

**МЕТОДЫ И СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ  
ОБРАБОТКА ДАННЫХ ДИСТАНЦИОННОГО ЗОНДИРОВАНИЯ**

УДК 541.124/128+536.75.517.9

**Е.П. Гордов, О.Б. Родимова, В.А. Сенников**

**О ВЛИЯНИИ РАЗЛИЧНЫХ РЕАКЦИЙ ОЗОННОГО ЦИКЛА  
В ОТСУТСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЕГО СТАБИЛЬНОСТЬ**

Рассмотрено несколько наборов реакций озонного цикла в отсутствие излучения. Получены их фазовые портреты в треугольнике реакций. Найдены изменения, вносимые в фазовый портрет каждой из дополнительных реакций. Показано, что в системе, включающей все исследованные здесь реакции, стационарным является состояние с нулевой концентрацией озона. Однако реально это стационарное состояние недостижимо из-за чрезвычайно большого характерного времени процесса.

1. Возникший несколько лет тому назад вопрос о природе физических процессов, ответственных за сезонные уменьшения концентрации стратосферного озона над некоторыми участками земной поверхности, явился предметом широких, не только научных, дискуссий. До сих пор, однако, нельзя сказать с уверенностью, естественные или антропогенные факторы играют основную роль в этом уменьшении.

Мы хотим ответить на следующий вопрос: могут ли изменения в атмосферных фотохимических процессах, вызванные появлением дополнительных реакций и реагирующих веществ, привести к качественным изменениям в поведении кислородных составляющих? Мы используем математический аппарат качественного анализа систем нелинейных дифференциальных уравнений [1, 2], который наилучшим образом приспособлен для поиска ответа на поставленный вопрос. Отметим, что ранее были попытки применить этот аппарат для анализа устойчивости в малом стационарных состояний цикла Чепмена [3–6].

В настоящей статье рассмотрены простейший озонный цикл в отсутствие излучения, а также изменения, вносимые в его фазовый портрет учетом двух дополнительных реакций.

2. Простейшая возможная система реакций озонного цикла включает образование озона в трехчастичном столкновении и его распад в столкновении с атомом кислорода



где M – произвольная частица. Качественный анализ системы реакций (1) с  $\text{M} = \text{O}_2$  был представлен в [7], где на его основе обсуждена разница в поведении этой и подобной ей системы с постоянной концентрацией  $\text{O}_2$ .

Если рассматривать процесс (1) как происходящий в гомогенном закрытом изотермическом реакторе, он описывается следующей системой дифференциальных уравнений для концентраций ( $[\text{O}_2] = \tilde{x}$ ,  $[\text{O}] = \tilde{y}$ ,  $[\text{O}_3] = \tilde{z}$ ,  $[\text{M}] = \tilde{M}$ )

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{x}} &= -k_2 \tilde{M} \tilde{x} \tilde{y} + 2k_3 \tilde{y} \tilde{z}, \\ \dot{\tilde{y}} &= -k_2 \tilde{M} \tilde{x} \tilde{y} - k_3 \tilde{y} \tilde{z}, \\ \dot{\tilde{z}} &= k_2 \tilde{M} \tilde{x} \tilde{y} - k_3 \tilde{y} \tilde{z}. \end{aligned} \quad (2)$$

Будем предполагать, что M не является молекулой  $\text{O}_2$  или  $\text{O}_3$ , или атомом O. Такая ситуация, в принципе, могла бы отвечать веществам O,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , помещенным в резервуар из газа, не

вступающего с ними в реакции ( $N_2$ , He и т.п.). Мы рассматриваем эту модельную ситуацию с целью получения для анализа простейшей системы уравнений.

Переходя в (2) для удобства к безразмерным переменным

$$t = \alpha \tilde{t}, \quad x = \beta \tilde{x}, \quad y = \gamma \tilde{y}, \quad z = \delta \tilde{z}, \quad M = \mu \tilde{M}, \quad (3)$$

где

$$\beta = \gamma = \delta, \quad \alpha = k_3 / \gamma, \quad \mu = k_2 / k_3 \quad (4)$$

и абсолютное значение  $\gamma$  не играет роли (оно может быть выбрано, например, равным единице), получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -Mxy + 2yz, \\ \dot{y} &= -Mxy - yz, \\ \dot{z} &= Mxy - yz. \end{aligned} \quad (5)$$

Как известно, эта система должна решаться с учетом закона сохранения числа атомов, участвующих в реакциях, а именно

$$2\tilde{x} + \tilde{y} + 3\tilde{z} = \tilde{A}$$

или

$$2x + y + 3z = \gamma \tilde{A} = A \quad (6)$$

в переменных (3). С помощью закона сохранения (6) система (5) может быть сведена к системе двух уравнений для любой выбранной пары переменных. Так, например, для переменных  $y, z$  имеем

$$\begin{aligned} \dot{y} &= -(AM/2)y + (3M/2 - 1)yz + (M/2)y^2, \\ \dot{z} &= (AM/2)y + (-3M/2 - 1)yz - (M/2)y^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Система (7) имеет в конечной части плоскости одну особую точку – седло ( $y = A, z = 0$ ) и одну особую прямую (прямую, состоящую из особых точек), описываемую уравнением  $y = 0$ . Физически допустимой областью для  $y, z$  является первый квадрант, так как концентрации не могут быть отрицательными. В этом квадранте закон сохранения (6) выделяет конечную область – так называемый треугольник реакции, поэтому концентрации не могут превышать определенные значения. Треугольник реакции в проекциях на три плоскости и в трехмерном пространстве  $x, y, z$  представлен схематически на рис. 1 с изображенными на нем траекториями и сепаратрисами седла. Траектории, стартующие из любой точки треугольника, заканчиваются на особой прямой с нулевой концентрацией  $O$  и с некоторыми конечными значениями концентраций  $O_3$  и  $O_2$ . Области треугольника, разделенные сепаратрисой седла, не могут быть связаны траекториями между собой.

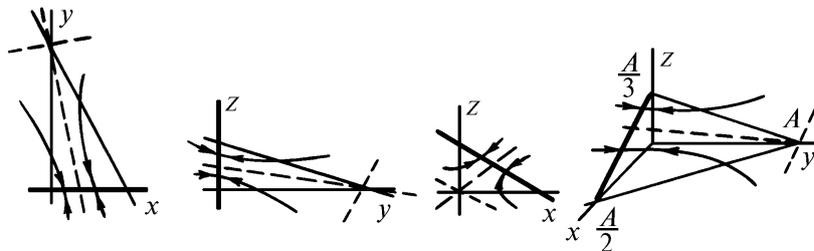
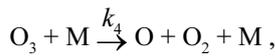


Рис. 1. Трехмерный фазовый портрет и его проекции для системы (4)

3. Рассмотрим теперь систему реакций (1), дополненную реакцией, обратной к реакции образования озона (1), и реакцией рекомбинации атомов кислорода



На рис. 2 изображены трехмерные фазовые портреты для случая последовательного учета реакций (8) и их проекции на плоскость  $y, z$ . Для наглядности оси обозначены символами кислородных составляющих. Видно, что учет дополнительных реакций меняет фазовый портрет системы. Так, учет обратной реакции, т.е. дополнительный канал распада озона, <сжимает> особую прямую в сложную особую точку в начале координат, оставляя седло неизменным. Учет реакции рекомбинации оставляет неизменной особую прямую, но смещает седловую особую точку в нефизическую область отрицательных концентраций и меняет ее характер. При значениях параметров, отвечающих атмосферным концентрациям и скоростям реакций (см. ниже), эта точка имеет координаты  $x > 0, y < 0, z > 0$  и является узлом. Одновременный учет обеих реакций (8) оставляет в треугольнике реакций одну особую точку в начале координат, которая является сложной и в пределах треугольника имеет узловой сектор. Итак, изменения оказываются существенными. Особенно впечатляет учет обратной реакции – стационарным состоянием системы является состояние с нулевыми концентрациями и атомарного кислорода, и озона (см. рис. 2, в, з). Так как (1), (8) являются реакциями, естественным образом протекающими в атмосфере, а полного исчезновения озона не наблюдается даже в течение полярной ночи, возникает вопрос о соответствии рассматриваемой модели реальному состоянию озоносферы. Ответ на него может быть получен с помощью конкретных расчетов.

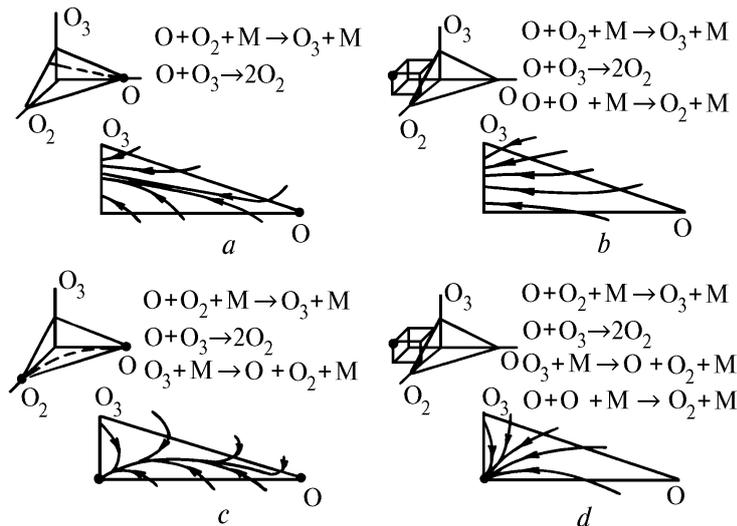


Рис. 2. Трехмерные фазовые портреты и их проекции на плоскость  $y, z$  для четырех наборов реакций. Траектории на плоскости отвечают случаю  $M = 1, A = 1$

4. Система уравнений для концентраций  $O, O_3$  для случая рис. 2, з (аналогичная системе (7)) имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{y} &= -(A M/2) y + M z + (3 M/2 - 1) y z + (M/2 - 2 c M) y^2, \\ \dot{z} &= (A M/2) y - M z + (-3 M/2 - 1) y z - (M/2) y^2 \end{aligned} \quad (9)$$

где, дополнительно к соотношениям (3), (4), имеются следующие:

$$\gamma = k_2/k_4, \quad c = k_1/k_2. \quad (10)$$

Картина поведения траекторий, изображенная на рис. 2, з, отвечает системе (9) с  $A = 1, M = 1$ , то есть случаю, когда все члены в правых частях уравнений сравнимы по величине, что наиболее четко демонстрирует ее качественные особенности. В условиях реальной атмосферы концентрации кислородных составляющих сильно различаются по величине. Возьмем для оценок значения концентраций, приведенные в [8] для высоты 30 км:

$[O_2] = 2,93 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $[O] = 6,75 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ ,  $[O_3] = 3,96 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ,  $[M] = [N_2] = 2,93 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , – и значения скоростей реакций из [9] при  $T = 224,6 \text{ К}$ :  $k_3 = 6,782 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3/\text{с}$ ;  $k_1 = 7,937 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$ ;  $k_2 = 1,023 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$ ;  $k_4 = 5,822 \cdot 10^{-32} \text{ см}^3/\text{с}$ . При перечисленных значениях скоростей и концентраций поведение траекторий в координатах  $\tilde{y}$ ,  $\tilde{z}$  как результат численного решения показано на рис. 3, *a*.

На первый взгляд, траектории ведут себя совершенно аналогично случаю рис. 2, *б*, то есть концентрация атомов кислорода за времена порядка секунд падает почти до нуля и, в масштабах рисунка, процесс заканчивается при некоторой конечной концентрации озона. Однако более внимательное рассмотрение показывает, что на достаточно больших временах начинается очень медленное уменьшение концентрации озона, даже на таких траекториях, где сначала происходит его быстрый рост (таблица).

$t, \text{ с}$	$[O], \text{ см}^{-3}$	$[O_3], \text{ см}^{-3}$
0.0	2.845 759 + 16	0.0
0.0259	4.502 485 + 15	4.772 248 400 802 + 15
0.1036	4.253 760 + 14	6.615 853 858 618 + 15
2.5907	4.981 498 + 00	6.864 939 646 371 + 15
32.737	4.981 498 + 00	6.864 939 646 370 + 15
110.84	4.981 498 + 00	6.864 939 646 366 + 15
207.25	4.981 498 + 00	6.864 939 646 362 + 15

В таблице для наглядности выбран пример с начальными условиями в точке *A* на рис. 3, *a*. При этом за доли секунды концентрация озона возрастает до своего максимального значения, и последующее ее уменьшение на рассматриваемых временах сказывается на 11-й значащей цифре. Схематически эта ситуация представлена на рис. 3, *б* в произвольном масштабе.

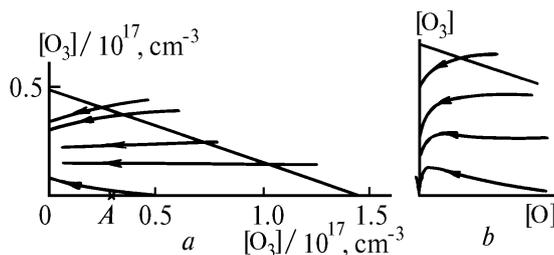


Рис. 3. Поведение концентраций  $O$ ,  $O_3$ : *a* – вычисленное для условий, отвечающих атмосферным; *б* – схематически изображенное вблизи оси, соответствующей  $O_3$

В рассматриваемой модели концентрация озона в действительности уменьшается, но это уменьшение настолько медленно (согласно формальным оценкам, характерное время достижения стационарного состояния  $\sim 10^7$  лет), что в продолжение суток и месяцев не может привести к изменениям, которые могли бы быть зафиксированы экспериментально. Вариации температур и скоростей в достаточно широких пределах практически не влияют на характерное время.

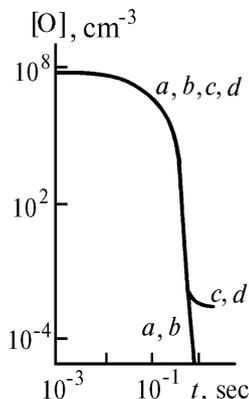


Рис. 4. Поведение концентраций атомарного кислорода со временем для наборов реакций, показанных на рис. 2

Интересно, что резкое падение концентрации атомарного кислорода практически останавливается на некоторой малой величине в результате учета обратной реакции (рис. 4), что также в какой-то мере препятствует полному исчезновению озона.

Таким образом, в рамках рассмотренных моделей озонного цикла при условиях, отвечающих атмосферным, не имеется таких химических реакций, которые привели бы к заметному уменьшению концентрации озона. Тем не менее наличие в системе стационарного состояния с нулевыми концентрациями заставляет с особым вниманием отнестись к другим реакциям, которые могут изменить константы в уравнениях и ускорить достижение стационарного состояния. Изучение таких возможностей является предметом дальнейших исследований.

1. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966. 568с.
2. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 494 с.
3. Karol I.L. // Pure and Appl. Geophys. 1980. V. 118. N 3. P. 695 – 705.
4. Шабалова М.В. // Труды ГГО. 1985. Вып. 494. С. 77 – 82.
5. Kozak J.J., Nicolis G., Kress J.W., Sanglier M. // J. Non-Equilibrium Thermodyn. 1979. N 2. P. 67 – 74.
6. Гордов Е.П., Родимова О.Б., Смирнов Ю.Е. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. N 7. С. 56 – 63.
7. Моношкина В.Г., Родимова О.Б. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 2. С. 146 – 154.
8. Shimazaki T. // J. Atm. Terr. Phys. 1984. V. 46. N 2. P. 173 – 191.
9. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 376с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
22 января 1992 г.

**E.P. Gordov, O.B. Rodimova, V.A. Sennikov. On the Effect of Different Reactions of the Ozone Cycle on its Stability in the Absence of Radiation.**

Several sets of reactions from the ozone cycle in the absence of radiation are considered. Their phase portraits in the reaction triangles are drawn. The variations in the simplest phase portrait due to additional reactions are described. It is shown that the system including all the reactions considered has the steady state with a zero ozone concentration. However, this steady state cannot in fact be reached because of the extremely large characteristic time of the process.