

О.Б. Родимова

Множественные состояния в фотохимии атмосферы

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 22.08.2001 г.

Представлен обзор работ, посвященных обнаружению особенностей, обусловленных нелинейностью рассматриваемых уравнений, в системах атмосферной фотохимии. Подчеркнута тенденция к построению малоразмерных моделей для процессов фотохимии, описывающих их основные качественные закономерности. Описаны два подхода к получению малоразмерных моделей, один из которых стартует от исчерпывающих систем кинетических уравнений для реакций в атмосфере, и другой – от уравнений для элементарных наборов реакций.

Введение

Решение задач атмосферной химии традиционно ориентируется на численное моделирование, выполняемое на основе детальных фотохимических моделей с исчерпывающим числом реагентов и реакций (см., например, [1, 2]). В частности, в последние годы большое количество работ посвящается изучению химической эволюции озона в атмосфере Земли. Относительная роль различных реакций и соединений в возможном изменении общего количества озона либо других представляющих интерес в химии атмосферы веществ выясняется, как правило, путем численного решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики.

Даже при таком подходе удалось выяснить, что в определенных условиях достаточно сложные фотохимические системы обнаруживают тенденцию совершать резкий переход из одного состояния в другое, причем концентрации участвующих веществ в этих состояниях могут отличаться на порядки.

Необходимость иметь дело со слишком большим числом переменных и параметров (в силу сложности моделируемых процессов) препятствует и пониманию ситуации, и прогнозированию ее долговременного поведения. В то же время в ряде задач непосредственный интерес представляет поведение лишь небольшого числа переменных. Так, в проблеме озонового слоя нам, в сущности, надо знать поведение лишь одной переменной – средней концентрации озона – на достаточно больших временах. Те же сложность и нелинейность задачи открывают возможность применения методов нелинейной динамики для описания ее эволюции.

Применение методов нелинейной динамики к исследованию поведения сложных систем предполагает нахождение стационарных состояний полной системы уравнений и определение их типа. Для систем с большим числом переменных это, однако, очень трудная задача. Поэтому предпочтительным является выделение небольшой группы переменных, опреде-

ляющих качественные особенности поведения системы в целом. Нелинейные уравнения для этих функций дают математическую модель, описывающую поведение исходной системы в фазовом пространстве малой размерности. В настоящее время в литературе возникла и укрепляется тенденция построения малоразмерных моделей для ряда явлений атмосферной фотохимии.

Краткий анализ современного состояния в области использования методов нелинейной динамики для анализа задач химической кинетики атмосферных газов приведен в п.1. Обсуждаются различные варианты построения малоразмерных моделей, исходящие из уравнений химической кинетики, записанных для большого числа реагирующих веществ.

Очевидно, что возникновение тех или иных нелинейных явлений не может быть окончательно понято, пока не проанализированы элементарные системы реакций. Так, систематический поиск соответствующей малоразмерной модели, отвечающей условиям стратосферы, логично было бы начать с анализа системы уравнений, предложенных Чепменом для кислородной атмосферы. Однако оказалось, что этот простейший озонный цикл не был ранее исследован полностью с точки зрения нелинейного анализа, т.е. не были определены полное число стационарных состояний системы, их характер и изменение этой картины при изменении параметров задачи. Поэтому оставалось неясным, присущи ли черты нелинейного поведения озонному циклу, т.е. известному набору реакций в чисто кислородной атмосфере как таковому, либо они привносятся в проблему дополнительными химическими соединениями или другими обстоятельствами, например учетом гетерогенных реакций или суточной периодичности.

Полный качественный анализ системы уравнений Чепмена для кислородной атмосферы представлен в п.2. Нас интересовало наличие качественных особенностей в фазовом портрете системы, а также то, в какой степени набор реакций в чисто кислородной атмосфере может служить в качестве базисной фотохи-

мической модели. Такой набор мог бы служить основой для построения малоразмерной модели химической динамики более общих фотохимических атмосферных систем [3, 4].

Объектом изучения в п.2 является система кинетических уравнений для трех кислородных составляющих. Любое расширение списка реагирующих веществ приводит к существенному росту числа уравнений и, соответственно, к необходимости анализа многомерных фазовых портретов. Для сохранения геометрической наглядности и возможности интерпретации полученных результатов важно найти компромиссный вариант, позволяющий включать в рассмотрение различные реагирующие с кислородными составляющими вещества, сохраняя в то же время преимущества качественного анализа. Один из возможных путей – моделирование учета дополнительных веществ и реакций введением источников и стоков в уравнения для кислородных составляющих. Другой путь – выделение существенных переменных согласно значениям времен релаксации [5–7]. И наконец, возможен вариант, когда уравнения простой модели получаются (а можно сказать, и угадываются) на основе предварительных оценок или каких-либо дополнительных соображений.

В п.3 мы остановимся на последнем подходе, иллюстрируя его применения на примере задачи химии мезосферы, где он способствовал выделению двух режимов поведения кислородных составляющих.

Таким образом, в статье показано, как различные подходы, исходящие из элементарных блоков реакций и из их полного набора и имеющие целью построение малоразмерных моделей в химии атмосферы, способствуют более глубокому пониманию происходящих в ней нелинейных явлений.

1. Исследование нелинейных явлений в химии атмосферы

1.1. Режимы с высоким и низким содержанием NO_x в тропосферных фотохимических системах

По-видимому, первой работой, посвященной множественности стационарных состояний в системах атмосферной химии, была работа [8], в которой рассматривались уравнения, описывающие поведение концентраций химических компонентов атмосферы Cl_x (HCl , Cl , ClO , ClNO_3), NO_y (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_2 , ClNO_3 , HNO_3), HO_x (OH , HO_2) в условиях зимней стратосферы в высоких широтах. Она была инициирована наблюдениями резких вариаций пространственного и временного поведения NO_2 выше 50° с.ш. [9]. Авторы [8] показали, что, по крайней мере частично, эти вариации могут быть объяснены наличием множественных решений в рассматриваемой химической системе. Более подробно эта задача, представляющая интерес и из-за роли азотного и хлорного циклов в разрушении озона, анализировалась в [10].

Фотохимическая модель, содержащая 30 реакций, была авторами упрощена до 10 участвующих веществ в условиях среднесуточной инсоляции, и получающиеся решения исследованы на стабильность.

Кривые, описывающие поведение концентраций ClO , NO_2 , OH в зависимости от полной концентрации соединений хлора Cl_x , имеют характерную S-образную форму. Пересечение их прямой, отвечающей определенному значению концентрации Cl_x , дает значения стационарных решений. Из трех решений, появляющихся в определенной области концентраций, два оказываются стабильными. Решение с высоким содержанием ClO и низким содержанием NO_2 более стабильно при большинстве условий. Решение с низким содержанием ClO и с высоким содержанием NO_2 есть только в узком интервале величин NO_y вблизи величины Cl_x . Резкий спад в стратосферном NO_2 между 40 и 50° с.ш., который наблюдался в [9], как раз может говорить о существовании решения с высоким содержанием ClO и с низким содержанием NO_2 . Уточнение фотохимической модели [7] с включением в нее современных данных о химических процессах не повлияло качественно на изложенные выше результаты. Введение суточных вариаций инсоляции также не привело к исчезновению множественных состояний.

Подобные вышеописанным режимы с высоким и низким содержанием NO_x были найдены и в фотохимических системах, описывающих тропосферу и включающих O_x , HO_x , NO_x , CH_4 [11–20]. Причиной их появления также является нелинейность уравнений тропосферной химии. В [11] использовалась нуль-мерная ящичная модель с 22 реакциями, без учета переноса, чтобы подчеркнуть существенно химическую природу явления с интенсивностью источника NO_x как параметра. При одной и той же скорости эмиссии могли осуществляться стационарные состояния с различными концентрациями NO_x , т.е. неявно устанавливалось существование многих решений. В большей части тропосферы существует режим с низким содержанием NO_x .

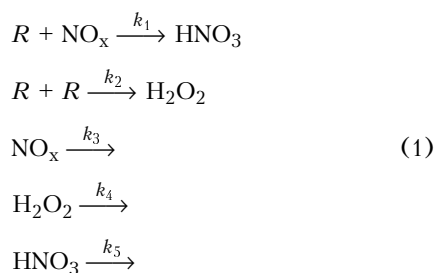
В [13] рассмотрена некоторая иерархия фотохимических моделей увеличивающейся химической сложности, в том числе менее и более подробных, чем в [11], и каждая модель исследована на наличие множественных стационарных состояний (МСС). Одна модель содержала 13 реакций для 5 водородсодержащих переменных, другая – 12 переменных, включая и азотсодержащие, третья – дополнительно CH_4 -химию. Расчеты были проведены в рамках ящичной модели с использованием двух способов нахождения МСС. В первом выбирались разные начальные условия, чтобы определить, приведут ли они к различным решениям. Второй включал набор приемов, известный как метод гомотопий, который, в принципе, гарантирует нахождение всех решений. Для первых двух моделей было найдено только одно состояние. В модели WD и в третьей модели наличествовал переход от низкого к высокому режиму содержания NO_x . Для некоторых веществ прыжок

составляет несколько порядков величины. Наличие метана среди реагирующих веществ является необходимым для появления МСС.

В принципе подобные МСС могут существовать и в трехмерных моделях, так как при этом обобщении сохраняется существенная нелинейность уравнений химической кинетики. Они, по-видимому, возможны и для моделей с другими углеводородами, без метана. Хотя в [13] и рассмотрено несколько моделей различной химической сложности, осталось неясным, какая именно нелинейность в кинетических уравнениях вызывает появление МСС.

Работа [15] существенно уточнила качественную картину нелинейного поведения тропосферных химических систем, данную в [13]. В [15] показано, что в отсутствие гистерезисного прыжка переход между режимами с высоким и низким содержанием NO_x характеризуется наличием осциллирующих решений, и представлено качественное поведение системы как функции потоков эмиссии CH_4 и NO . В системе реакций, рассмотренной в [13], возможны четыре ситуации, а именно: режимы с высоким содержанием NO_x , с низким содержанием NO_x , их сосуществование и периодические решения (в отсутствие стационарных состояний). Границы этих четырех режимов определяются точками бифуркации Хопфа (ТБХ). Численное моделирование периодических решений в [15] производилось с помощью пакета программ для уравнений химических скоростей, использующего метод Гира для интегрирования по времени. О наличии осциллирующих решений сообщалось также в [20].

Интересно отметить, что WD-модель и модель 3 в [13] показывают одинаковое качественное поведение. Возникает вопрос [15], какое минимальное количество реакций надо включить в модель, чтобы она еще имела то же качественное поведение. Такая минимальная система изучалась недавно в [21]. Она была основана на физико-химическом анализе процессов, происходящих с окислами азота и радикалами, и состояла из следующих пяти процессов:



Последние три реакции отвечают уходу соответствующих веществ. Для связи с реальной фотохимией атмосферы была введена функция обратной связи $S(\text{NO}_x)$, построенная таким образом, что при низких концентрациях NO_x она положительна, т.е. при увеличении NO_x приводит к увеличению производства радикалов, а при высоких концентрациях NO_x отрицательна. В расчетах $S(\text{NO}_x)$ бралась в следующем параметрическом виде:

$$S(\text{NO}_x) = S_0 + \Delta S \sin [(\text{NO}_x/\text{NO}_x^*) \pi/2],$$

$$\text{NO}_x < \text{NO}_x^*,$$

$$S(\text{NO}_x) = (S_0 + \Delta S) [1 - (\text{NO}_x - \text{NO}_x^*)/(\text{NO}_x - \text{NO}_x^* + 2,45 \cdot 10^{10} \beta)], \quad \text{NO}_x \geq \text{NO}_x^*, \quad (2)$$

где $\text{NO}_x^* = 1,5 \cdot 10^{10}$ моль \cdot см $^{-3}$; β – подгоночный параметр, характеризующий обратную связь.

Стационарные состояния указанной системы реакций находились из условия равенства нулю производных от концентраций по времени, что дает

$$\begin{aligned} S(\text{NO}_x) &= k_1 R \text{NO}_x + k_2 R^2, \\ \text{NO}_x &= E_{\text{NO}_x}/(k_1 R + k_3), \end{aligned} \quad (3)$$

где E_{NO_x} – обобщенная скорость эмиссии NO_x . Поверхность NO_x концентраций в зависимости от параметров E_{NO_x} и β представляет собой поверхность, характерную для катастрофы складки. Построение такой модели позволило заключить, что причиной наличия двух режимов, отвечающих состояниям с высоким и низким содержанием NO_x , является быстрая реакция между NO_x и свободными радикалами, в которой, в зависимости от условий, любой из реагентов может оказаться в избытке. Отрицательная обратная связь, при которой производство радикалов уменьшается при высоких концентрациях NO_x , и есть непосредственная причина появления МСС.

Задачей, которая решалась в [22], было изучение отклика (в противоположность стационарному состоянию) воздуха пограничного слоя на кратковременный (в течение нескольких дней) выброс загрязнителей. Эта задача характеризуется менее резким переходом между различными режимами, но они тем не менее наблюдаются. Если в [11] говорилось, что эмиссии, которые могли бы сдвинуть большую область тропосферы в режим с высоким содержанием NO_x , не лежат вне сферы возможного (а в [12] рассматривались эффекты вклада комет, могущие вызвать переход между упомянутыми режимами), то в [22] показано, что такой переход есть преобладающая черта фотохимии пограничного слоя в промышленных районах.

Таким образом, внутренняя логика поиска МСС в нелинейных химических моделях, представленных для средней тропосферной ситуации и содержащих большое число реакций, привела к построению упрощенной малоразмерной модели. Именно малоразмерная модель, построенная благодаря интуитивному пониманию происходящих в тропосфере химических процессов, позволила выделить механизм появления МСС.

1.2. Кислородно-водородная фотохимия в мезосфере

Кислородно-водородная фотохимия мезосферы с точки зрения наличия МСС изучалась в [23]. Система была представлена 14 реакциями, дополненными

источником водяного пара и стоком водорода, интенсивности которых являлись управляющими параметрами. Для нахождения стационарных состояний авторы [23] использовали метод исключения, сводящий последовательно систему уравнений к полиному высокой степени и, в принципе, гарантирующий нахождение всех ее стационарных состояний. Результатом их анализа была бифуркационная диаграмма в фазовом пространстве, определяемом интенсивностями источников и стоков. Были выделены области, в которых существуют три решения, одно решение и ни одного решения. В различных сечениях диаграммы, отвечающих фиксированным значениям интенсивности стока водорода k_H , найдено поведение концентраций химических компонентов в зависимости от интенсивности источника водяного пара f . Эти кривые, в частности кривая концентрации озона, в соответствующих случаях имеют характерное S-образное поведение, показывая наличие трех стационарных состояний при одном и том же значении f и допуская резкий переход между ними. Интересно, что амплитуда перехода контролируется параметром k_H . Однако значения параметров, отвечающие наличию трех состояний и переходам между ними, оказываются сравнительно далеко от тех значений, которые характерны для теперешнего состояния мезосферы.

Отметим также несколько работ, посвященных определению размерностей аттракторов динамических систем по результатам анализа временных рядов, представляющих поведение этих динамических систем [24–26]. В работе [26] предметом анализа были 15 временных рядов для пяти различных широт, полученные со спутника Nimbus-7 и представляющие распределение озона по земному шару. Анализ показал, что корреляционная размерность озонового аттрактора, дающая оценку минимального числа связанных уравнений, которые необходимы для описания поведения системы, сравнительно невелика – между 3-м и 7-м рядом, т.е. реальная озонная система имеет немного степеней свободы. Интересно, что эти размерности четко различаются для средних и экваториальных широт, так что динамика озона более сложна для средних широт.

1.3. Простая модель стратосферной антарктической фотохимической системы, включающей гетерогенные реакции

В вышеприведенных работах анализ качественного поведения фотохимической динамической системы опирался на возможно более представительный набор реакций. При таком подходе чаще всего нельзя определить, какие химические процессы являются источником присутствующих в системе качественных особенностей. Если проводить соответствующие исследования, последовательно упрощая систему, то можно выяснить, на каком шаге пропадают (или возникают) качественные особенности. Шаг в этом направлении был сделан в [21]. Ясно, что такая минимальная система полезна для практических приложений.

Удачная попытка построить малоразмерную модель для фотохимической антарктической системы была предпринята в [27], где рассматривались газофазные и гетерогенные реакции, происходящие в антарктической стратосфере. Использовались два способа параметризации гетерогенных процессов, связанных с полярными стратосферными частицами, которые предполагаются состоящими из HNO_3 . Параметром модели являлась концентрация насыщающего пара $\text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$.

Построение малоразмерной модели в [27] производилось на основе анализа переменных относительно их характеристических времен. Так как предпринятое исследование было ориентировано прежде всего на динамику озона и на основании факта, что время жизни озона в период образования озоновой дыры $\sim 10^5\text{--}10^6$ с [28], было принято, что переменная является быстрой, если ее время жизни $\tau \ll 10^5$ с, и медленной, если $\tau \approx 10^5\text{--}10^6$ с. Концентрации компонент с $\tau \gg 10^6$ с являлись параметрами модели. Медленными переменными оказались концентрации HCl , HNO_3 , O_3 . Дифференциальные уравнения для них имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} d \text{NO}_x/dt &= -d \text{HNO}_3/dt = (R34 + R30) \text{HNO}_3(g) - \\ &\quad - R27 \text{NO}_2 \text{OH} - R1 \text{ClONO}_2, \\ d \text{Cl}_x/dt &= -d \text{HCl}/dt = \\ &= - (R44 \text{CH}_4 + R39 \text{HO}_2 + R40 \text{H}_2) \text{Cl} + \\ &\quad + R1 \text{ClONO}_2 + R2 \text{HOCl} + R41 \text{OH HCl}, \\ d \text{O}_3/dt &= - (2 R7 \text{O O}_3 + 2 (R18 \text{O}_3 + R14 \text{O}) \text{OH} + \\ &\quad + R24 \text{O NO}_2 + R16 \text{O}_2 \text{H} + R25 \text{NO O}_3 + \\ &\quad + R37 \text{ClO O} + R36 \text{Cl O}_3) + R22 \text{OH OH} + \\ &\quad + 2 R9 \text{O}_2 + R28 \text{NO}_2 \text{O}_3 + R17 \text{H O}_3. \quad (4) \end{aligned}$$

Концентрации быстрых компонент, как функции концентраций медленных компонент, находились из алгебраических уравнений, полученных из дифференциальных уравнений для быстрых компонент в их равновесных состояниях. После их подстановки в уравнения для HCl , HNO_3 , O_3 эти уравнения приобретали высокую степень нелинейности. Параметрами модели в дополнение к упомянутым выше являются концентрации CH_4 , H_2 , H_2O , N_2 , O_2 , равно как и температура, и скорости реакций. Результаты расчетов по полученной модели для реальных условий, в которых имелись натурные измерения поведения концентрации озона, показали адекватность модели для этих условий.

Далее анализировались динамические свойства полученной модели в ее автономном (параметры не зависят от времени) варианте с вариацией параметра $\text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$. Отметим, что в [27] все параметры брались соответствующими условиям, существующим конкретно в области Антарктической озоновой дыры в 1987 г. Поведение вычисленных концентраций свидетельствует о наличии самоподдерживающегося

колебательного процесса. Трехмерное фазовое пространство системы (HCl , HNO_3 , O_3) содержит два подпространства, сшитые вдоль плоскости $\text{HNO}_3 = \text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$. Область $\text{HNO}_3 < \text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$ соответствует безоблачной атмосфере, описываемой только газофазной фотохимией. Условие $\text{HNO}_3 > \text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$ означает, что присутствуют стратосферные облака и в рассмотрение должны включаться гетерогенные реакции. Структура «газофазного» подпространства очень проста – изображающая точка, появившаяся в нем, либо притягивается к единственному стабильному состоянию узлового типа, либо снова уходит в «гетерогенное» подпространство. Последнее происходит, когда величина HNO_3 начинает превышать граничное значение $\text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$. При этом единственный аттрактор исчезает из газофазной области фазового пространства. В гетерогенной области существует устойчивый предельный цикл, проявлением которого являются самоподдерживающиеся колебания концентраций. Появление самоподдерживающихся колебаний есть результат бифуркации рождения стабильного и нестабильного предельных циклов, иными словами жесткое возбуждение самоподдерживающихся колебаний. В дальнейшем система может потерять стабильность, что, вообще говоря, представляется опасным, если учесть, что расчеты специально были ориентированы на реальные значения параметров. Моделируя поведение концентрации O_3 в антарктической стратосфере в августе – октябре 1987 г., они пришли к выводу, что за это время фотохимическая система находилась сначала в стабильном состоянии узел-фокус, затем испытала бифуркацию рождения циклов, далее – бифуркацию исчезновения стабильного состояния и в конце рассматриваемого периода с исчезновением стратосферных облаков перешла в газофазную область с единственным стационарным состоянием.

В [29] авторы продолжили рассмотрение простой фотохимической модели антарктической стратосферы, исследовав ее поведение при вариациях концентраций веществ, содержащих неорганический хлор Cl_y . Поведение концентраций других соединений в зависимости от Cl_y имеет типичный S-образный вид, свидетельствуя о наличии неединственных стационарных состояний. Ситуация, когда равновесное значение HNO_3 становится близким к $\text{HNO}_3^{\text{sat}}(g)$, характеризуется наличием только двух стационарных состояний, но зато сама область их существования значительно расширяется. Появление множественных стационарных состояний при изменении концентрации Cl_y предшествует рождению предельного цикла. Отметим, однако, что при использованном в [27, 29] формальном способе построения малоразмерной модели довольно трудно проследить механизм возникновения нелинейных явлений. Более предпочтительна, по-видимому, ситуация, когда малоразмерная модель строится, исходя из физических соображений [21].

Таким образом, построение малоразмерной модели антарктической стратосферы в [24, 26] позволило описать поведение концентраций HCl , HNO_3 , O_3 в

1987 г., с идентификацией в каждый момент времени определяющих нелинейных явлений. Для уверенного предсказания их поведения в будущем, как отмечают авторы, необходимы дополнительные исследования, так как новые нелинейные черты могут появиться в связи с трендами других параметров антарктической стратосферной фотохимической системы, таких, например, как температура и CH_4 .

1.4. Проявления нелинейности в динамике реагентов

Эффекты, типичные для нелинейных систем, такие, как осцилляции, удвоение периода и хаотические решения, были подробно исследованы в [30–37] для упрощенной фотохимической модели верхней мезосферы, принимающей во внимание суточную периодичность солнечного излучения.

В качестве пояснения возможного возникновения колебательного процесса в фотохимической системе в [35] приведена система двух уравнений, имеющих отношение к озонному циклу:

$$\begin{aligned} \frac{d\text{O}}{dt} &= 2 J_{\text{O}_2} [\text{O}_2]_0 - k [\text{O}_2]_0^2 \text{O}, \\ \frac{d\text{O}_3}{dt} &= k [\text{O}_2]_0^2 \text{O} - l [\text{X}]_0 \text{O}_3. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставляя одно из этих уравнений в другое, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d^2\text{O}_3}{dt^2} + (k [\text{O}_2]_0^2 + l [\text{X}]_0) \frac{d\text{O}_3}{dt} + \\ + (k [\text{O}_2]_0^2 l [\text{X}]_0) \text{O}_3 = 2 k \text{O}_3 [\text{O}_2]_0^3 J_{\text{O}_2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Это уравнение имеет структуру колебательного уравнения, обычного в механических или электрических системах. Существует собственная частота ω_0 :

$$\omega_0^2 = (2\pi\nu_0)^2 = k [\text{O}_2]_0^2 l [\text{X}]_0 = (\tau_{\text{O}} \tau_{\text{O}_3})^{-1}, \quad (7)$$

$2 k [\text{O}_2]_0^3 J_{\text{O}_2}$ представляет внешнюю возбуждающую силу; $\tau_{\text{O}}^{-1} + \tau_{\text{O}_3}^{-1}$ – демпфирующий член. Если период возбуждающей силы близок к резонансной частоте, то система наиболее сильно реагирует на возбуждение. Подобные эффекты изучались на упрощенной модели верхней мезосферы. Концентрации O_2 , N_2 , H_2O считались постоянными. Переменными являлись пять концентраций: O , O_3 , H , OH , HO_2 . Временная эволюция рассматриваемой системы описывалась уравнениями

$$\frac{dn_i}{dt} = P_i - L_i n_i, \quad (8)$$

где n_i – концентрация вещества ($i = 1, \dots, 5$); P_i – скорость производства этого вещества; L_i – скорость потерь.

Суточный ход инсоляции моделировался прямоугольными импульсами с периодом T , близким к 24 ч. Для проявления колебательных эффектов в системе важно соотношение периода внешней вынуждающей силы и присущего системе периода релаксации. При-

близительные оценки последней величины привели авторов к выводу, что нужному условию может удовлетворять именно мезосфера. Сложность анализа выбранной системы заключалась в том, что она содержала пять переменных (или шесть – для автономной системы). Фотохимические системы с фазовым пространством такой размерности не рассматривались ранее, и, как считали авторы, высокая размерность фазового пространства вообще характерна для химических систем и вряд ли они могут быть сведены к малоразмерным системам.

В качестве контрольных параметров рассматривались концентрация водяного пара и период вынуждающей силы. Бифуркационная диаграмма в координатах плотности водяного пара и концентрации озона показывает, что более 75% интервала плотности водяного пара, в котором появляются нелинейные явления, занято колебаниями с удвоением периода. Если двигаться со стороны больших плотностей H_2O , то далее следует учетверение периода и затем хаос. Возникает вопрос, обнаруживаются ли подобные явления в расчетах с более сложными климатическими моделями и есть ли какие-либо реальные явления, которые могли бы соответствовать этим теоретическим рассматриваниям, хотя бы колебаниям с удвоенным периодом. На первый вопрос пока существует отрицательный ответ, так как трехмерная модель динамики и химии, описанная в [36], не обнаружила колебаний с удвоенным периодом. Правда, их целенаправленный поиск и не проводился. Что касается реальных явлений с такой периодичностью, то опосредованным указанием на их существование авторы называют квазидвухдневные вариации преобладающего ветра, которые регулярно появляются летом в мезопаузе и нижней термосфере. Прямых доказательств двухдневных вариаций концентрации озона в мезосфере пока не имеется.

Малоразмерная модель для системы реакций в мезосфере, подобной системе, исследованной в [35, 37], была построена в [7]. Как и в [35], модель описывает поведение пяти компонент: О, Н, О₃, ОН, НО₂. Их концентрации обозначаются x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 и удовлетворяют уравнениям:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= - (a_9 + 2a_{11}x_1 + a_{10}x_3 + a_4x_4 + a_5x_5)x_1 + \\ &\quad + a_{15}x_4^2 + a_{16}s(t)x_3 + 2a_8s(t), \\ \frac{dx_2}{dt} &= - [a_6 + a_{12}x_3 + (a_1 + a_2 + a_{14})x_5]x_2 + \\ &\quad + a_4x_1x_4 + a_7s(t)r, \\ \frac{dx_3}{dt} &= - [a_{10}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_4 + a_{16}s(t)]x_3 + a_9x_1, \\ \frac{dx_4}{dt} &= - (a_4x_1 + 2a_{15}x_4 + a_3x_5 + a_{13}x_3)x_4 + \\ &\quad + a_5x_1x_5 + a_{12}x_2x_3 + 2a_{14}x_2x_5 + a_7s(t)r, \end{aligned} \quad (9)$$

где r – отношение смеси H_2O (в ppmv), которое является контрольным параметром модели, остальные

параметры неизменны. Функция $s(t)$ параметризует суточные изменения скорости фотолиза (T – продолжительность суток):

$$s(t) = \begin{cases} = 1, & t \in [Tn; Tn + T/2], \\ = 0, & t \in [Tn + T/2; T(n+1)], \end{cases} \quad n = 1, 2, \dots \quad (10)$$

Если следовать процедуре получения малоразмерной модели, описанной в [27, 29], то для мезосферной фотохимической системы получается, что согласно уравнениям нулевого порядка есть одна медленная переменная x_1 , а другие являются быстрыми. Однако уравнения нулевого порядка для переменных x_2, x_4, x_5 оказываются линейно зависимыми. Поэтому нужно рассмотреть уравнения более высокого приближения для вновь определенной переменной $x_f = x_2 + x_4 + x_5$. Решение соответствующего набора алгебраических уравнений для x_2, x_4, x_5 (достаточно взять любые два из трех имеющихся уравнений) показывает, что $x_{4,5} \ll x_2$ и, следовательно, $x_2 \approx x_f$. Последнее приближенное равенство означает, что уравнение для x_f в действительности определяет динамику x_2 , когда быстрая динамика x_4, x_5 принята во внимание. Типичное время x_2 (или x_f) есть 10^4 с. Таким образом, переменная x_2 , которая является быстрой согласно уравнениям нулевого порядка, оказывается при правильном рассмотрении медленной, как и x_1 . В итоге малоразмерная модель мезосферной фотохимической системы, описывающая динамические процессы с типичными временами $10^4 - 10^6$ с, включает два уравнения для медленных переменных x_1 и x_2 :

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -\alpha x_2 - [1 - s(t)]\mu x_2 + \delta s(t), \\ \frac{dx_2}{dt} &= -\beta x_2^2/x_1^2 - \sigma x_2^2/x_1 + \gamma s(t)r. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $\alpha = 2a_6$; $\mu = a_9$; $\delta = 2a_8$; $\beta = 2a_3 a_6^2 / (a_5 a_4)$; $\sigma = 2a_6 (a_1 + a_2) / a_5$; $\gamma = 2a_7$.

Подчеркнем еще раз, что эти два уравнения включают динамику быстрых переменных x_3, x_4, x_5 , которые связаны с медленными переменными посредством следующих соотношений:

$$\begin{aligned} x_4 &\approx a_6 x_2 / (a_4 x_1), \quad x_5 \approx a_6 x_2 / (a_5 x_1), \\ x_3 &\approx a_9 x_2 / (a_{16}) \text{ (день)} \quad \text{и} \quad x_3 = \text{const} \text{ (ночь)}. \end{aligned}$$

Бифуркационные диаграммы для полной исследуемой модели и для ее малоразмерного варианта имеют качественно подобные динамические свойства, которые, в свою очередь, подобны результатам, полученным в [35, 37].

Таким образом, плодотворность подхода, заключающегося в использовании малоразмерной модели для целенаправленного поиска закономерностей в большой модели, продемонстрирована в работах [27–29]. В [7] подробно описан прием, позволяющий строить малоразмерные модели для произвольных динамических систем. Как уже отмечалось выше, он основан

на традиционном выделении среди имеющихся группы медленных переменных, считая переменные с большим временем релаксации параметрами системы, а переменные с меньшим временем релаксации – находящимися в мгновенном равновесии с медленными переменными.

Следует отметить, что времена релаксации, согласно которым производится отбор существенных переменных в фотохимических системах, в [7] предлагается определять согласно уравнениям нулевого порядка, в рамках отдельно рассматриваемого уравнения для соответствующего реагента, хотя типичное время изменения переменной с эволюцией всей системы может значительно отличаться от таким образом определенного времени релаксации.

2. Качественный анализ набора реакций чисто кислородной атмосферы

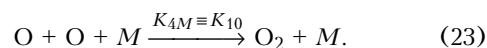
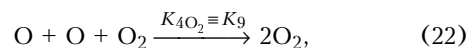
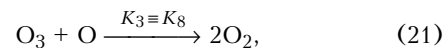
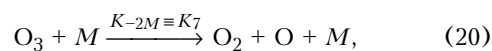
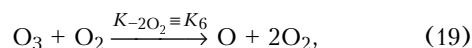
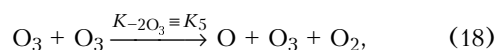
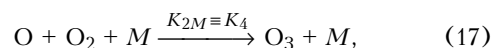
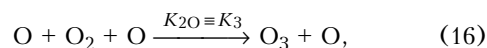
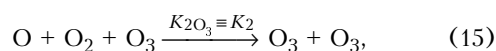
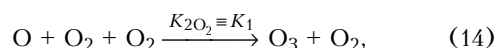
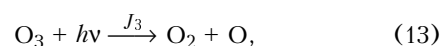
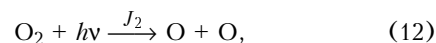
Перечисленные выше работы свидетельствуют о том, что атмосфера как химическая система в высокой степени нелинейна и ее поведение может быть описано только адекватными этому факту методами. Кроме того, могут быть построены малоразмерные модели, в которых сохраняются нелинейные свойства больших химических моделей. Выше малоразмерные модели получались на основе исчерпывающих систем уравнений. К этой же цели можно подойти и с других исходных позиций. Как уже говорилось во введении, полное понимание химических процессов нельзя считать достигнутым, пока с точки зрения нелинейного анализа не изучены самые простые системы уравнений. В случае стратосферы исходным является простейший озоновый цикл в кислородной атмосфере, сформулированный Чепменом [39]. Мы исследовали чисто кислородную атмосферу с помощью методов нелинейной динамики, что, в принципе, интересно как с точки зрения атмосферной химии, так и с точки зрения поведения элементарных систем в химических реакторах.

2.1. Набор реакций для кислородной атмосферы

Реакции озонового цикла рассматриваются методами химической кинетики в рамках так называемой яичной модели, которая обычно используется для описания химических реакций в атмосфере и отвечает ситуации закрытого гомогенного химического реактора идеального смешения, описываемой автономной системой нелинейных дифференциальных уравнений относительно концентраций реагирующих веществ. На языке, используемом при описании нелинейных динамических систем, эта ситуация отвечает случаю замкнутой консервативной системы. Заметим также, что термин «качественные особенности» далее употребляется не только в смысле, традиционном для качественного анализа (изменение характера стационарных состояний или их числа), но и при описании

других ситуаций, рассматриваемых для атмосферы как нестандартные, например, когда концентрация какого-либо реагента становится нулевой.

Система реакций в кислородной атмосфере [39] содержит 12 реакций, в том числе реакции фотодиссоциации молекулярного кислорода O_2 и озона O_3 , образование озона в трехчастичном столкновении (с O , O_2 , O_3 , M в качестве партнеров, где M – произвольная частица, не вступающая в химические реакции с кислородными составляющими), реакции, обратные образованию озона (с O_2 , O_3 , M в качестве партнеров), реакцию разрушения озона в столкновении с атомарным кислородом и реакцию рекомбинации атомов O (с O_2 , M в качестве партнеров):



Рассмотрение этих реакций приводит к системе трех уравнений для концентраций кислородных составляющих O_2 , O , O_3 (обозначим их через x , y , z соответственно):

$$\begin{aligned} dx/dt &= J_3 z - J_2 x + 2K_8 yz - \\ &- (K_1 x + K_2 z + K_3 y + K_4 M) xy + \\ &+ (K_5 z + K_6 x + K_7 M) z + (K_9 z + K_{10} M) y^2, \\ dy/dt &= J_3 z + 2J_2 x - K_8 yz - \\ &- (K_1 x + K_2 z + K_3 y + K_4 M) xy + \\ &+ (K_5 z + K_6 x + K_7 M) z - (K_9 z + K_{10} M) y^2, \\ dz/dt &= -J_3 z - K_8 yz + (K_1 x + K_2 z + \\ &+ K_3 y + K_4 M) xy - (K_5 z + K_6 x + K_7 M) z. \end{aligned} \quad (24)$$

Пространство концентраций трехмерно. Из-за наличия закона сохранения числа атомов в процессе химической реакции концентрации кислородных составляющих должны удовлетворять определенному соотношению

$$2x + y + 3z = A, \quad (25)$$

так что треугольник реакции (ТР), определяющий область изменения концентраций, доступную для данной системы, достаточно рассматривать в проекции на какую-либо из плоскостей. Методы нахождения стационарных состояний и характера их устойчивости на плоскости хорошо разработаны в качественном анализе (см., например, [40]).

Отдельные блоки системы реакций (12) – (23) рассматривались ранее (см. [41–43]).

Система уравнений для реакций (12), (13), (17), (21) имеет вид

$$\begin{aligned} dx/dt &= J_3 z - J_2 x + 2K_8 yz - K_4 Mxy, \\ dy/dt &= J_3 z + 2J_2 x - K_8 yz - K_4 Mxy, \\ dz/dt &= -J_3 z - K_8 yz + K_4 Mxy. \end{aligned} \quad (26)$$

Часто используемое уравнение для концентрации озона получается из (26) после введения ряда приближений (см., например, [41]). Первое из них состоит в исключении из рассмотрения уравнения для концентрации O_2 на основании малости концентраций O и O_3 по сравнению с концентрацией O_2 на высотах, отвечающих положению озонового слоя, дальнейшие учитывают количественные данные о скоростях и концентрациях. Результатом является следующее уравнение для концентрации озона в стратосфере:

$$dz/dt = 2J_2 x \left[1 - \frac{K_8 J_3 z^2}{K_4 J_2 x^3} \right]. \quad (27)$$

В работе [42] атмосфера разбивалась на два слоя с границей на уровне 30 км, в каждом из которых эволюция озона определялась уравнением (27) с учетом переноса между слоями. Для такой системы было найдено одно стационарное состояние, характер которого (устойчивый узел или седло) зависел от членов, характеризующих перенос. В [43] исследовалась система двух уравнений для концентраций O и O_3 из (26), в которых концентрация O_2 полагалась постоянной. У такой системы есть одно стационарное состояние, являющееся устойчивым узлом, и его характер не меняется при вариациях параметров, входящих в уравнения. В работе [41] рассматривалась система (26) с добавлением членов, характеризующих сток кислородных составляющих O , O_2 , O_3 и источник O_2 . Система допускает единственное физически приемлемое стабильное стационарное состояние, причем затухающие осцилляции около этого состояния исключаются. Таким образом, в предыдущих исследованиях качественная структура решений оказывалась достаточно простой, но полный фазовый портрет даже простейшей системы так и не был получен. В работе [44] рассмотрена система реакций (12), (13), (17), (21) при $M = O_2$ и получены дополнительные стационарные точки в треугольнике реакций. Частные наборы реакций из (12)–(23) были проанализированы в [45–47]. Роли источников и стоков в устойчивости озонного цикла посвящены работы [48, 49].

Напомним, что стационарные состояния системы двух дифференциальных уравнений

$$\dot{x} = P(x, y), \quad \dot{y} = Q(x, y) \quad (28)$$

определяются соотношениями

$$P = 0, \quad Q = 0. \quad (29)$$

Тип стационарного состояния определяется корнями уравнения

$$\lambda^2 - T\lambda + \Delta = 0, \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} T &= a_{11} + a_{22}; \quad \Delta = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}; \\ a_{11} &= \partial P / \partial x, \quad a_{12} = \partial P / \partial y, \\ a_{21} &= \partial Q / \partial x, \quad a_{22} = \partial Q / \partial y \end{aligned} \quad (31)$$

и производные оцениваются для координат соответствующих стационарных состояний.

2.2. Уравнения озонового цикла в отсутствие излучения

Рассмотрим сначала частный случай ночной системы [46], когда рассматриваются реакции (14) и (21). Это позволит нам остановиться на двух моментах. Именно этот простой пример дает возможность проследить, какие последствия может повлечь за собой объявление одной из переменных постоянной величиной. Кроме того, на примере этой системы проиллюстрируем взаимное соответствие информации, получаемой из непосредственного численного решения системы уравнений и ее качественного анализа.

В случае реакций (14) и (17) система кинетических уравнений имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 x^2 y + 2k_8 yz; \\ \dot{y} &= -k_1 x^2 y - k_8 yz; \\ \dot{z} &= k_1 x^2 y - k_8 yz. \end{aligned} \quad (32)$$

Замена переменных по рецепту [50] $\tilde{t} = \alpha t$, $\tilde{x} = \beta x$, $\tilde{y} = \gamma y$, $\tilde{z} = \delta z$, где $\alpha = k_8^2 / k_1$, $\beta = \gamma = \delta = k_1 / k_8$, позволяет привести ее к виду безразмерному и не содержащему параметров:

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{x}} &= -\tilde{x}^2 \tilde{y} + 2\tilde{y} \tilde{z}; \\ \dot{\tilde{y}} &= -\tilde{x}^2 \tilde{y} - \tilde{y} \tilde{z}; \\ \dot{\tilde{z}} &= \tilde{x}^2 \tilde{y} - \tilde{y} \tilde{z}. \end{aligned} \quad (33)$$

Обычно концентрация O_2 на несколько порядков больше, чем концентрации O и O_3 . Это дает основание считать ее неизменной в процессе реакции. Такое приближение часто используется в литературе, и если следовать его логике в данном случае, то система (33) должна быть заменена на систему, где $c = \tilde{x}^2$:

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{y}} &= -\tilde{y}(c + \tilde{z}); \\ \dot{\tilde{z}} &= \tilde{y}(c - \tilde{z}).\end{aligned}\quad (34)$$

В системе (34) правые части уравнений содержат общий множитель \tilde{y} . Система

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{y}} &= -(c + \tilde{z}); \\ \dot{\tilde{z}} &= (c - \tilde{z})\end{aligned}\quad (35)$$

отличается от (34) отсутствием общего множителя, и, очевидно, ее стационарные состояния будут таковыми и для системы (34). Система (35) не имеет стационарных состояний в конечной части плоскости, однако имеет две особые точки на бесконечности. В случае системы (34) к стационарным точкам, общим с системой (35), добавляются точки, возникающие из равенства нулю общего множителя, $\tilde{y} = 0$, т.е. в данном случае это точки оси \tilde{z} . Поведение систем (34), (35) в физической части плоскости (в первом квадранте) различается временной зависимостью. Для системы (34) точки оси \tilde{z} – устойчивые стационарные состояния, так что в них $\dot{\tilde{y}} = 0$, $\dot{\tilde{z}} = 0$, в случае же (35) система подходит к точкам оси \tilde{z} с ненулевыми скоростями.

Системы (34), (35) могут быть проинтегрированы точно. Переменные \tilde{y} , \tilde{z} для них удовлетворяют уравнению

$$\frac{d\tilde{z}}{d\tilde{y}} = \frac{\tilde{z} - c}{\tilde{z} + c},\quad (36)$$

решением которого при начальных условиях $\tilde{t} = t_0$, $\tilde{z} = z_0$, $\tilde{y} = y_0$ является функция

$$\tilde{y} = y_0 + (z_0 - c) + 2c \ln \left(\frac{\tilde{z} - c}{z_0 - c} \right).\quad (37)$$

Это решение иллюстрирует рис. 1,а. Прямая $\tilde{z} = c$ является асимптотой для интегральных кривых. Сопоставление точного решения (рис. 1,а) и фазового портрета системы (рис. 1,б) лишний раз убеждает в том, что фазовый портрет дает полную информацию о системе за исключением несущественных для качественного анализа количественных деталей.

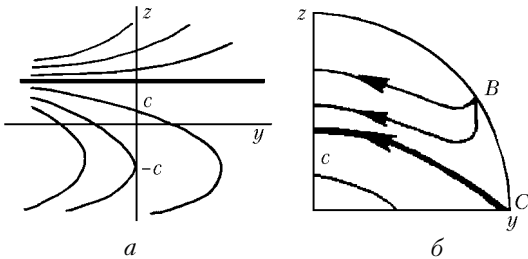


Рис. 1. Сравнение точного решения и фазового портрета для систем (34), (35), жирной кривой обозначена сепаратриса, c – место ее пересечения с осью z : а – точное решение; б – фрагмент фазового портрета; B и C – особые точки на бесконечности

В случае произвольной концентрации O_2 (уравнения (33)) необходимо учитывать закон сохранения

числа атомов (25). Это позволяет получить из (33) систему двух дифференциальных уравнений для двух выбранных переменных. Так, система, описывающая эволюцию O , O_3 , имеет следующий вид:

$$\dot{y} = (y/4) (-A^2 + 2Ay + (6A - 4)z - y^2 - 9z^2 - 6yz);$$

$$\dot{z} = (y/4) (A^2 - 2Ay - (6A + 4)z + y^2 + 9z^2 + 6yz).$$

Фрагмент соответствующего фазового портрета, отвечающего квадранту с положительными концентрациями, приведен на рис. 2. Сравнение рис. 1,б и рис. 2 иллюстрирует, каким образом предположение о постоянстве концентрации O_2 влияет на качественное поведение системы.

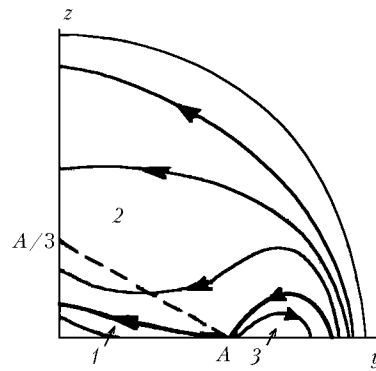


Рис. 2. Фрагмент фазового портрета системы (38): жирные линии обозначают бифуркационные кривые, штриховая линия – граница ТР

Число и характер особых точек остаются без изменения, но существенно иным становится их расположение. Наличие закона сохранения при произвольной концентрации O_2 накладывает ограничения на область изменения концентраций, позволяя им находиться лишь в ТР. Допустимой оказывается часть фазового пространства, ограниченная на рис. 2 прямой $3z_0 + y_0 = A - 2x_0 = B \leq A$. В пределах ТР поведение концентраций O , O_3 со временем для ситуаций с постоянной и переменной концентрацией O_2 различается лишь количественно. В принципе, однако, в более сложных ситуациях качественные изменения могут появиться и в физически значимых областях.

Рассмотрим еще случай ночной атмосферы, когда нет реакций фотодиссоциации и партнером в трехчастичном столкновении является посторонняя частица. Он включает четыре реакции – (17), (20), (21), (23). Отметим здесь, что величины концентраций кислородных составляющих различаются между собой на несколько порядков и фазовые портреты (траектории переменных в фазовом пространстве системы), изображенные непосредственно в реальных координатах, не дают наглядного представления о поведении фазовых траекторий. Поэтому бывает удобно перейти к новым переменным, чтобы получить наглядную картину. Если такие преобразования являются топологическими [41], то качественная структура фазового портрета (число и характер стационарных состояний)

при этом не меняется. Осуществим переход к безразмерным переменным по рецепту [50] с помощью масштабного преобразования

$$\tilde{t} = \alpha t, \quad \tilde{x} = \beta x, \quad \tilde{y} = \gamma y, \quad \tilde{z} = \delta z, \quad \tilde{M} = \mu M \quad (39)$$

в уравнениях для реакций (17), (21). При таком преобразовании система кинетических уравнений

$$\begin{aligned} dx/dt &= 2K_8 yz - K_4 Mxy, \\ dy/dt &= -K_8 yz - K_4 Mxy, \\ dz/dt &= -K_8 yz + K_4 Mxy \end{aligned} \quad (40)$$

с использованием $\beta = \lambda = \delta = \tilde{M}$, $\alpha = K_8/\tilde{M}$, $\mu = K_4/K_8$ примет вид

$$\begin{aligned} d\tilde{x}/d\tilde{t} &= 2\tilde{y}\tilde{z} - \tilde{M}\tilde{x}\tilde{y}, \\ d\tilde{y}/d\tilde{t} &= -\tilde{y}\tilde{z} - \tilde{M}\tilde{x}\tilde{y}, \\ d\tilde{z}/d\tilde{t} &= -\tilde{y}\tilde{z} + \tilde{M}\tilde{x}\tilde{y}. \end{aligned} \quad (41)$$

Как видим, в системе (41) есть только один параметр \tilde{M} , величина которого для условий атмосферы на высоте 30 км равна 0,421829. Вершины ТР определяются сохраняющейся величиной A и в плоскости (y, z) равны $(A, 0)$ и $(0, A/3)$. На высоте 30 км $A = 1,464 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В координатах $(y/10^{17}, z/10^{17})$ фазовый портрет системы (41) имеет вид, изображенный на рис. 3. При этом ясно видны качественные особенности фазового портрета. В то же время

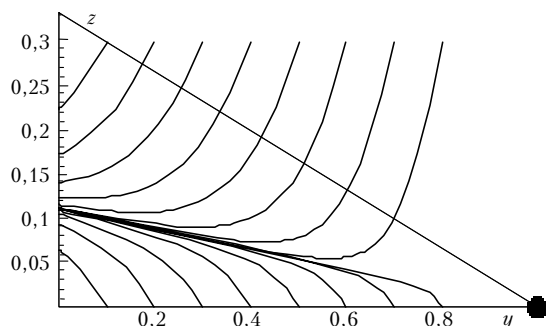


Рис. 3. Фазовый портрет реакций озонного цикла (17) и (21) (без реакций фотодиссоциации) с посторонней частицей в качестве третьего тела в тройных столкновениях ($y \rightarrow y/A$, $z \rightarrow z/A$). Ось z – стационарная прямая; вершина $y = A$; $z = 0$ – седло

число стационарных состояний, характер их устойчивости и характер поведения траекторий, т.е. та информация, которая дается фазовым портретом, остаются неизменными при переходе к реальным значениям параметров системы, как это и должно быть при топологических преобразованиях переменных. Однако в случае изображения его в реальных масштабах переменных картина расположения траекторий не будет столь наглядной.

Добавление тех или иных реакций в систему, вообще говоря, может изменить тип нелинейности системы и, соответственно, структуру ее фазового пространства. Подробный анализ изменений фазового

портрета ночной системы, при добавлении к реакциям (17), (21) реакций (20), (23), приведен в [43, 46]. Блок из этих четырех реакций характеризуется наличием двух стационарных состояний в пределах треугольника реакций – в вершине $y = A$, $z = 0$ находится седло, вершина $y = 0$, $z = 0$ является сложной особой точкой с устойчивым сектором внутри ТР. Учет всех реакций ночного случая без реакции (23) дает ту же самую качественную картину. Добавление реакции рекомбинации атомов кислорода (23) оставляет в ТР лишь одну особую точку $y = 0$, $z = 0$ – сложную особую точку с устойчивым сектором внутри ТР.

Мы остановились так подробно на случае озонного цикла без излучения, чтобы наглядно продемонстрировать тот факт, что фазовый портрет дает полную информацию о траекториях системы, показывая области с разным качественным поведением траекторий в зависимости от начальных условий и тенденции долговременного изменения решений. Подчеркнем, что информация о системе в таком объеме не может быть получена иными методами.

2.3. Полный набор реакций

При проведении полного качественного анализа системы уравнений озонного цикла в кислородной атмосфере все реакции были разделены на четыре блока, различающиеся реакциями фотодиссоциации: «ночной» случай – в отсутствие реакций фотодиссоциации, случаи наличия одной из двух реакций фотодиссоциации и, наконец, полный вариант (12)–(23). Каждый из этих блоков, в свою очередь, включал три части, различающиеся партнерами в тройных столкновениях: M – посторонняя частица, третья частица – одна из кислородных составляющих O_2 , O , O_3 , и полный вариант. Для всех рассмотренных ситуаций были получены все возможные стационарные состояния и проанализирован их характер устойчивости. Был также проведен анализ изменений фазовых портретов при изменении полного числа кислородных частиц A .

В каждой группе в качестве минимального набора брались две реакции – образование озона в тройном столкновении и разрушение озона атомарным кислородом плюс соответствующие реакции фотодиссоциации. Далее эти реакции дополнялись другими до исчерпания всех реакций в группе. Отметим следующие особенности, присущие системе реакций между кислородными составляющими. С одной стороны, она является в высокой степени нелинейной, обнаруживая такие характерные черты, как наличие множественных стационарных состояний и изменение их числа и характера устойчивости при изменении параметра системы A . Максимально возможным является наличие четырех стационарных состояний внутри ТР для системы реакций (12), (14), (21), из которых два являются устойчивыми. В системах реакций, не содержащих реакции рекомбинации атомарного кислорода, обнаруживаются бифуркации при изменении параметра A . Так, при концентрациях, типичных для атмосферы, система имеет устойчивый

узел внутри ТР с ненулевыми концентрациями всех кислородных составляющих и седло в вершине $y = A$, $z = 0$. По мере уменьшения A устойчивый узел приближается к вершине $y = A$, $z = 0$ и при определенном значении A сливается с ней, так что остается единственный устойчивый узел в вершине $y = A$, $z = 0$. Перечисленные черты, совершенно явные для определенных наборов реакций из рассматриваемого списка, исчезают при принятии во внимание всех возможных реакций. Особую роль в этом играют реакции рекомбинации атомарного кислорода. Если бы иметь возможность селективировать реакции в системе, то в химическом реакторе можно было бы наблюдать многие черты кислородной системы, обусловленные ее нелинейностью.

Сравнение всех имеющихся фазовых портретов убеждает в том, что простейшим блоком реакций, отражающим характерные черты системы в целом, является блок из пяти реакций, включающий две реакции фотодиссоциации, реакцию образования озона в трехчастичном столкновении, реакцию разрушения озона в столкновении с атомарным кислородом и реакцию рекомбинации атомарного кислорода (результат, полученный совместно с Е.П. Гордовым и А.З. Фазлиевым, подробное описание которого будет опубликовано позднее). Именно этот блок может быть использован для построения базовой модели более общих атмосферных фотохимических систем.

Характерными ситуациями для наблюдения в химических реакторах могут быть следующие. Прежде всего, в случаях без излучения либо с излучением, разрушающим только озон, устойчивым будет состояние с нулевыми концентрациями озона и атомарного кислорода, т.е. будет присутствовать только молеку-

лярный кислород. В случаях с излучением, разрушающим либо только молекулярный кислород, либо и молекулярный кислород, и озон, устойчивым является состояние с ненулевыми концентрациями всех трех кислородных составляющих. Это справедливо и для чисто кислородных систем, и для систем с наличием постороннего газа, не реагирующего с кислородными составляющими, и с учетом всех возможных в рассматриваемых случаях реакций. Бифуркации могут иметь место во всех случаях, кроме «ночного». Их можно было бы наблюдать, если бы удалось нейтрализовать реакции рекомбинации атомарного кислорода.

В общем, по мере учета все большего числа реакций структура фазового портрета упрощается, и в итоге, при учете всех 12 реакций, остается одно стационарное состояние внутри ТР – устойчивый узел, состояние с ненулевыми концентрациями кислородных составляющих. На рис. 4 приведены фазовые портреты полной системы и системы без реакции (23) для констант, отвечающих 30 км. Здесь же даны фазовые портреты минимального блока с включением и без включения реакции (23). Таким образом, включение реакции (23) в озонный цикл является принципиальным, так как именно ее присутствие ликвидирует возможность при определенных значениях A получить состояние с нулевыми концентрациями O_2 и O_3 .

Как уже говорилось, способ построения малоразмерных моделей, предложенный в [7], использует обычное в нелинейном анализе разделение переменных на группы с близкими и сильно различающимися временами релаксации. Основой для такого разделения в [7] являются времена релаксации в рамках отдельно рассматриваемого уравнения для каждого реагента.

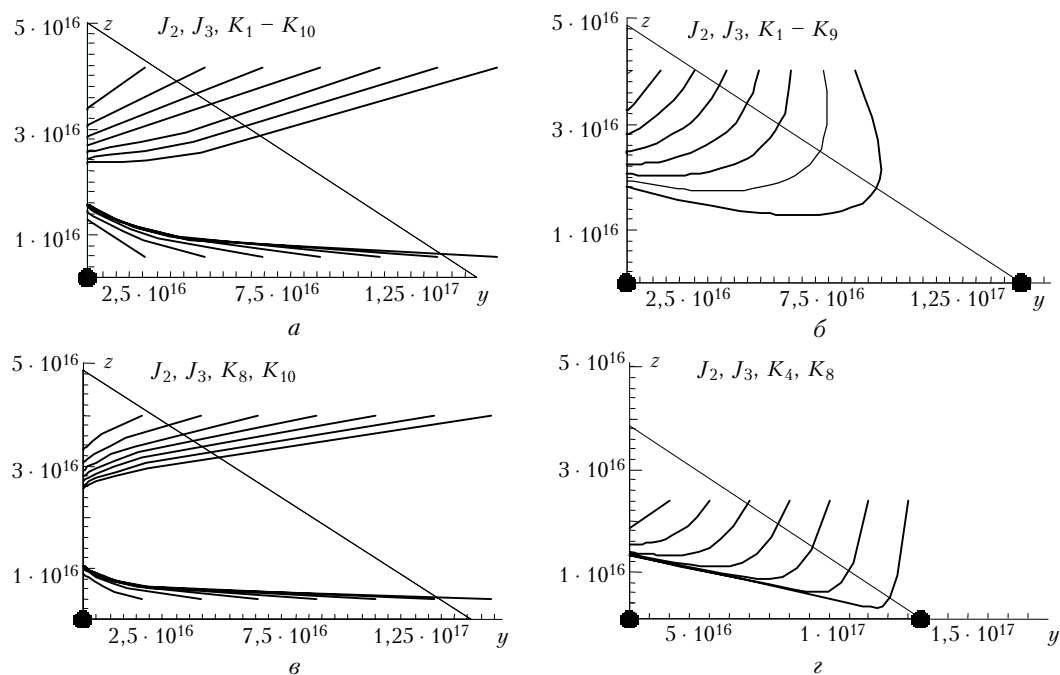


Рис. 4. Фазовые портреты полной системы реакций и системы без реакции рекомбинации атомов кислорода (23) вместе с соответствующими фазовыми портретами малоразмерных моделей для условий на высоте 30 км

По-видимому, последний подход не будет универсальным для всех атмосферных фотохимических ситуаций. Так, например, в случае чисто кислородной атмосферы для стратосферных условий молекулярный кислород является медленной переменной, а атомарный кислород – быстрой переменной. Результатом именно такого подхода является уравнение (27) для концентрации озона, которое определяет единственное стационарное состояние, не подверженное каким-либо качественным изменениям при вариациях полного числа кислородных частиц A . Поэтому это уравнение не может служить малоразмерной моделью для системы реакций (12) – (22).

3. Малоразмерная модель кислородно-водородной атмосферы

Выше нами был произведен качественный анализ для чисто кислородной атмосферы, когда объектом изучения являлась система кинетических уравнений для трех кислородных составляющих.

Для сохранения геометрической наглядности и возможности интерпретации полученных результатов важно найти компромиссный вариант, позволяющий включать в рассмотрение различные реагирующие с кислородными составляющими вещества, но в то же время сохранять преимущества качественного анализа в части прогнозирующих обобщений. Один из возможных путей – моделирование учета дополнительных веществ и реакций введением источников и стоков в уравнения для кислородных составляющих – обсуждался в [48]. Здесь остановимся на другом подходе, когда уравнения простой модели получаются на основе дополнительных соображений. Анализ динамики реагентов в кислородно-водородной атмосфере будет использован для иллюстрации применения такого подхода в реалистичной задаче.

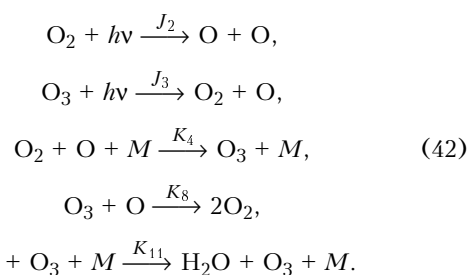
3.1. Выбор простой модели

Мы опирались в [53] на анализ кислородно-водородной атмосферы, опубликованный в [23], и считали соответствующий набор реакций правильно отражающим реальность. Модель [23] определяется кинетическими уравнениями, описывающими динамику кислородно-водородной системы в мезосфере, и учитывает влияние источника водяного пара и стоков кислорода и атомарного и молекулярного водорода. Получающиеся уравнения исследованы в [23] на наличие множественности стационарных состояний с положительным результатом. Причиной появления множественных стационарных состояний в рассматриваемой системе являлись внешние воздействия на систему (источники и стоки). Мы исследовали некоторую гипотетическую систему в качестве простой модели, приближенно описывающей действительную систему, чтобы проследить сохранение качественных черт простой модели при переходе к реалистичной модели. Мы также хотели проследить, насколько

особенности поведения, присущие озонному циклу в кислородной атмосфере, сохраняются при включении в систему водородных составляющих.

В качестве более простой системы мы избрали упрощенную систему реакций, предложенную в [51] для описания процессов в стратосфере и содержащую помимо чисто кислородных реакций некую гипотетическую суммарную реакцию водорода с озоном. Авторы [51] связывают разрушение озона в стратосфере с водородной продувкой озонового слоя, являющейся результатом эндогенной активности Земли. Отдавая себе отчет в том, что на самом деле такая реакция еще никем не обнаружена, мы добавили ее к кислородному блоку потому, что получившаяся система, с одной стороны, допускает точный качественный анализ, и с другой стороны, отражает какие-то черты кислородно-водородной системы. Такое допущение оказалось оправданным апостериорно, так как с помощью простой модели нам стала более понятна действительная система.

Итак, рассматривается следующая система реакций:



Кинетические уравнения, описывающие поведение концентраций, имеют вид

$$\begin{aligned} dx/dt &= -J_2 x - K_4 Mxy + J_3 z + K_{11} Mzh + 2K_8 yz, \\ dy/dt &= 2J_2 x - K_4 Mxy + J_3 z - K_8 yz, \\ dz/dt &= K_4 Mxy - J_3 z - K_{11} Mzh - K_8 yz, \\ -dw/dt &= dh/dt = -K_{11} Mzh. \end{aligned} \quad (43)$$

Величины x , y , z , h , w означают концентрации O_2 , O , O_3 , H_2 и H_2O . Для данной системы существуют два закона сохранения, отвечающих сохранению атомов O и H в химических реакциях:

$$\begin{aligned} 2x + 3z + y + w &= A_1; \\ 2h + 2w &= B; \\ A_1 - B/2 &= A. \end{aligned} \quad (44)$$

Система (43) имеет четыре стационарных состояния, три из которых совпадают с таковыми для чисто кислородной атмосферы и одно привнесено реакцией, включающей водород.

Пространство концентраций рассматриваемой системы является, вообще говоря, пятимерным. Однако законы сохранения (44) определяют в пространстве концентраций поверхность [52], в данном случае трехмерную. Ее пересечение с неотрицательными векторами

$C_i = 0$ (C_i – концентрации веществ) дает трехмерный многогранник реакции, который уже поддается визуализации. Как оказалось, в зависимости от соотношения исходных концентраций ($A_1 > B/2$, $A_1 = B/2$, $A_1 < B/2$) эволюция системы может следовать трем сценариям. Стационарные состояния во всех случаях имеют характер сложных особых точек с устойчивыми либо неустойчивыми секторами в определенных плоскостях. В случае $A_1 > B/2$ в многограннике реакций находятся два стационарных состояния, одно внутри и одно в вершине многогранника. В других случаях единственное стационарное состояние находится в вершине многогранника, в то время как остальные состояния лежат вне его пределов и являются нефизическими, имея отрицательные координаты.

3.2. Сравнение с результатами реалистичной модели

Итак, в нашей упрощенной модели (42), для которой возможен полный и наглядный качественный анализ, присутствуют характерные черты поведения, которые, в принципе, могут появиться и в более реальной модели. Непосредственное сравнение между моделями достаточно проблематично. В самом деле, в реальной модели [23] присутствуют источники и стоки, в то время как модель (42) обладает законами сохранения. Кроме того, в ней наличествует лишь одна реакция, включающая водородные составляющие, и поэтому поведение водородсодержащих веществ в ней нельзя сравнивать с таковым в модели [23]. Однако анализ поведения кислородных составляющих в обеих моделях возможен и дает основу для их сравнения.

В работе [53] были приведены зависимости концентраций O и O_3 от времени и фазовые траектории $z(y)$ для упрощенной и реальной моделей при нескольких сравнимых значениях концентраций. Тенденции их изменений совпадали в обеих моделях. Тем самым было показано, что в принципе качественные особенности реальных моделей могут сохраняться в гораздо более простых, доступных для полного анализа. Обсудим эту ситуацию несколько более подробно (см. также [4]).

Согласно малоразмерной модели (42) для поведения кислородных составляющих есть два варианта: один приводит к ненулевым концентрациям кислородных составляющих, т.е. к стационарному состоянию внутри рассматриваемого многогранника реакций, и другой – с нулевыми концентрациями кислородных составляющих и, соответственно, со стационарным состоянием в его вершине. Имея в виду, что в малоразмерной модели (42) имеются два типа поведения, разграниченных соотношением концентраций $A_1 = B/2$, мы провели более подробные расчеты для модели [23], надеясь найти и для нее соответствующую границу. Для этого система дифференциальных уравнений, определяющая модель [23], решалась численно при фиксированных значениях источников и стоков, но при вариации начальных условий по переменным H_2 и H_2O . Некоторые результаты расчетов приведены на рис. 5. Картина рис. 5,а отвечает концентрациям H_2 и H_2O в мезосфере.

Поведение концентраций атомарного кислорода и озона (рис. 5,б) характеризуется наличием минимума и последующим ростом до стационарных значений. Глубина минимума зависит от начальных значений концентраций H_2 и H_2O и в принципе может достигать

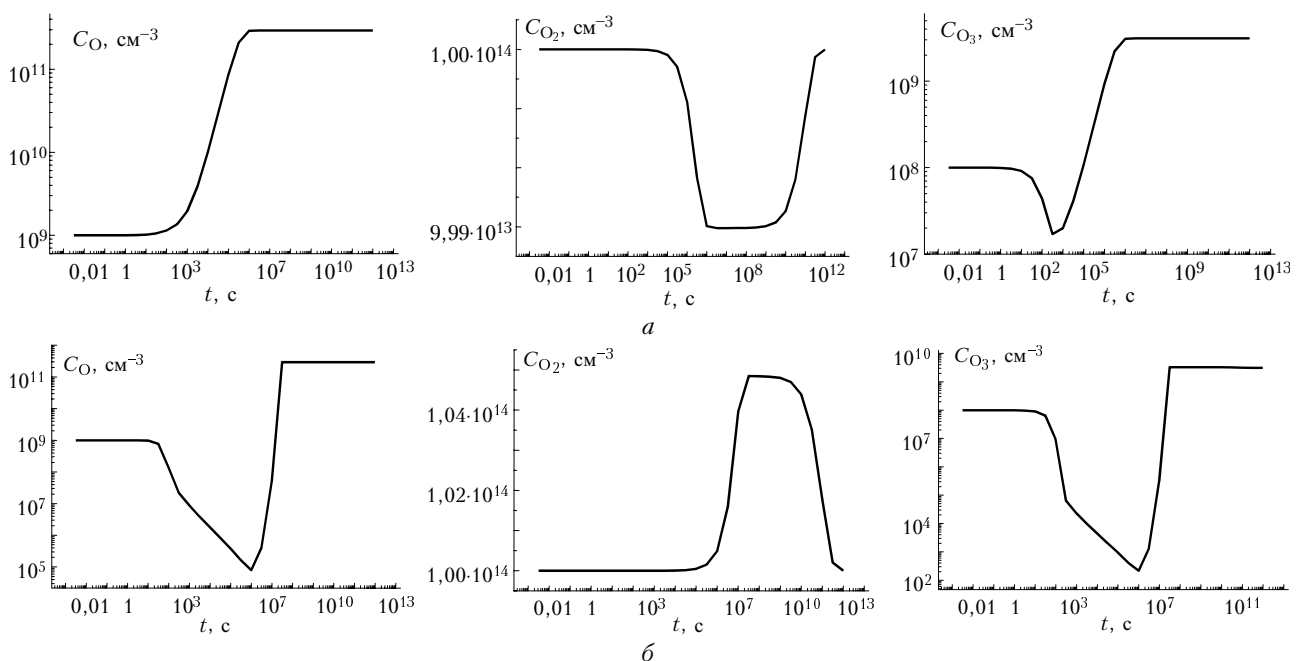


Рис. 5. Поведение концентраций кислородных составляющих в модели [23] для нескольких наборов начальных условий: а – $[H_2]_0 = 10^8$; $[H_2O]_0 = 10^9$; б – $[H_2]_0 = 10^8$; $[H_2O]_0 = 10^{13}$

нулевых значений, после чего рост концентраций будет невозможен. Граница между этими типами поведения при заданных значениях источников и стоков ($k_H = 10^{-3}$, $k_{H_2} = 10^{-2} k_H$, $f = 10^3$, $k_{O_2} = f/10^{14}$) и при начальной концентрации водорода $\sim 10^7$ см⁻³ определяется значением концентрации водяного пара $\sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³, что отвечает давлению $1,8 \cdot 10^{-6}$ мбар. Для высоты 70 км это примерно в 20 раз меньше полного давления и на порядок меньше давления насыщающего пара при соответствующей температуре, однако выше существующей при этих условиях концентрации водяного пара на 2–3 порядка. При других значениях источников, стоков и концентраций H₂ граница, естественно, будет смещаться. Отметим, что описанные результаты получены при использовании пакета программ Mathematica.

Заключение

В литературе имеется уже довольно много работ, в которых системы уравнений, описывающие атмосферные химические процессы, анализируются с точки зрения нелинейной динамики. Это обусловлено нелинейностью соответствующих кинетических уравнений, и успех такого анализа в большой степени зависит от возможности построить малоразмерную модель явления. Первые работы в этом направлении рассматривали отдельные элементарные (малоразмерные) блоки озонного цикла [41–43] и не обнаружили в них каких-либо качественных особенностей. Однако появились работы, в которых достаточно сложные наборы реакций продемонстрировали типичные «нелинейные» черты, такие, как множественность стационарных состояний, периодические колебания и появление и исчезновение стационарных состояний при изменении параметров системы. Одно из таких проявлений – переходы между режимами с высоким и низким содержанием NO_x – обнаружено в тропосфере в загрязненных районах и в условиях зимней стратосферы в высоких широтах. Благодаря построению малоразмерной модели соответствующих химических процессов объяснен механизм этого перехода. Другим характерным примером является построение малоразмерной модели для антарктической стратосферы, которая позволила проследить бифуркации стационарных состояний в течение явления озонной дыры в 1987 г.

Возвращение к анализу озонного цикла в кислородной атмосфере [3, 4, 44–49, 53] показало, что и ему внутренне присущи особенности, обусловленные нелинейностью. В связи с этим обнаружена особая роль реакции рекомбинации атомарного кислорода, введение которой подавляет как наличие множественных состояний, так и появление бифуркаций при изменении полного числа кислородных частиц в системе (отметим, что в работе [29] эта реакция не учитывалась). Малоразмерная модель кислородной атмосферы, включающая 5 реакций, может оказаться полезной для дальнейшего анализа. Малоразмерная модель

кислородно-водородной атмосферы, являющаяся, в сущности, эмпирической, тем не менее позволила определить для реальной модели области с различными типами поведения кислородных составляющих.

Таким образом, оба подхода к получению малоразмерных моделей, один из которых стартует от исчерпывающих систем кинетических уравнений для реакций в атмосфере, и другой – от уравнений для элементарных наборов реакций, способствуют более глубокому пониманию атмосферных химических процессов.

Автор благодарит Е.П. Гордова и А.З. Фазлиева за постоянное и плодотворное сотрудничество и конструктивную критику.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00-05-65209.

1. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 376 с.
2. Андропова Н.Г., Бабанова В.В., Кароль И.Л., Киселев А.А., Кудрявцев А.П., Морозова И.А., Розанов Е.В., Фролькис В.А. Радиационно-фотохимические модели атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 192 с.
3. 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 атмосф. и океана. 1996. Т. 9. № 9. С. 1272–1286.
4. Gordov E.P., Rodimova O.B., and Fazliev A.Z. Simple models for dynamics of complex atmospheric-optical processes // Proc. of SPIE, Sixth International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics. 1999. V. 3983. P. 562–571.
5. Хакем Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 419 с.
6. Feigin A.M., Kononov I.B. On the possibility of complicated dynamic behavior of atmospheric photochemical systems: Instability of the Antarctic photochemistry during the ozone hole formation // J. Geophys. Res. D. 1996. V. 101. № 20. P. 26023–26038.
7. Feigin A.M., Kononov I.B., Molkov Y.I. Toward an understanding of the nonlinear nature of atmospheric photochemistry: Essential dynamic model of the mesospheric photochemical system // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. № 19. P. 25447–25460.
8. Prather M.J., McElroy M.B., Wofsy S.C., Logan J.A. Stratospheric chemistry: Multiple solutions // Geophys. Res. Lett. 1979. V. 6. № 3. P. 163–164.
9. Noxon J.F. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy // Science. 1975. V. 189. № 4202. P. 547–549.
10. Fox J.L., Wofsy S.C., McElroy M.B., Prather M.J. A stratospheric chemical instability // J. Geophys. Res. C. 1982. V. 87. № 13. P. 11126–11132.
11. White W.H., Dietz D. Does the photochemistry of the troposphere admit more than one steady state? // Nature. 1984. V. 309. P. 242–244.
12. Kasting J.F., Ackerman T.P. High atmospheric NO_x levels and multiple photochemical steady states // J. Atmos. Chem. 1985. V. 3. P. 321–340.
13. Stewart R.W. Multiple steady states in atmospheric chemistry // J. Geophys. Res. D. 1993. V. 98. № 11. P. 20601–20611.

14. *Stewart R.W., Hameed S., Pinto J.P.* Photochemistry of tropospheric ozone // *J. Geophys. Res.* 1977. V. 82. P. 3134–3140.
15. *Krol M.C.* Comment on «Multiple steady states in atmospheric chemistry» by Richard W. Stewart // *J. Geophys. Res.* D. 1995. V. 100. № 6. P. 11699–11702.
16. *Thompson A.M.* The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: Probable past and future changes // *Science.* 1992. V. 256. P. 1157–1165.
17. *Thompson A.M., Stewart R.W., Owens M.A., Herwehe J.A.* Sensitivity of tropospheric oxidants to global chemical and climate change // *Atmos. Environ.* 1989. V. 23. P. 519–532.
18. *Zimmermann J., Poppe D.* Non-linear chemical couplings in the tropospheric $\text{NO}_x - \text{HO}_x$ gas phase chemistry // *J. Atmos. Chem.* 1993. V. 17. P. 141–155.
19. *Madronich S.* Tropospheric chemistry and its response to UV changes, in *The Role of the Stratosphere in Global Change* / Ed. by M.-L. Chanin. NATO ASI Ser. 1993. Ser. I. № 18. P. 437–461.
20. *Madronich S., Hess P.* The oxidizing capacity of the troposphere and its changes, in *Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants* // Proc. of the Sixth European Symposium Held in Varese (Italy) 18–22 October 1993 / Ed. by G. Angeletti and G. Restelli. Rep. EUR 15609/1 EN. P. 5–13. Office for Official Publ. Of the Eur. Commun., Luxembourg, 1994.
21. *Kleinman L.I.* Low and high NO_x tropospheric photochemistry // *J. Geophys. Res.* D. 1994. V. 99. № 8. P. 16831–16838.
22. *Kleinman L.I.* Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO_x regimes // *J. Geophys. Res.* D. 1991. V. 96. № 11. P. 20721–20733.
23. *Yang P., Brasseur G.P.* Dynamics of the oxygen-hydrogen system in the mesosphere. I. Photochemical equilibria and catastrophe // *J. Geophys. Res.* D. 1994. V. 99. № 10. P. 20955–20965.
24. *Lorenz E.N.* Dimensionality of weather and climate attractors // *Nature.* 1991. V. 353. P. 241–244.
25. *Tsoins A.A., Elsner J.B.* Chaos, strange attractors, and weather // *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 1989. V. 70. P. 14–23.
26. *Yang P., Brasseur G.P., Gille J.C., Madronich S.* Dimensionalities of ozone attractors and their global distribution // *Physica.* D. 1994. V. 76. P. 331–343.
27. *Feigin A.M., Kononov I.B.* On the possibility of complicated dynamic behavior of atmospheric photochemical systems: Instability of the Antarctic photochemistry during the ozone hole formation // *J. Geophys. Res.* D. 1996. V. 101. № 20. P. 26023–26038.
28. *Komhyr W.D., Grass R.D., Reitelbach P.L., Kuester S.E., Franchois P.R., Fanning M.L.* Total ozone, ozone vertical distributions, and stratospheric temperatures at South pole, Antarctica, in 1986 and 1987 // *J. Geophys. Res.* 1989. V. 94. P. 11429–11436.
29. *Kononov I.B., Feigin A.M., Muchina A.Y.* Toward an understanding of the nature of atmospheric photochemistry: Multiple equilibrium states in the high-latitude lower stratospheric photochemical system // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104. № 3. P. 3669–3689.
30. *Sonnenmann G.* Can energy dissipation related to internal chemical oscillations contribute to the occurrence of small-scale fluctuations in atmospheric density profiles? (abstract) // COSPAR XXII Plenary Meeting. P. 390. Budapest, 1980.
31. *Sonnenmann G., Fichtelmann B.* Enforced oscillations and resonances due to internal non-linear processes of photochemical systems in the atmosphere // *Acta Geod. Geophys. Mont. Hung.* 1987. V. 22. № 1–2. P. 301–311.
32. *Fichtelmann B., Sonnenmann G.* The strange attractor in the photochemistry of ozone in the mesopause region // *Acta Geod. Geophys. Mont. Hung.* 1987. V. 22. P. 313–319.
33. *Fichtelmann B., Sonnenmann G.* On the variation of ozone in the upper mesosphere and lower thermosphere: A comparison between theory and observation // *Z. Meteorol.* 1989. V. 39. P. 297–308.
34. *Sonnenmann G.* Ozone-Siene Natürliche Variabilität und anthropogene Beeinflussung. Akademie. Berlin, 1991. P. 263–282.
35. *Fichtelmann B., Sonnenmann G.* Non-linear behavior in the photochemistry of minor constituents in the upper mesosphere // *Ann. geophys.* 1992. V. 10. P. 719–728.
36. *Sonnenmann G., Ebel A., Kremp C., Fichtelmann B., Berger U.* The global NO distribution computed on the basis of a dynamic 3D-model and implication on the winter anomaly of the D-layer // *Adv. Space Res.* 1995. V. 16. № 1. P. 133–136.
37. *Sonnenmann G., Fichtelmann B.* Subharmonics, cascades of period doubling and chaotic behavior of photochemistry of the mesopause region // *J. Geophys. Res.* D. 1997. V. 102. № 1. P. 1193–1203.
38. *Kononov I.B., Feigin A.M.* Toward an understanding of the nature of atmospheric photochemistry: Origin of the complicated dynamic behavior of the mesospheric photochemical system // *Nonlinear Process. Geophys.* 2000. V. 7. № 1. P. 87–104.
39. *Chapman S.* On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere // *Phil. Mag. Ser. 7.* 1930. V. 10. № 64. P. 369–383.
40. *Баутин Н.Н., Леонтович Е.А.* Методы и приемы качественного анализа динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 494 с.
41. *Kozak J.J., Nicolis G., Kress J.W., Sanglier M.* Non-equilibrium phenomena in the kinetics of photochemical ozone production // *J. Non-Equilibrium Thermodyn.* 1979. V. 4. № 2. P. 67–74.
42. *Karol I.L.* Systems modelling of stratospheric ozone transport and photochemistry // *Pure and Appl. Geophys.* 1980. V. 118. № 3. P. 695–705.
43. *Шабалова М.В.* Качественное исследование уравнений фотохимического баланса атмосферного озона // Труды ГОИ. 1985. Вып. 494. С. 77–82.
44. *Гордов Е.П., Родимова О.Б., Смирнов Ю.Е.* Качественное исследование системы уравнений озонного цикла // *Оптика атмосф.* 1988. Т. 1. № 7. С. 56–63.
45. *Гордов Е.П., Родимова О.Б., Сенников В.А.* О влиянии различных реакций озонного цикла в отсутствие излучения на его стабильность // *Оптика атмосф. и океана.* 1993. Т. 6. № 4. С. 452–457.
46. *Моношкина В.Г., Родимова О.Б.* Качественный анализ уравнений озонного цикла в отсутствие излучения // *Оптика атмосф. и океана.* 1992. Т. 5. № 2. С. 146–154.
47. *Гордов Е.П., Родимова О.Б., Сенников В.А.* Влияние прихода и ухода кислородных составляющих на стабильность озонного цикла // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7. № 7. С. 909–913.
48. *Гордов Е.П., Родимова О.Б., Сенников В.А., Фазлиев А.З.* Качественный анализ модели кислородной атмосферы. Часть 1. Приближение малых источников и стоков // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7. № 9. С. 1288–1296.
49. *Гордов Е.П., Фазлиев А.З.* Качественный анализ модели кислородной атмосферы. Часть 2. Пары источник и сток

- // Оптика атмосф. и океана. 1995. Т. 8. № 9. С. 1383–1393.
50. *Вольтер Б.В., Сальников И.Е.* Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 198 с.
51. *Сывороткин В.Л., Садовский Н.А.* Рифтогенез, озоновый слой и уровень мирового океана // Докл. АН. 1992. Т. 323. № 4. С. 731–733.
52. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
53. *Гордов Е.П., Родимова О.Б., Фазлиев А.З.* О динамике простой системы реакций, моделирующей кислородно-водородный цикл в мезосфере // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1290–1293.

О.В. Родимова. **Multiple steady states in the atmospheric photochemistry.**

The review is presented of the papers devoted to the search for peculiarities conditioned by the nonlinearity of equations under study in the systems of atmospheric photochemistry. The tendency to construct low-order models of photochemical processes accounting for their main qualitative features is underlined. Two approaches to obtaining the low-order models are described, one of which starts from exhaustive sets of kinetic equations for the reactions in the atmosphere and another is based on the analysis of equations of the elementary reaction sets. Both approaches contribute to the further insight into the atmospheric chemical processes.