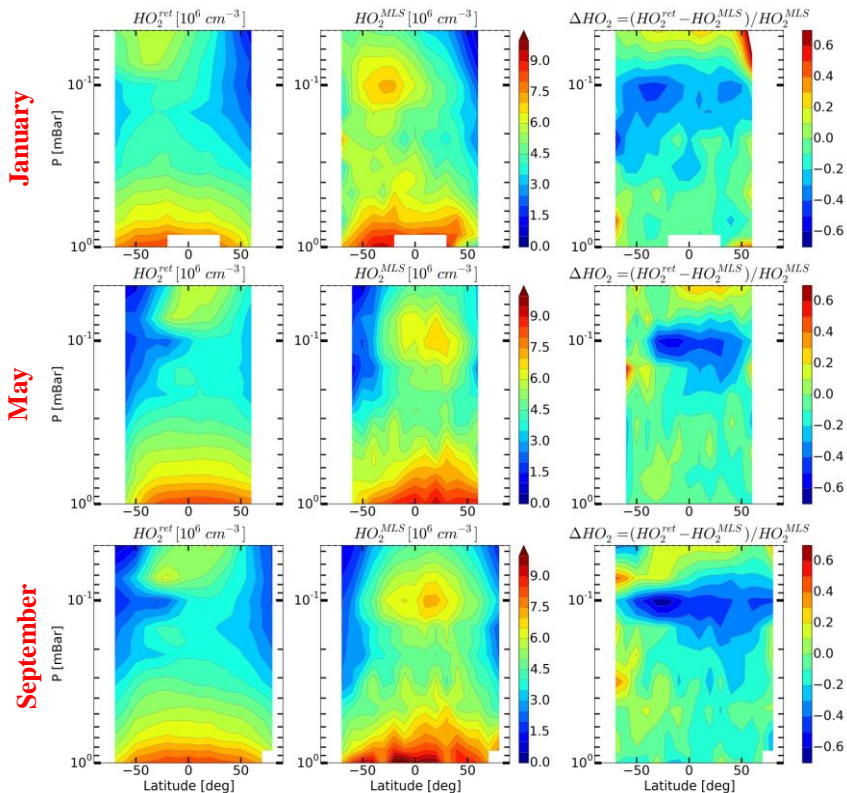


Рис. 14. Усредненные по долготе и времени (за месяц) дневные восстановленные (левая колонка) и измеренные (средняя колонка) распределения HO_2 в январе, мае и сентябре 2005. Правая колонка показывает относительные различия этих распределений

Обнаружено, что экспериментальные распределения HO_2 существенно и регулярно занижают положение мезосферного максимума данной МП (см. рис. 14). Данный результат подтвержден результатами расчетов с помощью 3D химико-транспортной модели и данными вторичного восстановления (offline retrieval) HO_2 из первичных данных MLS [51]. В разделе 3.11 пред-

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

В заключении сформулированы основные результаты.

Основные результаты

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 H 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 их 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 H в конце ночи. Кроме того, необходимыми условиями проявления этих осцилляций в профиле H 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 $O_3 \cdots O_3$ или комплексов $O_3 \cdots (O_2)_n$, а не с комплексами O с O_3 или O_2 . Квантово-химические расчеты структуры, энергии и колебательных частот алло-

тропов 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 120–150 К. 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 20–140 К. 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 20–140 К 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 атомарно-

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

2. Thomas G.E. Mesospheric clouds and the physics of the mesopause region // *Reviews of Geophysics*. 1991. V. 29. № 4.

3. Hervig M., Thompson R.E., McHugh M., Gordley L.L., Russell J.M., Summers M.E. First confirmation that water ice is the primary component of polar mesospheric clouds // *Geophysical Research Letters*. 2001. V. 28. № 6.

4. Gumbel J., Murtagh D.P., Espy P.J., Witt G., Schmidlin F.J. Odd oxygen measurements during the Noctilucent Cloud 93 rocket campaign // *Journal of Geophysical Research: Space Physics*. 1998. V. 103. № A10. P. 23399–23414.
5. Murray B.J., Plane J.M.C. Atomic oxygen depletion in the vicinity of noctilucent clouds // *Advances in Space Research*. 2003. V. 31. № 9. P. 2075–2084.
6. Murray B.J., Plane J.M.C. Modelling the impact of noctilucent cloud formation on atomic oxygen and other minor constituents of the summer mesosphere // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2005. V. 5. № 4. P. 1027–1038.
7. Moore M., Hudson R. L. IR Detection of H₂O₂ at 80 K in Ion-Irradiated Laboratory Ices Relevant to Europa // *Icarus*. 2000. V. 145. № 1. P. 282–288.
8. Gomis O., Leto G., Strazzulla G. Hydrogen peroxide production by ion irradiation of thin water ice films // *Astronomy & Astrophysics*. 2004. V. 420. № 2. P. 405–410.
9. Loeffler M., Raut U., Vidal R., Baragiola R., Carlson R. Synthesis of hydrogen peroxide in water ice by ion irradiation // *Icarus*. 2006. V. 180. № 1. P. 265–273.
10. Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Ehrenfreund P. Ultraviolet processing in interstellar ice analogs. 1. Pure ices // *Astronomy and Astrophysics*. 1996. V. 312. P. 289–305.
11. Schriver A., Coanga J.M., Schriver-Mazzuoli L., Ehrenfreund P. 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 // *Chemical Physics Letters*. 2004. V. 386. № 4–6. P. 377–383.
12. Hand K.P., Carlson R.W. H₂O₂ production by high-energy electrons on icy satellites as a function of surface temperature and electron flux // *Icarus* – 2011. V. 215. № 1. P. 226–233.
13. Arnold F., Krankowsky D. Measurements of H₂O₂⁺ in the D-region and implications for mesospheric H₂O₂ // *Geophysical Research Letters*. 1974. V. 1. № 6. P. 243–245.
14. Kopp E., Eberhardt P., Herrmann U., Björn L.G. Positive ion composition of the high-latitude summer D region with noctilucent clouds // *Journal of Geophysical Research*. 1985. V. 90. № D7. P. 13041.
15. Fichtelmann B., Sonnemann G. Non-linear behavior in the photochemistry of minor constituents in the upper mesosphere // *Annales Geophysicae*. 1992. V. 10. P. 719–728.
16. Sonnemann G., Fichtelmann B. Subharmonics, cascades of period doubling, and chaotic behavior of photochemistry of the mesopause region // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1997. V. 102. № D1.
17. Feigin A.M., Konovalov I.B., Molkov Y.I. Toward an understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Essential dynamic model of the mesospheric photochemical system // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1998. V. 103. № D19.

18. Konovalov I.B., Feigin A.M. Toward an understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Origin of the complicated dynamic behaviour of the mesospheric photochemical system // *Nonlinear Processes in Geophysics*. 2000. V. 7. № 1/2.

19. Good R.E. Determination of atomic oxygen density from rocket borne measurement of hydroxyl airglow // *Planetary and Space Science*. 1976. V. 24. № 4. P. 389–395.

20. Llewellyn E.J., McDade I.C., Moorhouse P., Lockerbie M.D. Possible reference models for atomic oxygen in the terrestrial atmosphere // *Advances in Space Research*. 1993. V. 13. № 1. P. 135–144.

21. 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 // *Journal of Geophysical Research*. 1990. V. 95. № D10. P. 16457.

22. Mlynczak M.G., Marshall B.T., Martin-Torres F.J., Russell J.M., Thompson R.E., Remsberg E.E., Gordley L.L. Sounding of the Atmosphere using Broadband Emission Radiometry observations of daytime mesospheric $O_2(^1\Delta)$ 1.27 μm emission and derivation of ozone, atomic oxygen, and solar and chemical energy deposition rates // *Journal of Geophysical Research*. 2007. V. 112. № D15. P. D15306.

23. 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. Atomic oxygen in the mesosphere and lower thermosphere derived from SABER: Algorithm theoretical basis and measurement uncertainty // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2013. V. 118. № 11. P. 5724–5735.

24. Mlynczak M.G., Hunt L.A., Marshall B.T., Mertens C.J., Marsh D.R., Smith A.K., Russell J.M., Siskind D.E., Gordley L.L. Atomic hydrogen in the mesopause region derived from SABER: Algorithm theoretical basis, measurement uncertainty, and results // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2014. V. 119. № 6. P. 3516–3526.

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

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

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

28. Fytterer T., Savigny C. von, Mlynczak M., Sinnhuber M. Model results of OH airglow considering four different wavelength regions to derive night-time

atomic oxygen and atomic hydrogen in the mesopause region // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2019. V. 19. № 3. P. 1835–1851.

29. Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Lübken F.-J., Hartogh P., Berger U. Hydroxyl layer: Mean state and trends at midlatitudes // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2014. V. 119. № 21. P. 12391-12419.

30. Sonnemann G.R., Hartogh P., Berger U., Grygalashvyly M. Hydroxyl layer: trend of number density and intra-annual variability // *Annales Geophysicae*. 2015. V. 33. № 6. P. 749–767.

31. Lübken F.-J. Seasonal variation of turbulent energy dissipation rates at high latitudes as determined by in situ measurements of neutral density fluctuations // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1997. V. 102. № D12. P. 13441–13456.

32. 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. Determination of Global Mean Eddy Diffusive Transport in the Mesosphere and Lower Thermosphere From Atomic Oxygen and Carbon Dioxide Climatologies // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2019. V. 124. № 23. P. 13519–13533.

33. Sonnemann G.R., Feigin A.M., Mol'kov Y.I. On the influence of diffusion upon the nonlinear behavior of the photochemistry of the mesopause // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1999. V. 104. № D23. P. 30591–30603.

34. Sonnemann G., Feigin A.M. Nonlinear behavior of a reaction-diffusion system of the photochemistry within the mesopause region // *Physical Review E*. 1999. V. 59. № 2. P. 1719–1726.

35. Feigin A.M. Nonlinear dynamic models of atmospheric photochemical systems: Methods for construction and analysis (Review) // *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*. 2002. V. 38. P. 513–554.

36. Куликов М.Ю. Фейгин А.М. Реакционно-диффузионные волны в мезосферной фотохимической системе с учетом горизонтальной турбулентной диффузии // *Известия РАН. Серия физическая*. 2004. Т. 68. № 12. С. 1796–1803.

37. Kulikov M.Y., Feigin A.M. Reactive-diffusion waves in the mesospheric photochemical system // *Advances in Space Research*. 2005. V. 35. № 11. P. 1992–1998.

38. Ebel A. Eddy diffusion models for the mesosphere and lower thermosphere // *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*. 1980. V. 42. № 7. P. 617–628.

39. Feigin A.M., Konovalov I.B. On the possibility of complicated dynamic behavior of atmospheric photochemical systems: Instability of the Antarctic photochemistry during the ozone hole formation // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1996. V. 101. № D20. P. 26023–26038.

40. Konovalov I.B., Feigin A.M., Mukhina A.Y. Toward understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Multiple equilibrium states in

the high-latitude lower stratospheric photochemical system // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 1999. V. 104. № D3. P. 3669–3689.

41. Куликов М.Ю., Фейгин А.М. Автоматизированное построение базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем на примере химического механизма RADM2 // *Известия ВУЗов. Радиофизика*. 2014. Т. 57. № 7. С. 531–542.

42. Eremenko M.N., Petelina S.V., Zasetsky A.Y., Karlsson B., Rinsland C.P., Llewellyn E.J., Sloan J.J. Shape and composition of PMC particles derived from satellite remote sensing measurements // *Geophysical Research Letters*. 2005. V. 32. № 16. P. L16S06.

43. Schriver-Mazzuoli L., Saxcé A. de, Lugez C., Camy-Peyret C., Schriver A. Ozone generation through photolysis of an oxygen matrix at 11 K: Fourier transform infrared spectroscopy identification of the O...O₃ complex and isotopic studies // *The Journal of Chemical Physics*. 1995. V. 102. № 2. P. 690–701.

44. Dyer M.J., Bressler C.G., Copeland R.A. Photodissociation of solid oxygen with tunable ultraviolet laser light: ozone production monitored via Fourier-transform infrared spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 1997. V. 266. № 5–6. P. 548–553.

45. Gadzhiev O.B., Ignatov S.K., Kulikov M.Y., Feigin A.M., Razuvaev A.G., Sennikov P.G., Schrems O. 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 // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013. V. 9. № 1. P. 247–262.

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

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

48. Manney G.L., Kruger K., Sabutis J L., Sena S.A., Pawson S. The remarkable 2003–2004 winter and other recent warm winters in the Arctic stratosphere since the late 1990s // *Journal of Geophysical Research*. 2005. V. 110. № D4. P. D04107.

49. Kalogerakis K.S. A previously unrecognized source of the O₂ Atmospheric band emission in Earth's nightglow // *Science Advances*. 2019. V. 5. № 3. P. eaau9255.

50. Chib S., Greenberg E. Understanding the Metropolis-Hastings Algorithm // *The American Statistician*. 1995. V. 49. № 4. P. 327.

51. Millán L., Wang S., Livesey N., Kinnison D., Sagawa H., Kasai Y. Stratospheric and mesospheric HO₂ observations from the Aura Microwave Limb Sounder // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2015. V. 15. № 5. P. 2889–2902.

Список публикаций автора по теме диссертации

1*. Куликов М.Ю. Формирование когерентных пространственных структур в реакционно-диффузионной атмосферной системе под действием планетарной волны // Известия ВУЗов: Радиофизика. 2004. Т. 47. № 9. С. 739–752.

2*. Куликов М.Ю., Фейгин А.М. Реакционно-диффузионные волны в мезосферной фотохимической системе с учетом горизонтальной турбулентной диффузии // Известия РАН. Серия физическая. 2004. Т. 68. № 12. С. 1796–1803.

3*. Kulikov M.Y., Feigin A.M. Reactive-diffusion waves in the mesospheric photochemical system // Advances in Space Research. 2005. Т. 35. № 11. С. 1992–1998.

4*. Куликов М.Ю. Гаштури А.П. Влияние вертикальной адвекции на нелинейно-динамические свойства фотохимии верхней мезосферы // Известия ВУЗов: Радиофизика. 2006. Т. 49. № 12. С. 1043–1050.

5*. Куликов М.Ю., Фейгин А.М., Зоннеманн Г.Р. Восстановление вертикальных распределений концентраций химических компонент мезосферы по результатам одновременных измерений распределений озона и гидроксила // 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 // Journal of Geophysical Research. 2007. V. 112. № D2. P. D02305.

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

8*. Куликов М.Ю., Мухин Д.Н., Фейгин А.М. Байесова стратегия оценки точности характеристик, извлекаемых из экспериментальных данных с помощью базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем // Известия ВУЗ. Радиофизика. 2009. Т. 52. № 9. С. 742–751.

9*. Kulikov M.Y., Feigin A.M., Ignatov S.K., Sennikov P.G., Bluszcz T., Schrems O. Technical Note: VUV photodesorption rates from water ice in the 120–150 K temperature range – significance for Noctilucent Clouds // Atmospheric Chemistry and Physics. 2011. V. 11. № 4. P. 1729–1734.

10*. Kulikov M.Y., Vadimova O.L., Ignatov S.K., Feigin A.M. The mechanism of non-linear photochemical oscillations in the mesopause region // Nonlinear Processes in Geophysics. 2012. V. 19. № 5. P. 501–512.

11*. Gadzhiev O.B., Ignatov S.K., Kulikov M.Y., Feigin A.M., Razuvaev A.G., Sennikov P.G., Schrems O. 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 // Journal of Chemical Theory and Computation. 2013. V. 9. № 1. P. 247–262.

12*. Куликов М.Ю., Фейгин А.М. Автоматизированное построение базовых динамических моделей атмосферных фотохимических систем на примере химического механизма RADM2 // Известия ВУЗов. Радиофизика. 2014. Т. 57. № 7. С. 531–542.

13*. Нечаев А.А., Ермакова Т.С., Куликов М.Ю. Метод определения концентраций малых газовых составляющих на высотах нижней и средней мезосферы по временным рядам концентрации озона // Известия ВУЗ. Радиофизика. 2016. Т. 59. № 7. С. 605–619.

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

15*. Belikovich M.V., Kulikov M.Y., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Ermakova T.S., Nechaev A.A., Feigin A.M. Ozone chemical equilibrium in the extended mesopause under the nighttime conditions // *Advances in Space Research*. 2018. V. 61. № 1. P. 426–432.

16*. Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Ermakova T.S., Nechaev A.A., Feigin A.M. Nighttime Ozone Chemical Equilibrium in the Mesopause Region // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2018. V. 123. № 6. P. 3228–3242.

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

18*. Беликович М.В., Куликов М.Ю., Нечаев А.А., Фейгин А.М. Оценка качества данных измерений малых примесей атмосферы: априорные статистические ограничения, основанные на фотохимическом моделировании // Известия ВУЗ. Радиофизика. 2018. Т. 61. № 8–9. С. 645–661.

19*. Kulikov M.Y., Nechaev A.A., Belikovich M. V., Vorobeva E. V., Grygalashvyly M., Sonnemann G.R., Feigin A.M. Boundary of Nighttime Ozone Chemical Equilibrium in the Mesopause Region From SABER Data: Implications for Derivation of Atomic Oxygen and Atomic Hydrogen // *Geophysical Research Letters*. 2019. V. 46. № 2. P. 997–1004.

20*. Kulikov M.Y., Feigin A.M., Schrems O. H₂O₂ photoproduction inside H₂O and H₂O:O₂ ices at 20–140 K // *Scientific Reports*. 2019. V. 9. № 1. P. 11375.

21*. Kulikov M.Y., Belikovich M.V. Nighttime O(¹D) distributions in the mesopause region derived from SABER data // *Annales Geophysicae*. 2020. V. 38. № 4. P. 815–822.

22*. Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Feigin A.M. Analytical Investigation of the Reaction-Diffusion Waves in the Mesopause Photochemistry // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2020. V. 125. № 22. P. e2020JD033480.

23*. Kulikov M.Y., Belikovich M. V., Feigin A.M. The 2-day photochemical oscillations in the mesopause region: the first experimental evidence? // Geophysical Research Letters. 2021. V. 48. P. e2021GL092795.

КУЛИКОВ Михаил Юрьевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НА ВЫСОТАХ МЕЗОСФЕРЫ – НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЫ**

Автореферат

Подписано к печати 21.06.2021 г.
Формат 60 × 90 1/16. Усл. печ. л. 2,75. Тираж 150 экз. Заказ № 22(2021).

Отпечатано в типографии ФИЦ Институт прикладной физики РАН
603950, г. Н. Новгород, ул. Ульянова 46