

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Куликова Михаила Юрьевича

«ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ВЫСОТАХ МЕЗОСФЕРЫ – НИЖНЕЙ ТЕРМОСФЕРЫ»,

представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 25.00.29 – физика атмосферы и гидросферы

Мезосфера - нижняя термосфера (МНТ) является наиболее труднодоступной для прямых и дистанционных измерений областью атмосферы. Поэтому к настоящему моменту, несмотря на значительные экспериментальные и теоретические усилия, она остается наименее изученной. МНТ задерживает наиболее активную часть солнечного излучения (в частности, практически полностью поглощает коротковолновую УФ радиацию), высыпания высокоэнергичных частиц и потому фактически является вторым (после магнитосферы) эшелонем защиты среды обитания человека от губительного воздействия Солнца. С другой стороны, МНТ является важным составным элементом переноса и трансформации излучения в системе Солнце → атмосфера → поверхность Земли, океан → атмосфера → космос, поэтому эволюция состояния данной области оказывает влияние на глобальные атмосферные процессы. В верхней части МНТ – в районе мезопаузы (80-100 км) - температура достигает своего наименьшего в земной атмосфере (и вообще, на Земле) значения (по результатам зондирования летней полярной мезопаузы в рамках международной кампании NLC-91 – до 100 К и ниже), что делает эту область термически особо чувствительной. По этим причинам характеристики протекающих в МНТ динамических и химических процессов являются также важными индикаторами возможных изменений состояния всей атмосферы Земли, вызванных как вариациями естественных факторов, так и антропогенным воздействием. В последнее время наблюдается значительный рост интереса к исследованию МНТ, что проявляется в увеличении количества научных проектов и публикаций в самых уважаемых международных изданиях, посвященных этой области атмосферы. В связи с этим тема диссертации Куликова М.Ю. представляется, безусловно, актуальной.

Теоретические и экспериментальные работы Куликова М.Ю., представленные в диссертации, вносят значительный вклад в понимание уникальных особенностей химических процессов на высотах от 50 до 105 км, и развитие методов непрямого (косвенного) мониторинга

химических и динамических характеристик данной области атмосферы. На основании аналитических исследований, численного моделирования фотохимических процессов (использовались модели различной размерности от 0-мерных до глобальных 3-мерных), лабораторных экспериментов и результатов обработки больших объемов данных спутниковых наблюдений было дано объяснение многим характерным для МНТ эффектам и явлениям, что позволило прояснить и даже «закрыть» ряд вопросов, поставленных в исследованиях других авторов. Актуальность поставленных задач и обоснование выбранных подходов к их решению подтверждается тесным и продуктивным сотрудничеством с учеными из известных зарубежных институтов, в частности, Института атмосферной физики университета Росток и Института Альфреда Вегенера, Германия, а также публикациями в ведущих мировых журналах по направлению «физика атмосферы». В целом, следует отметить, фундаментальный и прикладной характер полученных результатов, некоторые из которых существенно расширили и углубили понимание химических процессов на высотах МНТ, а другие представляют собой фактически готовые методы для решения похожих задач в других областях атмосферы, прежде всего, в тропосфере и стратосфере.

В первой главе путем моделирования и применения методов теории колебаний и волн впервые аналитически исследован механизм субгармонических фотохимических осцилляций, которые потенциально возможны на высотах 80-90 км при определенных динамических условиях. Найдено, что двухсуточные осцилляции возникают в результате неустойчивости вынужденных колебаний с периодом 1 сутки, что описывается частным случаем уравнения Матье. По моему мнению, проведенный анализ имеет также значительную методическую ценность. Он показывает, как изначально сложная и неинтегрируемая система дифференциальных уравнений химической кинетики может быть последовательно упрощена до простейшего уравнения, из которого очевидным образом следуют основные свойства анализируемого явления, найденные ранее численно. Подобный анализ может быть распространен на фотохимию тропосферы и стратосферы для определения фундаментальных взаимосвязей и физико-химических механизмов. Кроме того, аналитический подход, развитый в первой главе, позволил довольно элегантно исследовать механизм генерации реакционно-диффузионных волн, а также определить основные индикаторы двухсуточных осцилляций, необходимые для последующей регистрации этих осцилляций в экспериментальных данных.

Во второй главе решены фактически три связанных задачи. Во-первых, исследована природа зарегистрированного (в том числе, автором диссертации) сложного спектра поглощения озона в результате УФ облучения твердого молекулярного кислорода. Показано,

что структура спектра, по-видимому, связана с образованием димеров озона или его комплексов с молекулярным кислородом, а не с комплексами неизвестного количества атомарного кислорода, который не вступал в реакцию образования озона. Данный результат доказывает обоснованность применения «озон – метода» для калибровки лабораторных источников облучения (конкретно, для источника, используемого в диссертации), а также, вообще говоря, может быть использован для понимания механизмов формирования озона на поверхности различных космических тел и поиска планет, способных к зарождению жизни.

Во-вторых, используя результаты первой задачи, впервые была предпринята попытка измерить поток фотопродуктов из водяного льда в процессе его облучения Лайман-альфа излучением (121.6 нм) в условиях, отвечающих реальной мезопаузе. Результаты измерений показали, что этот поток незначителен и не может быть причиной наблюдаемого в ранних ракетных экспериментах истощения атомарного кислорода в присутствии мезосферных облаков. Таким образом, был решен вопрос о важности фотодесорбции из облачных частиц для газофазной фотохимии мезопаузы, поставленный в ряде исследований, предшествующих работе автора диссертации.

В-третьих, во второй главе впервые сформулирована задача о том, какие вещества могут рождаться и накапливаться внутри частиц мезосферных облаков в результате их облучения солнечным УФ излучением, в том числе, с учетом возможных примесей водяного льда. Естественно было предположить, что это – прежде всего перекись водорода, поскольку существуют экспериментальные данные, свидетельствующие о значительном увеличении содержания H_2O_2 в области мезопаузы в условиях существования облаков. Автором были выполнены пионерские измерения фотопродукции этого вещества внутри чистого водяного льда и льда, допированного кислородом, в широком диапазоне температур 20-140К. Обнаружено, что в случае чистого льда перекись образуется при температурах ниже 60К, т.е. вне диапазона (120-150К) существования облаков в реальной мезопаузе. В то же время, небольшая примесь (10%) молекулярного кислорода значительно увеличивает эффективность образования H_2O_2 в том числе, при температурах, типичных для летней полярной мезопаузы. Выяснено, что образование перекиси во льду $H_2O:O_2$ является реакцией псевдопервого порядка, что необычно и ставит вопрос перед физической химией о возможных механизмах этого процесса. В диссертации этот факт был установлен при различных температурах и интенсивностях облучения, что, в свою очередь, позволило определить квантовый выход H_2O_2 как функцию температуры и сделать вполне обоснованные выводы, что квантовый выход должен быть пропорционален относительной концентрации молекулярного кислорода во льду.

Все это вместе позволило предположить, что если частицы полярных мезосферных облаков содержат совсем немного молекул кислорода (1 к 1000 в отношении к количеству воды), то концентрация H_2O_2 внутри частиц облаков может играть определенную роль в газофазных реакциях на высотах мезопаузы. Необходимо отметить, что полученные в этом разделе результаты могут иметь не только атмосферное, но и астрофизическое приложение.

Третья глава – самая объемная часть диссертации, в том числе по количеству полученных важных результатов. Здесь впервые продемонстрировано, что широко используемый (только в диссертации приведено несколько десятков ссылок) метод получения косвенных данных о важнейших характеристиках химии тропосферы, стратосферы и МНТ, основанный на использовании условий фотохимического равновесия некоторых компонент с малыми временами жизни, во многих случаях применяется некорректно, поскольку не учитывается локальная эволюция равновесных значений этих компонент: Куликовым М.Ю. разработана и реализована общая стратегия, как нужно поступать, чтобы избежать больших неопределенностей восстанавливаемых характеристик: проведение 3-мерного численного анализа условий равновесия интересующей нас малой газовой примеси, определение областей равновесия, построение аналитического критерия равновесия, проверка его применимости путем сопоставления с найденными границами равновесия. Высокая эффективность такого подхода продемонстрирована при анализе корректности приближения химического равновесия ночного озона на высотах МНТ, широко используемого для восстановления распределений ночных концентраций O и N по данным различных измерений в диапазоне высот 80-100 км. Детальный численный анализ показал, что это условие выполняется выше некоторой границы, которая сложным образом зависит от координат и времени и почти всегда лежит заметно выше 80 км, что ставит под сомнение заметную часть результатов предшествующих исследований. В частности, было показано, что вблизи 80 км концентрация озона может на несколько порядков отличаться от своего равновесного значения. Далее, был впервые построен критерий равновесия ночного озона на высотах МНТ, который был применен к данным спутниковых измерений SABER/TIMED за несколько лет. Это позволило впервые «увидеть» реальную морфологию границы равновесия ночного озона, кроме того, позволило зарегистрировать в ней проявление необычно мощного стратосферного потепления в начале 2004 г, когда стратопауза поднималась до высоты примерно 80 км и находилась там достаточно продолжительное время. Что характерно, реальное положение границы равновесия в целом вполне неплохо соответствует результатам численного моделирования. Кроме того, были впервые определены возможные ошибки восстановления ночных O и N ниже границы равновесия озона. Оказалось, что ошибка

Н является несущественной, а для среднесезонных распределений О возникает значительная (до 1 порядка величины) недооценка этой важнейшей химической составляющей МНТ. Данный факт, а также сам критерий равновесия и разработанные в рамках 1-ой главы индикаторы двухсуточных осцилляции были далее успешно применены для анализа данных SABER/TIMED, что позволило впервые зарегистрировать этот феномен в данных измерений. Что особенно важно, факт существования этих осцилляций в некой локальной точке означает сравнительно слабую турбулентность в этой точке (с коэффициентом вертикальной диффузии менее примерно $10 \text{ м}^2/\text{с}$). Таким образом, появился независимый критерий оценки величины этого коэффициента, что позволяет тестировать результаты различных расчетов этого важнейшего, но определяемого с большой погрешностью, параметра динамики МНТ.

Кроме того, в диссертации был рассмотрен и обоснован процесс релаксации возбужденных состояний ОН за счет столкновений с атомарным кислородом, который изначально был предложен в качестве механизма возбуждения молекулярного кислорода, но представляет собой, в том числе неизвестный ранее источник возбужденного атомарного кислорода $\text{O}(^1\text{D})$. Принимая во внимание этот процесс и спутниковые данные SABER/TIMED, были впервые определены возможные распределения ночной концентрации $\text{O}(^1\text{D})$ на высотах МНТ, которая ранее полагалась близкой к 0 из-за отсутствия источника и крайне малого времени жизни $\text{O}(^1\text{D})$. Обнаружено, что ночные концентрации $\text{O}(^1\text{D})$ могут быть сравнимы с дневными значениями концентрации этой компоненты, и, следовательно, приводить к соответствующим влияниям на химический состав МНТ. Есть большие основания полагать, что эти результаты стимулируют последующие экспериментальные и теоретические исследования, в том числе, с привлечением ракетной техники.

В завершении этой главы была решена еще одна методически важная задача. Был предложен и успешно апробирован (на данных спутниковой кампании MLS/Aura) метод статистической валидации одновременных значений нескольких химически активных примесей при условии их фотохимического равновесия. Обнаружено, что в данных HO_2 на высотах 50-70 км есть значительные систематические ошибки, что подтверждено реанализом исходных экспериментальных данных и численным моделированием. На мой взгляд, разработанный метод имеет существенный спектр возможных применений при анализе баз данных на стратосферных и тропосферных высотах.

По диссертации есть ряд замечаний.

1. Стиль изложения материала зачастую излишне лаконичный, что несколько затрудняет понимание. Вместе с тем, между введением и отдельными главами есть повторы.

2. Влияние высыпаний энергичных электронов и протонов, которые, как известно, могут существенно возмущать $\text{NO}_x\text{-O}_x$ фотохимическую систему на высотах МНТ, было кратко обсуждено только при анализе результатов поиска двухсуточных осцилляций. Представляется разумным обсудить возможные эффекты этих высыпаний при анализе других результатов данной диссертации. В частности, в разделе 3.10 представлены результаты обработки данных MLS/Aura на высотах мезосферы, в том числе в январе 2005. Известно, что в это время было зафиксировано мощное солнечное протонное событие, которое привело к существенному накоплению NO_x и NO_y и последующему разрушению озона на этих высотах (Jackman et al., *Atmos.Chem. Phys.*, 2011; <https://doi.org/10.5194/acp-11-6153-2011>).

3. В главе 3, при выводе критерия равновесия ночного озона отбрасывание вторых слагаемых системы (3.28), на мой взгляд, недостаточно обосновано. Неясно, какова возможная ошибка в определении границы равновесия, вносимая этим допущением.

4. В качестве пожелания. Обнаруженную реакцию границы равновесия ночного озона в области мезопаузы на мощные стратосферные потепления было бы желательно исследовать по всему ансамблю данных SABER/TIMED - с 2002 по настоящее время.

В целом, несмотря на сделанные замечания, я высоко оцениваю уровень проведенных научных исследований. Результаты диссертации вносят значительный вклад в понимание ряда уникальных особенностей физико-химических процессов на высотах мезопаузы и, что особенно ценно, в развитие методов непрямого мониторинга наиболее важных, но плохо измеряемых характеристик не только МНТ, но и всей атмосферы. Материалы диссертации опубликованы (значительная часть - в последние 5 лет) в ведущих научных журналах, включенных в международные и российские научные базы цитирования (Web of Science, Scopus и РИНЦ и др.), хорошо известны специалистам, с большим интересом обсуждались на международных и всероссийских конференциях, что подтверждает высокое качество проделанной работы, новизну и достоверность полученных результатов. Автореферат полностью отражает содержание и структуру диссертации и дает возможность сделать заключение о ее высоком научном уровне.

Диссертационная работа Куликова Михаила Юрьевича «Исследование физико-химических процессов на высотах мезосферы – нижней термосферы» отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к диссертационным работам на соискание учёной степени доктора физико-математических наук. Автор диссертации, Куликов Михаил Юрьевич, безусловно заслуживает присуждения ученой

степени доктора физико-математических наук по специальности 25.00.29 – физика атмосферы и гидросферы.

Официальный оппонент:

Заведующий отделом исследований состава атмосферы
ИФА им. А.М. Обухова РАН, член-корреспондент РАН,
профессор, д.ф-м.н. по специальности 25.00.10 – геофизика

Еланский Н.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики атмосферы им.
А.М. Обухова Российской академии наук (ИФА РАН),

119017, г. Москва, Пыжевский пер., д. 3

Тел.: 495 951 5565 ; E-mail: n.f.elansky@mail.ru

Выражаю свое согласие на обработку моих персональных данных, связанных с защитой
диссертации.

Подпись заведующего отделом исследования состава атмосферы, член-корреспондента РАН,
доктора физико-математических наук Еланского Николая Филипповича заверяю:

Ученый секретарь ИФА РАН
к.г.н .



Л.Д. Краснокутская