Нелинейные фотохимические осцилляции и волны в атмосфере Земли

Куликов М.Ю., Фейгин А.М.

Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород



Нетривиальные нелинейно-динамические свойства атмосферных фотохимических систем:

мультистабильность, автоколебания, нелинейный отклик на внешние периодические воздействия (возникновение широкого спектра субгармонических и хаотических колебаний)

Такие эффекты обнаружены:

в химии приземного загрязненного воздуха, эволюции антарктической озонной дыры, фотохимии области мезопаузы (80-90 км)

Приземный озон

ВОЗ включила в список пяти основных загрязняющих веществ, содержание которых необходимо контролировать при определении качества воздуха (WHO, 2006). В России озон относится к веществам первого (наивысшего) класса опасности (ГН, 2003). ПДК: 160 мкг/м³ или 80 ppb (молекул на миллиард молекул воздуха). Вклад повышенных концентраций приземного озона в дополнительную глобальную смертность оценивается в 375 тысяч смертей в год, прежде всего, за счет смертности от сердечно сосудистых и респираторных заболеваний.

Дневные максимумы средних концентраций озона за 1 час, измеренные Мосэкомониторингом летом 2010 в сравнение с различными модельными данными 500 100

Konovalov et al., ACP, 2011

Озон образуется в результате реакции:

$$O+O_2+M \rightarrow O_3+M$$

Производство приземного озона в дневное время:

В равновесии
$$P_{O_3} = 0$$

 $NO_2 + hv(+O_2) \rightarrow NO + O_3$

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \label{eq:NO}$$

Однако, есть еще один канал NO -> NO₂

 $\rm HO_2 + \rm NO \rightarrow \rm OH + \rm NO_2$

HO₂ образуется в результате окисления СО или углеводородов (VOC):

$$CO + OH \xrightarrow{[O_2]} HO_2 + CO_2 -$$

$$\rightarrow P_{O_3} \sim OH$$

Равновесные кривые озона в зависимости от скорости эмиссии NOx при разных эмиссиях VOC (Svoc), Konovalov et al., 2002

Реакции, лимитирующие концентрацию ОН+НО₂

При низком NOx = NO + NO₂ HO₂ + HO₂ \rightarrow H₂O₂ + O₂ $P_{O_3} \sim NO \sim NO_x$

При высоком NOx = NO + NO₂ OH + NO₂ \rightarrow HNO₃ $P_{O_3} \sim NO_2^{-1} \sim NO_x^{-1}$



Временная эволюция приземного озона с близкими начальными условиями в случае

мультистабильности



Acid Deposition Model) Моделирование качества воздуха на региональных масштабах Stockwell, et al, 1990 57 переменных (NO₂, NO, HONO, NO₃, N₂O₅, HNO₄, HNO₃, O₃, H₂O₂, SO₂, SULF, CO, ETH, HC3, HC5, HC8, OL2, OLT, OLI, ISO, TOL, CSL, XYL, HCHO, ALD, KET, GLY, MGLY, DCB, PAN, TPAN, ONIT, OP1, OP2, PAA, ORA1, ORA2, MO2, ETHP, HC3P, HC5P, HC8P, OL2P, OLTP, OLIP, TOLP, XYLP, ACO₃, KETP, TCO₃, OLN, XNO₂, XO₂, HO2, O1D, O3P, OH), 157 химических реакций

Временная эволюция приземного озона в случае предельного цикла



Химия полярной нижней стратосферы

Антарктическая озонная дыра

EP/TOMS Total Ozone for Oct 15, 2001



 $CI+O_3 \rightarrow CIO+O_2$ CIO+O→CI+O₂

 $0+0_3 \rightarrow 20_2$

 $S_{O_2} \sim (ClO)^2$

 $CI+CH_{A} \rightarrow HCI+CH_{3}$ $CIO+NO_2+M\rightarrow CINO_3+M$ CIO+HO₂→HOCI+O₂ В чисто газофазной химии

почти весь хлор находится в резервуарах: HCl, CINO_{3 M} HOCl

С начала весны запускается фотодиссоциация $Cl_2 + hv \rightarrow Cl + Cl$



В зимней полярной нижней стратосфере при температуре <195К возникают полярные стратосферные облака

Именно поэтому интенсивное разрушение озона над Антарктидой начинается в конце августа и заканчивается спустя примерно 2 месяца

 $CINO_3 + HCI(c) \rightarrow CI_2 + HNO_3(c)$ $CINO_3 + H_2O(c) \rightarrow HOCI + HNO_3(c)$ HOCI+HCI(c) \rightarrow Cl₂+H₂O(c) $N_2O_5 + H_2O(c) \rightarrow 2HNO_3(c)$

> Динамика озона на 17-18 км по модели и данным измерений из Anderson et al, JGR, 1989 и Komhyr et al., JGR, 1989

(°

Feigin et al., JGR, 1996 и Konovalov et al., JGR, 1999

Г		Реакции		Реакции		Реакции	
(31) R2) R3) R4) R5) R6) R7) R8) R9) t10) t12) t13) t14) t15) t16) t17)	$\label{eq:constraint} \begin{array}{c} \hline ClNO_3+HCI(c) \rightarrow Cl_2+HNO_3(c)\\ ClNO_3+H_2O(c) \rightarrow HOCI+HNO_3(c)\\ HOCI+HCI(c) \rightarrow Cl_2+H_2O(c)\\ N_2O_3+H_2O(c) \rightarrow 2HNO_3(c)\\ \hline O+O_2+M \rightarrow O_3+M\\ O+O_3-2O_2\\ O('D)+M \rightarrow O+M\\ O_2+hv \rightarrow 2O\\ O_3+hv \rightarrow O_2+O('D)\\ O_3+hv \rightarrow O_2+O('D)\\ O_3+hv \rightarrow O_2+O('D)\\ O_3+hv \rightarrow O_2+O\\ H_2O+O('D) \rightarrow 2OH\\ H_2O+O('D) \rightarrow 2OH\\ H_2O+O)OH+O_2\\ HO_2+O \rightarrow OH+O_2\\ HO_2+O_3\rightarrow HO_2+O_2\\ OH+O_3\rightarrow HO_2+O_2\\ \end{array}$	(R18) (R19) (R20) (R21) (R22) (R23) (R24) (R25) (R26) (R27) (R28) (R29) (R30) (R31) (R32) (R33) (R34) (R35)	$\begin{array}{c} HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2 \\ H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2 \\ OH + HO_2 \rightarrow H_2 O + O_2 \\ OH + OH \rightarrow H_2 O + O_2 \\ OH + OH \rightarrow H_2 O + O_2 \\ HO_2 + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \\ HO_3 \rightarrow HO_2 + O_3 \\ HO_2 + OH + M \rightarrow HHO_3 + M \\ HO_2 + O_3 \rightarrow HO_3 + O_2 \\ HO_3 + HO_3 + M \rightarrow HO_3 + M \\ HHO_3 + OH \rightarrow HO_3 + H_2 \\ HO_2 + O_1 \rightarrow H_2 + O_2 \\ HO_2 + HO_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \\ HO_3 + HO_3 \rightarrow HO_2 + O_2 \\ HO_3 + HO_3 \rightarrow HO_3 + HO_3 + O_3 \\ HO_3 + HO_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + O_2 \\ HO_3 + HO_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + O_2 \\ HO_3 + HV \rightarrow HO_3 + HO_2 \\ HO_3 + HV \rightarrow HO_3 + O_2 \\ HO_3 + HV \rightarrow HO_3 + HO_2 \\ HO_3 + HV \rightarrow HO_3 + HO_3 + HO_3 + HO_3 \\ HO_3 + HV \rightarrow HO_3 + HO_3$	(R36) (R37) (R38) (R40 (R41) (R42) (R43) (R44) (R44) (R45) (R46) (R47) (R48)	$\begin{array}{c} \text{CIO+O}{\rightarrow}\text{CI+O}_2\\ \text{CIO+NO}{\rightarrow}\text{CI+NO}_2\\ \text{CI+HO}_2{\rightarrow}\text{HCI+NO}_2\\ \text{CI+HO}_2{\rightarrow}\text{HCI+H}\\ \text{HCI+OH}{\rightarrow}\text{H}_2{\rightarrow}\text{HCI+H}\\ \text{HCI+OH}{\rightarrow}\text{H}_2{\rightarrow}\text{HCI+H}\\ \text{CIO+NO}_2{+}M{\rightarrow}\\ \text{CIOOCI+M}{\rightarrow}\\ \text{CIOOCI+M}{\rightarrow}\\ \text{CIOOCI+M}_2{\rightarrow}\text{HCI+CH}_3\\ \text{CIO+HO}_2{\rightarrow}\text{HCI+CH}_3\\ \text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CI+O}_2\\ \text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}\text{CIOOCI+h}_{N{\rightarrow}}{\rightarrow}CIOO$	Проведено исследование нелинейно- динамических свойств химии полярной нижней стратосферы в условиях формирования Антарктической озонной дыры. автоколебания
(01, 40 ⁴² cm ³	10 10 0.1	ЛЬТИСТАБИЛН	T=192 t=73 - stable - stable - stable - stable	PCTL K a focus focus focus focus M camoy tjento	exal	 -equilibrium Предельный цип 10 " (0₃) (ст НИЗМ — ряющаяся реакций 	$(I) = \begin{bmatrix} 10 & 10 & 10 & 10 \\ 0 & 10 & 10 & 0 \\ 0 & 10 & 0 & 0 \\ 0 & 10 & 0 & 0 \\ 0 & 10 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & $
				deno na peakum			$CINO_3+2NO_7+HCI+2O_3+hv\rightarrow 2CINO_3+HNO_3+2O_7$

Мезопауза: 80-105 км

Зарегистрирован ряд уникальных явлений и процессов, которые представляют как фундаментальный, так и практический интерес. В частности, на этих высотах температура воздуха может опускаться до самых низких в земных условиях значений (летом вплоть до 100К), что делает эту область особо чувствительной К наблюдаемым климатическим изменениям и антропогенному воздействию на состав атмосферы. В свою очередь, температура зимней мезопаузы существенно (на многие десятки градусов) выше, поэтому только на этих высотах между летним и зимним полушариями существует сильный градиент температуры.

Мезопауза труднодоступна для «прямых» измерений и остается наименее изученной областью атмосферы.



Полярные мезосферные облака



Нижегородская обл. 13 июля 2024 локальное время 01:30

Airglows: Свечения возбужденных ОН, О и О₂

Летнее полярное мезосферное эхо: аномальное усиление обратного рассеяния (отражения) радиоволн (нескольких МГц до 1 ГГц) от слоя 80-90 км

Основные свойства:

•Формируются на высотах летней мезопаузы (80-90 км) в диапазоне широт 40-70° обоих полушарий при температурах воздуха ниже 150К.

•Типичный радиус частиц ПМО варьируется в диапазоне 20-100 нм (средний 50-60 нм), концентрация - (20-1000) частиц в см³

•Частицы ПМО преимущественно состоят изо льда и образуются в результате конденсации водяного пара [Hervig2001]





(5) О+НО₂→О₂+ОН (10) О+О₃→2О₂ (15) ОН+ОН→О+Н₂О (20) Н₂О+О(¹D)→2ОН Параметры, определяющие их суточную эволюцию: константы реакций, температура и концентрация воздуха (М), концентрация паров воды Нелинейный отклик фотохимии мезопаузы (80-90 км) на суточные вариации освещенности

0-мерная модель: Широкий спектр периодических

и хаотических осцилляций

Sonnemann and Fichtelmann, Acta Ceod. Geophys., 1987; Fichtelmann and Sonnemann, Ann. Geophys., 1992; Sonnemann and Fichtelmann, JGR, 1997; Feigin et al., JGR, 1998; Scott et al., Chem. Engin. Sci., 2000; Konovalov and Feigin, Nonlinear Proc. Geophys., 2000;

Профили концентрации H. рассчитанные B последовательные моменты времени, соответствующие концу ночи и разделенные интервалом в 24 часа. Участки бифуркационной диаграммы, где есть только одно значение концентрации Н на каждой высоте, соответствуют тривиальному поведению. Следовательно, два, три, четыре и другие значения концентрации Н на фиксированной высоте указывают на колебания с периодами в 2, 3, 4 дня и т. д. или хаотические колебания.





Влияние процессов атмосферного переноса приводит упрощению или

усложнению нелинейного отклика

Вертикальная и горизонтальная турбулентная диффузия; зональный, меридиональный и вертикальный ветер, приливы, квазидвухсуточная атмосферная волна, внутренние гравитационные волны

Sonnemann et al., JGR, 1999; Sonnemann and Feigin, Phys. Rev., 1999; Sonnemann, JSTP, 2001; Куликов, ИзВУЗР, 2004; Куликов и Фейгин, ИзРАНСФ, 2004; Kulikov and Feigin, ASR, 2005; Sonnemann and Grygalashvyly, NPG, 2005; Куликов и Гаштури, ИзВУЗР, 2006; Kulikov, JGR, 2007

Бифуркационные диаграммы, демонстрирующие режимы поведения мезосферной фотохимии в зависимости от высоты



Горизонтальная турбулентная диффузия приводит к возникновению реакционно-диффузионных волн в виде распространяющихся фазовых фронтов 2-суточных осцилляций со скоростью, пропорциональной коэффициенту диффузии. При реальных коэффициентах вертикальной турбулентной диффузии могут выживать, повидимому, только фотохимические осцилляции с периодом 2 суток.



Куликов и Фейгин, ИзРАНСФ, 2004; Kulikov and Feigin, ASR, 2005

Свойства двухсуточных фотохимических осцилляций и реакционно-

диффузионных волн в области мезопаузы

Химический механизм Konovalov and Feigin, NPG 2000



Нелинейнодинамический механизм Konovalov and Feigin, NPG 2000

Отклик порождается нетривиальной структурой фазового пространства системы в ночное время, когда в нем одновременно присутствуют две разные области с низкой и высокой скоростью изменения переменных. Если на закате система оказывается в области фазового пространства с низкой скоростью движений, то этой ночью она эволюционирует в режиме «высокого Н», и наоборот.



«Чистые» осцилляции с периодом 2 суток (очищенные от суточных осцилляций) наиболее заметны в эволюции всех компонент МФХС (но особенно выражены в H, O₃, OH и HO₂) с характерными амплитудами существенно большими, чем амплитуды возмущения этих МП за счет воздействия квазидвухсуточной атмосферной волны.







Пространственно-временная эволюция концентрации Н с периодом двое суток



Зональное распределение фазы Фаза внешнего воздействия двухсуточных осцилляций $\varphi_0(x) = \frac{2\pi x}{L}, x \in [0, L]$ $\varphi_{ph}(x) = \frac{\pi x}{L} + \delta \varphi(x)$

L - длина зональной окружности

Зональная координата

Наличие резких перепадов в распределении концентраций МП делает необходимым учет горизонтальной турбулентной диффузии, которая приводит к «сглаживанию» концентрационных перепадов. Баланс фотохимических и диффузионных процессов показывает, что соответствующий масштаб горизонтальный неоднородности фазы осцилляций и концентраций МП при типичных (для высот 80-90 км) величинах коэффициента горизонтальной диффузии D_{rr}~ (10⁵-3·10⁶) м²/с должен составлять $L_r \sim (100-500)$ км.

Включение горизонтальной турбулентной диффузии приводит к возникновению реакционно-диффузионных волн (РДВ) в виде распространяющихся с постоянной скоростью фазовых фронтов 2-суточных осцилляций.

Свойства РДВ:

1. Вызваны зональной неоднородностью фазы суточных вариаций освещенности

2. Направление распространения – на восток (против вращения Солнца) 3. Скорость распространения $V \propto \frac{D_{XX}}{V}$

Механизм возникновения мезосферных РДВ должен быть принципиально иным, чем в классических системах (например, с мульстабильностью), где скорость распространения РДВ обычно Куликов и Фейгин, ИзРАНСФ, 2004; пропорциональна \sqrt{D}



Kulikov and Feigin, ASR, 2005

Решаемые задачи:

- 1. Аналитическое исследование механизма генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы.
- 2. Аналитическое исследование механизма генерации реакционнодиффузионных волн, инициируемых этими осцилляциями.
- 3. Отыскание основных индикаторов двухсуточных фотохимических осцилляций, необходимых для последующей регистрации этого феномена в данных ракетного и спутникового зондирования.
- 4. Экспериментальная регистрация двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы

Исходная модель:

5 переменных О,Н,ОН, НО2 и О3, k_i - константы реакций, М - концентрация воздуха

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= k_4 \cdot O \cdot OH + k_7 \cdot H_2 O - H \cdot \left(\left(k_2 + k_{14} + k_{18} \right) \cdot HO_2 + k_6 \cdot M \cdot O_2 + k_{12} \cdot O_3 + k_{17} \cdot M \cdot OH \right) \\ \frac{dO}{dt} &= k_{15} \cdot OH^2 + k_{18} \cdot H \cdot HO_2 + k_{16} \cdot O_3 + 2k_8 \cdot O_2 - O \cdot \left(\left(k_1 \cdot M + k_4 \right) \cdot OH + k_5 \cdot HO_2 + k_9 \cdot M \cdot O_2 + k_{10} \cdot O_3 + 2k_{11} \cdot O \cdot M \right) \\ \frac{dO_3}{dt} &= k_9 \cdot M \cdot O_2 \cdot O - O_3 \cdot \left(k_{10} \cdot O + k_{12} \cdot H + k_{13} \cdot OH + k_{16} \right) \\ \frac{dOH}{dt} &= k_5 \cdot O \cdot HO_2 + k_{12} \cdot O_3 \cdot H + 2k_{14} \cdot H \cdot HO_2 + k_7 \cdot H_2 O - OH \left(\left(k_1 \cdot M + k_4 \right) O + k_3 \cdot HO_2 + k_{13} \cdot O_3 + k_{17} \cdot M \cdot H + 2k_{15} \cdot OH \right) \\ \frac{dHO_2}{dt} &= k_1 \cdot M \cdot O \cdot OH + k_6 \cdot H \cdot M \cdot O_2 + k_{13} \cdot O_3 \cdot OH - HO_2 \left(\left(k_2 + k_{14} + k_{18} \right) \cdot H + k_3 \cdot OH + k_5 \cdot O \right) \end{aligned}$$

Базовая динамическая модель (БДМ) мезосферной фотохимии (Feigin et al., JGR, 1998)



Общая концепция построения БДМ

-математически корректно упрощенных моделей

(Feigin and Konovalov, J. Geophys. Res., 1996)

Разделение переменных ФХС



Выделение медленных семейств быстрых переменных

Сложности применения данной системы в исходном виде для аналитического исследования механизма генерации двухсуточных осцилляций:

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



1. Внешнее периодическое воздействие является сильным, так что за одни сутки величины переменных МФХС могут варьироваться в диапазоне нескольких порядков. Другими словами, временная эволюция этих переменных существенно промодулированна периодом 1 сутки

 Внешнее периодическое воздействие существенно негармоническое (меандр), что приводит к генерации широкого спектра высших гармоник с периодами 1/2, 1/4 и т.д. суток, чьи амплитуды сравнительно медленно спадают в зависимости от их номера.
 Дробно - степенная нелинейность во втором уравнении системы существенно

затрудняет проведение гармонического разложения

Стратегия анализа:

1. Проведен численный анализ отдельных членов уравнений данной системы с целью выделения наиболее важных, которые определяют нелинейный отклик на внешнее периодическое воздействие. Такое упрощение приводит как к количественным, так и к качественным изменениям: меняются границы области нелинейного отклика, типы бифуркаций и их последовательность. Однако, для последующего анализа нам было важно, что «урезанная» система по-прежнему демонстрирует осцилляции с периодом двое суток.

2. На втором этапе мы провели разложение полученной системы уравнений вблизи порога удвоения периода. Возбуждение двухсуточного режима вблизи порога происходит "мягко", решение слабо отличается от односуточных осцилляций. Это означает, что в окрестности этого порога решение можно представить в виде суммы основного решения с периодом 1 сутки и малой добавки, отвечающей новому периоду, уравнения для которой можно найти путем линеаризации упрощенной системы уравнений.



1. Аналитическое исследование механизмов генерации двухсуточных фотохимических осцилляций в области мезопаузы

система двух нелинейных уравнений первого порядка по времени с синусоидальным внешним воздействием, содержащей минимально необходимое количество членов для возникновения двухсуточных осцилляций

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

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



1 этан. Упрощение базовой динамической модели

1.1. Заменим функцию s(t) на сумму двух гармоник, отвечающих нулевой и основной частоте внешнего воздействия, чтобы в спектре осцилляций переменных МФХС существенно сократить амплитуды высших гармоник внешнего периодического воздействия (с периодами 1/2, 1/4 и т.д. суток).

96 1

в первом уравнении

 $-\alpha H$

1 этап. Упрощение базовой динамической модели

1.2. Отбросим слагаемое, отвечающее за линейную периодическую диссипацию переменной x₁ (концентрация атомарного кислорода)





1 этан. Упрощение базовой динамической модели

На высоте 90 км период порядка 40 суток

1.4. Исследуем важность одновременного учета обоих типов нелинейности в уравнении для переменной x₂



1 этап. Упрощение базовой динамической модели

1.5. Перейдем к безразмерным переменным в полученной системе

 $\begin{cases} \frac{dO}{dt} = -\alpha H \frac{\delta}{2} + \frac{\delta}{2} \sin \frac{2\pi t}{T} \\ \frac{dH}{dt} = -\sigma \frac{H^2}{O} + \frac{\gamma}{2} \end{cases}$ $\begin{cases} \frac{d\mathbf{x}}{d\tau} = \alpha_0 \left(1 + \sin(2\pi\tau) - \mathbf{y} \right) \\ \frac{d\mathbf{y}}{d\tau} = \beta_0 \left(1 - \frac{\mathbf{y}^2}{\mathbf{x}} \right) \end{cases}$ Замена переменных



$$\alpha_0 = \frac{2\pi \cdot \gamma \cdot \alpha^2}{\sigma \cdot \delta \cdot \omega_0}, \beta_0 = \frac{2\pi \cdot \gamma \cdot \alpha}{\delta \cdot \omega_0}$$



2 этан. Разложение вблизи порога удвоения периода

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



1. Представим решение в виде: $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2$ $|\mathbf{x}_1|, |\mathbf{y}_1| >> |\mathbf{x}_2|, |\mathbf{y}_2|$ $\mathbf{y} = \mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2$ $|\mathbf{x}_1|, |\mathbf{y}_1| >> |\mathbf{x}_2|, |\mathbf{y}_2|$ $(\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1)$ – решение системы до бифуркации $\beta > \beta_{\delta u \phi}$ (\mathbf{x}, \mathbf{y}) – решение системы после бифуркации $\beta < \beta_{\delta u \phi}$

 Разложим систему в ряд до первого порядка по малым параметрам X₂ / X₁, Y₂ / Y₁

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

2 этан. Разложение вблизи порога удвоения периода

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



2 этап. Разложение вблизи порога удвоения периода

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

(х₁, у₁) – решение системы до бифуркации, периодично с периодом внешнего воздействия $\frac{y_1^2}{x_1^2} = \left(\frac{y_1^2}{x_1^2}\right) + \left(\frac{y_1^2}{x_1^2}\right) \sin(2\pi\tau + \varphi) + \sum \dots$ $\frac{y_1}{x_1} = \left(\frac{y_1}{x_1}\right)_1 + \left(\frac{y_1}{x_1}\right)_2 \sin\left(2\pi\tau + \varphi\right) + \sum \dots$

 $\left(\frac{y_1^2}{x_1^2}\right)_0, \left(\frac{y_1^2}{x_1^2}\right)_1, \left(\frac{y_1}{x_1}\right)_0, \left(\frac{y_1}{x_1}\right)_1$ - константы, определяемые исленным образом

Уравнение линейного осциллятора с параметрическим воздействием и периодической диссипацией

Квадрат собственной частоты

периодическая диссипация

$$\frac{d^{2}x_{2}}{d\tau^{2}} + 2\beta_{0}\left(\left(\frac{y_{1}}{x_{1}}\right)_{0} + \left(\frac{y_{1}}{x_{1}}\right)_{1}\sin\left(2\pi\tau + \varphi\right)\right)\frac{dx_{2}}{d\tau} + \alpha_{0}\beta_{0}\left(\left(\frac{y_{1}^{2}}{x_{1}^{2}}\right)_{0} + \left(\frac{y_{1}^{2}}{x_{1}^{2}}\right)_{1}\sin\left(2\pi\tau + \varphi\right)\right)x_{2} = 0$$

2 этан. Разложение вблизи порога удвоения периода Частный случая уравнения Матье

$$\frac{d^2 x_2}{d\tau^2} + a \cdot \sin(\omega \tau + \varphi) x_2 = 0 \qquad a \propto \left(\frac{O^2}{H^2}\right)_1^{\text{Амплитуда}} \qquad \text{гармонических} \\ \overset{\text{осцилляций функции O^2/H^2 c}}{\operatorname{частотой внешнего воздействия } \omega}$$

Двухсуточные осцилляции есть результат неустойчивости вынужденных фотохимических осцилляций с периодом 1 сутки! Его решение

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

Условие для возникновения инкремента колебаний на половинной частоте $a > \frac{\omega^2}{2}$

Фаза осцилляций с удвоенным периодом линейно связана с фазой внешнего воздействия $\overline{\varphi} = \varphi / 2 + const$

 $\varphi \rightarrow \varphi + 2\pi \quad \overline{\varphi}_{1,2} = \overline{\varphi/2} + 0, \pi$

 O^2/H^2



Основные условия для возникновения нелинейного отклика на внешнее периодическое воздействие в фотохимии других областей атмосферы

1. Для возникновения неустойчивости внешнее воздействие должно быть сильным, при этом оптимальный период воздействия должен быть порядка времени эволюции системы.

2. Наличие каталитического цикла разрушения некой химической компоненты *x*, приводящего к возникновению в уравнении баланса для этой компоненты линейного слагаемого, независящего от концентрации *x*, не является необходимым условием.

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\tau} = \alpha_0 \left(1 + \sin(2\pi\tau) - \mathbf{y} \right)$$
$$\frac{d\mathbf{y}}{d\tau} = \beta_0 \left(1 - \frac{\mathbf{y}^2}{\mathbf{x}} \right)$$

3 этап. Построение системы двух максимально простых дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью, стабилизирующей экспоненциальный рост решения уравнения Матье 1. Предсторним решение в риде:

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\tau} = \alpha_0 \left(1 + \sin(2\pi\tau) - \mathbf{y} \right)$$
$$\frac{d\mathbf{y}}{d\tau} = \beta_0 \left(1 - \frac{\mathbf{y}^2}{\mathbf{x}} \right)$$

1. Представим решение в виде: $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2$ $\mathbf{y} = \mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2$ $\mathbf{x}_1 + \mathbf{y}_2$ $\mathbf{x}_2 + \mathbf{y}_2$ $\mathbf{x$

Разложим нелинейность в ряд до второго и третьего порядков малости

 $b = \gamma^2 \cdot \alpha^3 / (\sigma \cdot \delta^2 \cdot \omega_0^2) \cdot (y_1^2 / x_1^2)_0 > 0$

 $\frac{y^{2}}{x} = \frac{(y_{1} + y_{2})^{2}(x_{1} - x_{2})(x_{1}^{2} + x_{2}^{2})}{x_{1}^{4} - x_{2}^{4}} : \qquad y_{2}^{2} \quad x_{2}^{2} \quad -x_{2}y_{2} \quad -x_{2}^{3} \quad -x_{2}^{2}y_{2} \\ \begin{cases} \frac{dx_{2}}{d\tau} = -y_{2} \\ \frac{dy_{2}}{d\tau} = a \cdot (\sin(\omega\tau + \varphi) + b) \cdot x_{2} - x_{2}^{2}y_{2} \\ a = \gamma^{2} \cdot \alpha^{3} / (\sigma \cdot \delta^{2} \cdot \omega_{0}^{2}) \cdot (y_{1}^{2} / x_{1}^{2}) > 0 \end{cases}$

3 этап. Построение системы двух максимально простых дифференциальных уравнений со степенной нелинейностью, стабилизирующей экспоненциальный рост решения уравнения Матье



2. Аналитическое исследование механизма генерации реакционно-диффузионных волн

Учтем горизонтальную диффузию и рассмотрим замкнутую цепочку нелинейных осцилляторов с линейной пространственной неоднородностью фазы внешнего воздействия:

l – горизонтальная координата, *D* - коэффициент
 диффузии, *L* – длина окружности, которую образуют
 пространственно разнесенные осцилляторы

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

 $\left|\frac{dx_2}{d\tau} = -y_2 + D\frac{\partial^2 x_2}{\partial l^2}\right|$





Связи при D=0:		замена переменных: Re $A_x = \sqrt{\lambda_2/\lambda_1 \cdot 2/\omega \cdot (Z + \delta A_x)}$
$\operatorname{Re} A_{x} = -2/\omega \cdot \operatorname{Im} A_{y}$	$\lambda_{a} = \frac{a}{a} + \frac{2b}{a} - \frac{\omega}{a}$	$\operatorname{Im} A_x = 2/\omega \cdot (Z - \delta A_x)$
$\operatorname{Im} A_{x} = 2/\omega \cdot \operatorname{Re} A_{y}$	$\omega \omega 2$ $a \omega 2b$	$\longrightarrow \qquad \qquad$
$\int \operatorname{Re} A_{y} / \operatorname{Im} A_{y} = -\sqrt{\lambda_{1}/\lambda_{2}}$	$\lambda_2 = \frac{\alpha}{\omega} + \frac{\alpha}{2} - \frac{2\varepsilon}{\omega}$	$Im A_{y} = -\sqrt{\lambda_{2}/\lambda_{1}} \cdot (Z - \delta A_{y})$
$\left(\operatorname{Re} A_{x} / \operatorname{Im} A_{x} = \sqrt{\lambda_{2} / \lambda_{1}}\right)$		$\left Z\right >> \left \delta A_x\right , \left \delta A_y ight \left rac{\partial Z}{\partial l}\right >> \left rac{\partial \delta A_x}{\partial l} ight , \left rac{\partial \delta A_y}{\partial l} ight $

Исходная система сведена к одному уравнению, описывающему распространение фронта:

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

Скоростью фронта:
$$V = D \frac{\pi}{2L} \frac{4b - \omega^2}{\sqrt{a^2 - (2b - \omega^2/2)^2}}$$

пропорциональна коэффициенту диффузии и градиенту фазы внешнего воздействия

Направление распространения фронта определяется фазовыми соотношениями :

 $\begin{vmatrix} \operatorname{Re} A_{x} / \operatorname{Im} A_{x} = \operatorname{tg}(\varphi_{x} - \frac{\varphi}{2}) = \sqrt{\lambda_{2}/\lambda_{1}} \\ \operatorname{Re} A_{y} / \operatorname{Im} A_{y} = \operatorname{tg}(\varphi_{y} - \frac{\varphi}{2}) = -\sqrt{\lambda_{1}/\lambda_{2}} \end{vmatrix}$

последовательностью проведенного анализа, найдена формула для знака скорости фазового фронта в исходной системе МФХС с учетом горизонтальной турбулентной

Руководствуясь логикой и

диффузии

$$V \sim \operatorname{ctg}(2 \cdot \varphi_O - \varphi_1) + \operatorname{ctg}(2 \cdot \varphi_H - \varphi_1) > 0$$

 φ_{H}, φ_{O} - фазы гармонических колебаний H и O с периодом 2суток

 φ_1 - фаза осцилляций функции H^2 / O^2 с частотой внешнего воздействия

Направление распространения РДВ определяется не только градиентом фазы внешнего воздействия, но и специфическими фазовыми соотношениями и зависит от внутренних параметров мезосферной фотохимии!

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



Сложности регистрации данного феномена: узкая локализация по высоте, труднодоступность измерений малых примесей в области мезопаузы.

Лучший метод - измерения посредством ракет, пока - по данным спутникового зондирования

Наиболее выраженной особенностью этих осцилляций является значительная (на несколько порядков величины) разница между двумя возможными значениями концентрации Н в конце ночи, т.е. этот феномен следует искать в ночное время по профилям Н вблизи начала рассвета.

Если на закате система оказывается в области фазового пространства с низкой скоростью движений, то этой ночью она эволюционирует в режиме «высокого H», и наоборот (Konovalov and Feigin, NPG 2000).





Индикаторы присутствия 2-суточных осцилляций в данных Н и О:

- 2 профиля Н, измеренных в конце ночи примерно в одной и той же географической точке (с горизонтальным отклонением между профилями <100 км), но с интервалом 1 сутки
- В определенной области высот (> 1 км) у 1 профиля H > 5⋅10⁷ см⁻³ (высокий H) у 2 профиля H<< 5⋅10⁷ см⁻³ (низкий H). Профили образуют структуру типа «петли гистерезиса»!
- 3. У профиля с высоким H должны выполняться следующие соотношения: $\tau_{_{HO_x}} \geq 0.8 \cdot T_{_{night}}, \tau_{_O} < 0.3 \cdot T_{_{night}}$

Результаты глобальной расчета трехмерной химико-транспортной модели средней атмосферы, изначально разработанной Leibniz Institute of Atmospheric Physics. Динамическая часть модели (трехмерные поля температуры и ветра) инкорпорированы из Канадской модели средней атмосферы (СМАМ). Основные характеристики модели: 354 уровня (привязанных высотных к давлению) в диапазоне высот 0-135 км, 32 точки по широте и 64 точки по долготе. Химический блок модели включает 19 реагирующих компонент, 49 химических реакций и 14 процессов фотодиссоциации.





4. Экспериментальная регистрация двухсуточных фотохимических осцилляций в области

мезопаузы



Индикаторы присутствия 2-суточных осцилляций в данных Н и О:

- 1. 2 профиля H, измеренных в конце ночи примерно в одной и той же географической точке (с горизонтальным отклонением между профилями < 100 км), но с интервалом 1 сутки
- 2. В определенной области высот (> 1 км) у 1 профиля H > 5⋅10⁷ см⁻³ (высокий H) у 2 профиля H<< 5⋅10⁷ см⁻³ (низкий H). Профили образуют структуру типа «петли гистерезиса»!
- 3. У профиля с высоким H должны выполняться следующие соотношения: $\tau_{\rm HO_{e}} \ge 0.8 \cdot T_{\rm night}, \tau_{\it O} < 0.3 \cdot T_{\rm night}$

Рассмотрена годовая (за 2003 г) база данных SABER/TIMED:

~320 тысяч ансамблей профилей H, O, O₃, T, VER_2mkm, M и O₂

в широких диапазонах высот (80-105 км), широт (82°S,82°N) и локального времени.



В результате обработки данных SABER/TIMED за 2003 г около 200 пар Н профилей, удовлетворяющих указанным индикаторам, локализованных по широте и дням года

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

Первое экспериментальное подтверждение нелинейного отклика фотохимии мезопаузы на суточные вариации солнечной освещенности по данным SABER/TIMED























Результаты усреднения по 59 парам профилей

- Feigin, A. M., and I. B. Konovalov, 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, v. 101, p. 26023-26038, 1996.
- 2. Konovalov I.B., Feigin A.M., Mukhina A.Y., Toward an understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Multiple equilibrium states in the high-latitude lower stratospheric photochemical system, Journal of Geophysical Research, v. 104, p. 8669-8689, 1999.
- 3. 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, v. 103, p. 25447-25460, 1998.
- 4. Konovalov I.B., Feigin A.M., Towards an understanding of the non-linear nature of atmospheric photochemistry: origin of the complicated dynamic behavior of the mesospheric photochemical system, Nonlinear Processes in Geophysics, v. 7, p. 87-104, 2000.
- 5. 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.
- 6. 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.
- 7. Kulikov M.Y., Feigin A.M Reactive-diffusion waves in the mesospheric photochemical system // Advances in Space Research 2005. T. 35 № 11 C.1992–1998.
- 8. 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.
- 9. 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.
- 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. 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.
- 12. 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. https://doi.org/10.1029/2021GL092795.