

МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ. ОБРАБОТКА ДАННЫХ ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

УДК 541.124/128 + 536.75.517.9

Е.П. Гордов, В.С. Карпов, Н.А. Лаврентьев, О.Б. Родимова, А.З. Фазлиев

ПРОГРАММНАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ АТМОСФЕРНОЙ ХИМИИ

Дано описание программной оболочки для проведения качественного анализа кинетических уравнений атмосферной химии. Исходными данными для работы оболочки являются статистические модели атмосферы и перечень элементарных химических реакций. Для выбранной модели атмосферы и набора реакций в интерактивном режиме выводится система кинетических уравнений, качественный анализ которой проводится средствами пакета Mathematica.

Введение

В настоящее время одной из основных задач химической кинетики атмосферных газов является определение поведения концентрации малых примесей в разных слоях атмосферы и, прежде всего, атмосферного озона в стратосфере. Фундаментальные задачи, на решение которых направлены основные усилия исследователей в данной области, – это создание моделей химических процессов при решении климатических задач, уточнение циклов химических реакций, в том числе определяющих обмен с поверхностью (суша или океан), для решения глобальных и региональных метеорологических и экологических задач. Одним из инструментов для решения таких задач является качественный анализ систем кинетических уравнений атмосферной химии, позволяющей описывать все возможные сценарии эволюции газового состава атмосферы.

Программное обеспечение по атмосферной химии для задач глобального изменения климата развивается в NASA – центре атмосферных исследований США, а также в Англии в рамках общеуниверситетской программы по глобальному атмосферному моделированию. Однако подчиненность химического блока динамическому рассмотрению в этих задачах заставляет радикально упрощать кинетические модели атмосферной химии. Большая часть подобных упрощений требует фундаментального обоснования.

Существует также ряд программных продуктов для решения задач химической кинетики, среди которых стоит отметить коммерческие продукты MAPLE, DASAL и CRAMS [1], с помощью которых можно получать системы кинетических уравнений для циклов химических реакций и проводить их качественный анализ. Среди свободно распространяемых программ по разным аспектам химической кинетики в качестве примера можно привести программу Политехнического института Нью-Йорка [2], а также программу ASAD (продукт UGAMP) по атмосферной химии, ориентированную на получение систем кинетических уравнений атмосферной химии на основе подхода, рассматривающего семейства реакций [3].

В нашей работе основой для анализа поведения малых примесей в атмосфере является выбор химических реакций, зависящий от интервала высот. Его можно проводить по элементарным реакциям, входящим в химические циклы превращения рассматриваемых веществ, или по семействам реакций. Нами реализован подход, основанный на выборе элементарных реакций. При этом пренебрегается пространственным переносом веществ и анализируется каждый атмосферный слой с фиксированной температурой (будем считать его пространственно однородной замкнутой системой). Созданию программной оболочки способствовало проведение цикла работ (см. [4] и ссылки в ней) по качественному анализу малоразмерных систем, главным образом, кислородных атмосфер.

Последующие шаги связаны с технической стороной решения задач химической кинетики и поддаются алгоритмизации. К ним, прежде всего, относятся определение законов сохранения, выбор независимых переменных и составление для них системы кинетических уравнений. Для решения этих задач создана та часть программной оболочки, которая работает с базами данных по атмосферным химическим реакциям и с моделями атмосферы.

Вторая часть программной оболочки включает в себя постановку в интерактивном режиме задачи для аналитического или численного решения сформированной системы кинетических уравнений.

Средствами пакета Mathematica пользователь может провести качественный анализ кинетики химических процессов, происходящих в атмосфере, а именно найти устойчивые состояния, построить фазовый портрет для двумерных или трехмерных систем, двумерные или трехмерные проекции для систем большей размерности, исследовать окрестность выбранной стационарной точки.

Гипертекстовая справка является частью программы и содержит пояснения по работе с оболочкой, краткое изложение основ атмосферной химии, качественного анализа и комментариев к базам данных.

В первой части работы обсуждаются использованные в оболочке алгоритмы вывода кинетических уравнений. Во второй части приведено описание структуры данных и программной оболочки. В третьей части на примере простой модели для кислородной атмосферы проиллюстрированы некоторые возможности оболочки. Приведен протокол работы программной оболочки, показан фазовый портрет окрестности стационарной точки, график сепаратрисы при проекции на плоскость концентраций атомарного кислорода и озона, проекции на разные плоскости фазового портрета системы при больших отклонениях от равновесия.

1. Кинетические уравнения атмосферной химии

Предметом атмосферной химии являются химические процессы, протекающие на разных высотах и широтах в атмосфере Земли. Физические закономерности, геологическое строение, климатические условия и антропогенные воздействия на экосистему обуславливают многообразие веществ, принимающих участие в этих процессах, а значит, и множество реакций, в которые они вступают.

Для анализа химических процессов, происходящих в атмосфере, необходимо определение набора реакций, характерного для анализируемых условий.

Задание набора реакций позволяет однозначно построить систему кинетических уравнений и законы сохранения [2, 5]. Для нахождения кинетических уравнений необходимо построить стехиометрические матрицы для реагентов (M^r) и продуктов (M^p) и столбец S , определяющий полный набор участвующих в реакциях веществ:



Размерность стехиометрических матриц есть $n \times m$, где n – число веществ, а m – число реакций, включенных в рассмотрение; k – столбец коэффициентов скоростей реакций. Использование стехиометрических матриц позволяет записать систему кинетических уравнений на концентрации веществ в виде

$$\frac{ds_j}{dt} = \sum_{i=1}^n (m_{ij}^p - m_{ij}^r) k_i \prod_{h=1}^m S_h^{m_{ih}^r} \quad (2)$$

Здесь S_h – концентрация h -го вещества из столбца S ; m_{ij} – матричные элементы стехиометрических матриц.

Для нахождения законов сохранения требуется построение молекулярной матрицы M , связывающей между собой столбцы веществ S и химических элементов E , из которых они состоят [5]. Число строк матрицы равно числу веществ, а число столбцов – числу элементов. Элемент молекулярной матрицы m_{ij} ($m_{ij} \geq 0$) показывает, с каким весом j -й химический элемент входит в i -е вещество. Общий вид законов сохранения (интегралов движения) определяется соотношениями

$$M^T S = C_e, \quad (3)$$

где e – число химических элементов. Число законов сохранения, обусловленных сохранением химических элементов, равно числу химических элементов. Дополнительные к (3) законы сохранения

$$XS = C, \quad (4)$$

определяемые собственно кинетикой реакций, появляются, когда число независимых реакций меньше максимально возможного их числа, т.е. когда ранг стехиометрической матрицы меньше максимально возможного. Они находятся из соотношения

$$\Gamma_S X = 0 \quad (5)$$

при условии ортогональности X строкам матрицы M :

$$XM = 0. \quad (6)$$

Особенность задач атмосферной химии состоит в том, что в основном учитываются только три типа реакций: бимолекулярные, тримолекулярные и фотолизные. Это обстоятельство приводит к тому, что исходная система кинетических уравнений содержит члены не выше кубических:

$$\frac{ds_i}{dt} = \sum_{j=1}^n \left(a_j^i + \sum_{k=1}^n \left(b_{jk}^i + \sum_{p=1}^n c_{jkp}^i s_p \right) s_k \right) s_j. \quad (7)$$

Тензоры a , b и c легко определяются из уравнений (2). Исключение переменных с помощью законов сохранения, линейно связывающих концентрации веществ, не повышает порядка нелинейности системы кинетических уравнений, но уменьшает число уравнений на величину, равную числу химических элементов. Отметим, что произвол в выборе исключаемых переменных позволяет избавиться от медленно меняющихся концентраций, например O_2 или N_2 . Коэффициенты скоростей реакций определяются из таблиц химических реакций.

2. Структура программной оболочки

Программная оболочка включает в себя данные, алгоритмы интерактивной обработки данных, вывод системы кинетических уравнений и постановку задачи для качественного анализа.

Данными, необходимыми для работы программной оболочки, являются статистические модели атмосферы [6 – 8], содержащие информацию о распределении температуры и концентраций типичных атмосферных газов по высоте и широте, а также таблицу химических реакций атмосферных газов, включающую коэффициенты скоростей реакций. Стоит отметить, что температурная зависимость коэффициентов скоростей бимолекулярных реакций определяется следующим образом:

$$k_{\text{bimol}} = A (T/300)^n \exp(-W/T)$$

в работах [3, 10] и

$$k_{\text{bimol}} = A_1 \exp(-E_{\text{act}}/RT)$$

в справочнике [11], а для тримолекулярных реакций [11]

$$k_{\text{trimol}}^0 = k_0^{300} (T/300)^l,$$

где A , A_1 , k_0^{300} , W – константы, заданные в таблицах; E_{act} – энергия активации; R – газовая постоянная. Различие в определении коэффициентов скоростей реакций привело к формированию в оболочке двух версий таблицы реакций. Для фотолизных реакций не существует аналитических зависимостей, поэтому используется табличное представление коэффициентов скорости фотохимических реакций в зависимости от высоты и зенитного угла Солнца [9].

Алгоритмическая часть включает следующие действия:

- выбор статистической модели атмосферы (для численных расчетов) и перечня химических реакций;
- выбор реакций, характерных для рассматриваемых химических процессов (составление матрицы стехиометрических коэффициентов);
- построение законов сохранения для замкнутых систем и списка исключаемых переменных (составление молекулярной матрицы);
- построение списка исключаемых переменных для открытых систем;
- определение интервала высот (при проведении численных расчетов);
- вывод кинетических уравнений;
- подготовка задания для пакета Mathematica 2,0 по качественному анализу;

– выполнение задания средствами пакета Mathematica.

Сервисная часть оболочки обеспечивает работу с файлами пользователя и установку внешних моделей атмосферы и таблиц химических реакций.

В программную оболочку включены следующие элементы качественного анализа системы уравнений (7): нахождение стационарных концентраций, исследование устойчивости стационарных состояний, определение иерархии времен релаксации к равновесию, построение фазового портрета или его 2D- или 3D-проекций, построение фазового портрета в окрестности стационарных точек, зависимость концентраций веществ от времени при отклонениях от устойчивого состояния. Численные расчеты реализованы с помощью операторов NSolve, FindRoot, NDSolve пакета Mathematica. В некоторых малоразмерных моделях удается получить аналитическое решение для стационарных концентраций и времен релаксации.

Внешний вид программной оболочки показан на рис. 1. В левой части интерфейса выведена базовая таблица элементарных реакций, а в правой таблица с набором исследуемых реакций. Разные классы реакций выводятся в разные таблицы. Модели атмосферы задаются в меню «Модель». Вывод уравнений и процедуры, связанные с ним, определяются в меню «Кинетика», а параметры, определяющие точность счета, начальные условия и т.д., – в меню «Формат».

3. Пример. Кинетика кислородной атмосферы

В качестве примера, иллюстрирующего работу системы, проведем анализ четырех реакций из цикла Чепмена:



Система кинетических уравнений на концентрации веществ имеет вид

$$\frac{d\text{O}(3P)}{dt} = +2j_2 \text{O}_2 + j_3 \text{O}_3 - k_1 \text{O}(3P) \text{O}_3 - k_4 \text{O}(3P) \text{O}_2 \text{N}_2; \quad (12)$$

$$\frac{d\text{O}_2}{dt} = -j_2 \text{O}_2 + j_3 \text{O}_3 + 2k_1 \text{O}(3P) \text{O}_3 - k_4 \text{O}_2 \text{O}(3P) \text{N}_2; \quad (13)$$

$$\frac{d\text{O}_3}{dt} = -j_3 \text{O}_3 - k_1 \text{O}(3P) \text{O}_3 + k_4 \text{O}_2 \text{O}(3P) \text{N}_2, \quad (14)$$

где k_1, k_2, j_2 и j_3 – коэффициенты скорости реакций.

В протоколе работы программы приведен пример выдачи значений стационарных состояний, закона сохранения и времен релаксации (см. Приложение). У рассмотренного набора реакций существует один закон сохранения и одно устойчивое состояние с концентрациями:

атомарный кислород $1,445 \cdot 10^8$
молекулярный кислород $7,349 \cdot 10^{16}$
озон $9,917 \cdot 10^{12}$.

Закон сохранения определяется соотношением

$$\text{O}(3P) + 2 \text{O}_2 + 2 \text{O}_3 = \text{const}, \quad (15)$$

задающим плоскость треугольника реакций. Релаксационные времена при малых отклонениях от стационарного состояния имеют характерный иерархизированный масштаб в нескольких секундах и недель.

Атмосферная химия

Файл Модель Данные Реакции Кинетика Формат ?

Кислородные реакции
Реакций - 206

Реакция
$O(3P) + OH \rightarrow O_2 + H$
$O(1D) + N_2O \rightarrow N_2 + O_2$
$O(1D) + O_2 \rightarrow O(3P) + O_2$
$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O(3P) + O(3P)$
$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$
$O_3 + HONO \rightarrow O_2 + HONO_2$
$OClO + O_3 \rightarrow ClO_3 + O_2$
$OH + ClO \rightarrow HCl + O_2$
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$

Сору Бимолекулярных реакций - 7 m->N2,O2

n	Реакция
348	$O(1D) + O_2 \rightarrow O(3P) + O_2$
349	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O(3P) + O(3P)$
350	$O(1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$
92	$O_2 + PHOTON \rightarrow O(3P) + O(3P)$
93	$O_3 + PHOTON \rightarrow O_2 + O(3P)$
94	$O_3 + PHOTON \rightarrow O_2 + O(1D)$
102	$O_2 + PHOTON \rightarrow O(3P) + O(1D)$

Рис. 1

При качественном анализе системы кинетических уравнений получаем информацию о том, сохраняется ли иерархия концентраций атмосферных компонентов на разных высотах, как и на каких временах меняются концентрации атмосферных газов. При этом структурно можно выделить два момента, представляющих интерес для атмосферных приложений:

- малые отклонения от стационарного состояния, отличающиеся на несколько десятков процентов от стационарного; эти отклонения чаще всего обусловлены природными факторами;
- большие отклонения, обусловленные разного рода катастрофическими факторами, прежде всего антропогенными.

На рис. 2 показан фазовый портрет поведения системы при малых отклонениях от стационарного состояния. С первым масштабом времени связан процесс быстрого изменения концентрации атомарного кислорода (вертикальные линии на графике). Со вторым масштабом связаны процессы релаксации концентраций озона и атомарного кислорода к равновесному значению. На фазовом портрете это соответствует движению по сепаратрисе AB .

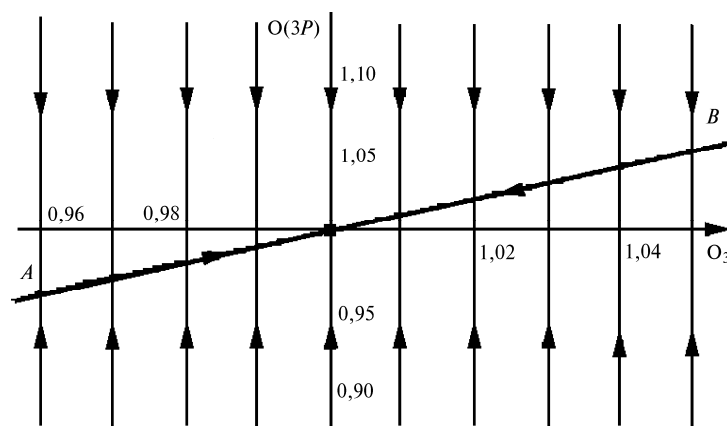


Рис. 2. Фазовый портрет поведения системы при малых отклонениях (5 % по озону и 10 % по атомарному кислороду) от равновесия. Оси координат O_3 и $O(3P)$ нормированы на соответствующие стационарные значения концентраций. Координаты устойчивого состояния (1, 1)

На рис. 3 в логарифмическом масштабе показано положение сепаратрисы для больших отклонений системы от равновесия в плоскости концентраций атомарного кислорода и озона и приведены характерные времена, за которые система достигает того или иного значения концентраций. Так же как и для малых отклонений, точка, соответствующая концентрациям озона и атомарного кислорода, за короткий промежуток времени достигает сепаратрисы и затем значительное время перемещается вдоль нее.

На рис. 4 приведены проекции фазового портрета в плоскости треугольника реакций на плоскости концентраций кислородных компонентов ($O(3P)$, O_3), ($O(3P)$, O_2) и (O_3 , O_2). Как видно из рис. 4, при больших отклонениях от стационарных концентраций состояние химической системы стремится к сепаратрисе. Время, в течение которого оно достигает сепаратрисы, порядка нескольких секунд.

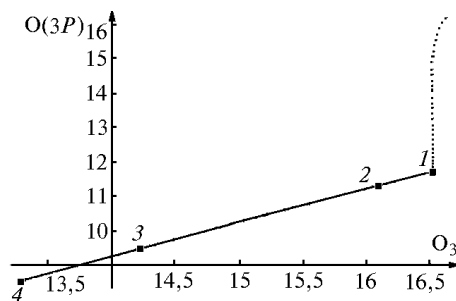


Рис. 3. Положение сепаратрисы при больших отклонениях $O(3P)$ и O_3 от равновесия. Время достижения точки 1 – десяток минут, 2 – два месяца, 3 – 15 лет и 4 – полтора тысячелетия

Рис. 2–4 демонстрируют устойчивость модели кислородной атмосферы, в основе которой лежит набор реакций (8)–(11), как к малым, так и к большим отклонениям. Расширение набора ре-

акций может привести к более богатому выбору возможных сценариев поведения кинетических систем, инструментом для исследования которых и является предлагаемая информационно-вычислительная система.

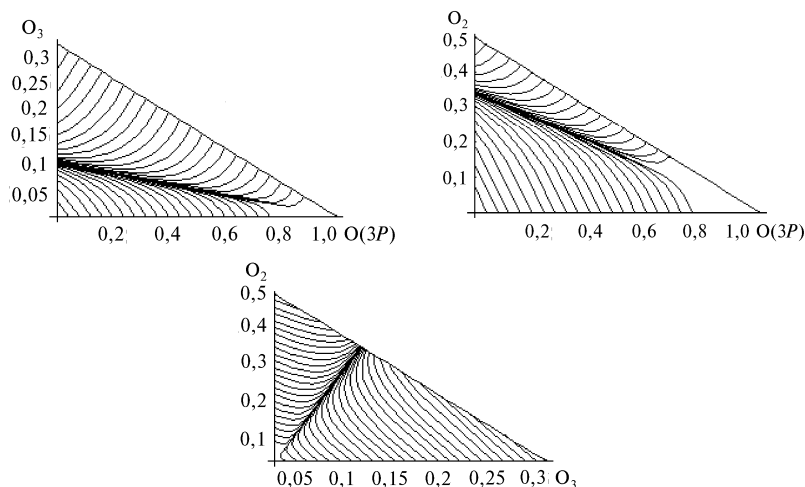


Рис. 4. Фазовые портреты для кислородной атмосферы (реакции (8) – (11)). Двумерные проекции. Оси координат нормированы на величину интеграла движения. Стационарное состояние имеет координаты $(O(3P) \sim 10^{-9}, O_2 \sim 0,5, O_3 \sim 10^{-4})$

Заключение

В нашей статье мы упомянули лишь об основных моментах реализации информационно-вычислительной системы для качественного анализа задач атмосферной химии. Вопросы точности счета, графического оформления получаемых результатов остались вне ее рамок, поскольку они в большей мере определены потенциалом пакета Mathematica. Планируемое нами дополнение к системе будет связано с решением задач пространственного распределения малых примесей в атмосфере.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку (грант 96-05-66201).

Приложение

Протокол работы программной оболочки

«Atmospheric chemistry» protocol

General information

Number of analyzed reactions 4

Bimolecular reactions 3

$O_2 + PHOTON \rightarrow O(3P) + O(3P)$

$O_3 + PHOTON \rightarrow O_2 + O(3P)$

$O(3P) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$

Trimolecular reactions 1

$O(3P) + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$

Heterogeneous reactions—#h

Variable compounds 3

$O(3P), O_2, O_3$.

Steady compounds 1

N_2

Atmospheric model USA—Polar Latitudes—Summer

Altitude—31

Kinetics Equations

$dO(3P)/dt = +j92 * O_2 + j92 * O_2 + j93 * O_3 - bk295 * O(3P) * O_3 - tk73 * O(3P) * O_2 * N_2$

$dO_2/dt = -j92 * O_2 + j93 * O_3 + bk295 * O(3P) * O_3 + bk295 * O_3 * O(3P) - tk73 * O_2 * O(3P) * N_2$

$dO_3/dt = -j93 * O_3 - bk295 * O_3 * O(3P) + tk73 * O_2 * O(3P) * N_2$

Steady states and stability

The conservation law(s)

$2 O_2 + 3 O_3 + O_3P = 1.47 \cdot 10^{**17}$

Stationary States

$O_3P \ O_2 \ O_3$

$1.445 \cdot 10^8 \ 7.349 \cdot 10^{16} \ 9.917 \cdot 10^{**12}$

Relaxation Times

{0.03524, 1.725 $\cdot 10^{**6}$ }

1. Marsili M. Computer Chemistry. Chem. Rubber. BR. FL. 1990.
2. Holmes M.H., Au Y., Stayman J.W. // Computers in Physics. 1995. V. 9. N 6. P. 629.
3. Austin J. // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. D 7. P. 12941–12974.
4. Гордов Е.П., Родимова О.Б., Творогов С.Д., Фазлиев А.З. Качественные исследования эволюции и стабильности кислородной атмосферы и климата в рамках малоразмерных моделей // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. С. 1272–1287.
5. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 253 с.
6. Ипполитов И.И., Комаров В.С., Мицель А.А. Спектроскопические методы дистанционного зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1985.
7. Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 264 с.
8. Anderson G., Clough S., Kneizys F., Chetwynd J., and Shettle E. // AFGL Atmospheric Constituent Profiles (0–120 km). Air Force Geophysics Laboratory, AFGL–TR–86–0110, Environmental Research Paper N 954.
9. Shimazaki T. // J. Atmos. Terrist. Physics. 1984. V. 46. P. 173–191.
10. Brown P.D., Carvers G., Wild O. // ASAD user guide. 1995. Ver. 1.2. CAS.
11. Атмосфера: Справочное пособие. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 510 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
1 апреля 1997 г.

E.P. Gordov, V.S. Karpov, N.A. Lavrent'ev, O.B. Rodimova, and A.Z. Fazliev. **Software for Solving Atmospheric Chemistry Kinetic Equations.**

The description is given of the program shell intended to perform qualitative analysis of kinetic equations of atmospheric chemistry. The starting data for the shell action are the statistical atmospheric models and a list of elementary chemical reactions. When an atmospheric model and a set of reactions are chosen the system of kinetic equations is derived in the interactive regime. Its qualitative analysis is performed using the Mathematica software.