

*С.П. Смышляев, П.А. Блаkitная, М.А. Моцаков*

**МОДЕЛЬ ВЛИЯНИЯ АНТРОПОГЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕОСФЕРЕ**

*S.P. Smyshlyayev, P.A. Blakitnaya, M.A. Motsakov*

**A MODEL OF THE MAN-MADE GASEOUS EMISSIONS IMPACT ON THE CHEMICAL PROCESSES IN THE GEOSPHERE**

*Описывается модель математического описания химических процессов в геосфере. Рассматриваются общие подходы к математической параметризации скоростей химических реакций первого, второго и третьего порядков, также как и процессов фотолиза. Предлагается алгоритм разделения химических процессов геосферы на основе сравнения их характерных времен.*

*Ключевые слова: модель, химические реакции, математическое описание, сравнение масштабов*

*A mathematical model of the chemical processes in the geosphere is described. The common approaches to the mathematical parameterization of the chemical reaction rates for first, second and third order reactions are considered. An universal algorithm for chemical processes separation based on their lifetime comparison is suggested.*

*Key words: model, chemical reactions, mathematical description, scale comparison*

Проблема моделирования химических реакций в геосфере заключается в выборе метода математического описания химической трансформации продуктов естественных и антропогенных выбросов в геосферу.

Математическая формулировка задачи базируется на системе уравнений неразрывности многокомпонентной среды при наличии химических реакций [1]:

$$\frac{\partial X}{\partial t} + V \cdot \nabla X = R(X), \quad (1)$$

где  $X = X_1, X_2, \dots, X_N$  - вектор концентраций рассматриваемых примесей,  $N$  - число рассматриваемых примесей,  $V \cdot \nabla$  - линейный дифференциальный оператор, описывающий пространственный перенос примеси,  $R$  - скорость фотохимического изменения, которая определяется протекающими в атмосфере процессами фотодиссоциации, бимолекулярными и трехмолекулярными химическими реакциями, мономолекулярным распадом и гетерогенными процессами.

Скорость фотодиссоциации  $S_i$  какой либо компоненты с концентрацией  $X_i$  описывается, согласно [2] реакцией первого порядка:

$$S_i = J_i X_i, \quad (2)$$

где  $J_i$  - коэффициент фотодиссоциации:

$$J_i = \int_{\Delta\lambda} \sigma_i(\lambda) v_i(\lambda) F_\lambda d\lambda, \quad (3)$$

где  $\lambda$  - длина волны солнечного излучения,  $\Delta\lambda$  - спектральная область фотодиссоциации  $i$ -й компоненты,  $\sigma_i$  - сечения поглощения,  $v_i$  - квантовый выход реакции,  $F_\lambda$  - суммарный поток радиации с длиной волны  $\lambda$  в данной точке пространства.

Скорости химических реакций и мономолекулярного распада параметризуются в терминах химической кинетики [3]. При этом скорости бимолекулярных реакций типа  $X_i + X_j \rightarrow X_l + X_m$  описываются выражением

$$\frac{dX_l}{dt} = \frac{dX_m}{dt} = -\frac{dX_i}{dt} = -\frac{dX_j}{dt} = k_b X_i X_j, \quad (4)$$

где  $k_b$  - лабораторная константа данной химической реакции, рассчитываемая по формуле Аррениуса [4]:

$$k_b = A \exp(-E/(RT)), \quad (5)$$

Здесь  $A$  - лабораторная константа,  $E$  - энергия активации данной реакции,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура.

Более сложным образом описываются скорости протекающих в атмосфере трехмолекулярных реакций типа  $X_i + X_j + M \rightarrow X_l + M$ , где  $M$  - концентрация воздуха. Реакции такого типа сильно зависят от давления [5]. При низких давлениях время между столкновениями образующегося на первой стадии реакции возбужденного комплекса с дезактивирующей молекулой больше или сравнимо со временем жизни возбужденного комплекса и реакция является тримолекулярной. При высоких давлениях время между столкновениями мало по сравнению со временем жизни возбужденного комплекса и он успевает дезактивироваться до распада. Реакция при этом является бимолекулярной. С учетом этого скорость трехмолекулярной реакции описывается по аналогии с бимолекулярными реакциями:

$$\frac{dX_l}{dt} = -\frac{dX_i}{dt} = -\frac{dX_j}{dt} = k_p X_i X_j, \quad (6)$$

где  $k_p$  описывается универсальной формулой Линдемана-Хиншельвуда [6]:

$$k_p = F_p \frac{k_0 M}{1 + k_0 M / k_\infty}, \quad (7)$$

где

$$F_p = F_0 [1 + (\lg \frac{k_0 M}{k_\infty})^2]^{-1},$$

$$k_0 = A_0 (T/300)^{-n},$$

$$k_\infty = A_\infty (T/300)^{-m},$$

а  $F_0, A_0, A_\infty, n, m$  - лабораторные константы данной химической реакции.

Процессы мономолекулярного распада типа  $X_i + M \rightarrow X_l + X_m + M$  рассматриваются как реакции второго порядка и их скорости записываются в виде

$$\frac{dX_l}{dt} = \frac{dX_m}{dt} = -\frac{dX_i}{dt} = k_m X_i M, \quad (8)$$

где  $k$  определяется по формуле Аррениуса (5).

Гетерогенные процессы на атмосферном аэрозоле в фотохимических моделях описываются уравнениями первого порядка [6]:

$$\frac{dX_i}{dt} = -k_a X_i \quad (9)$$

Константы гетерогенных реакций  $k_a$  вычисляются в предположении свободно-молекулярного режима [7].

Таким образом, слагаемые в правой части системы (1), выражающие скорости фотохимического изменения рассматриваемых малых газов, можно записать в виде:

$$R_j = \sum_{i,m} k_{im} X_i X_m + \sum_l J_l X_l - \left( \sum_m k_{jm} X_m + J_j + k_{mj} + k_{aj} \right) X_j \quad (10)$$

$$j = 1, 2, \dots, N,$$

где члены в правой части с положительным знаком описывают фотохимическую продукцию (за счет химических реакций и фотодиссоциационных процессов), а члены с отрицательным знаком - фотохимическое разрушение (за счет химических реакций, фотодиссоциационных процессов, мономолекулярного распада и гетерогенных процессов).

Чтобы полностью сформулировать задачу необходимо еще задать область определения  $\Omega$  с границей  $G$  и задать граничные и начальные условия:

$$lX = g \quad (11)$$

$$X|_{t=0} = X_0, \quad (12)$$

где  $l$  - линейный оператор граничного условия,  $X_0$  - вектор начальных значений концентраций рассматриваемых газов.

Сформулированная задача является нелинейной смешанной краевой задачей [7]. Для подобных задач пока не разработаны методы получения аналитических решений и поэтому для их решения используются численные методы [7]. Их применение заключается в замене области непрерывного изменения аргументов областью их дискретного изменения, а также в замене дифференциальных операторов - разностными с дальнейшим решением полученной таким образом алгебраической системы уравнений.

Для решения поставленной задачи разностными методами необходимо рассмотреть вопрос о ее корректности, аппроксимации, устойчивости и сходимости. Как известно, задача называется корректно поставленной, если для любых входных данных из некоторого класса решение существует, единственно и устойчиво по входным данным [7]. Для существования решения необходима и достаточна непрерывность и ограниченность правой части (1) в области изменения аргументов [8]. Выполнение

этих требований вытекает из физической постановки задачи.

Если решение существует и выполняется условие Липшица [9]

$$\| f(t, X_1) - f(t, X_2) \| \leq k_L \| X_1 - X_2 \|, \quad (13)$$

где

$$f(t, X) = R(X) - LX \quad (14)$$

то, согласно [8], можно доказать единственность решения. Как показано в [8], для слагаемых, входящих в (14) с определенным знаком условие Липшица выполняется, а для члена, выражающего скорость фотохимического изменения, его выполнение станет очевидным, если использовать основные положения химической кинетики [5]. Таким образом, решение поставленной задачи существует и единственно.

Задача называется устойчивой по входным данным, если ее решение непрерывно зависит от входных данных, т.е.  $\|\delta X\| \rightarrow 0$  при  $\|\delta t\| \rightarrow 0$ . Как показано в [9], для устойчивости задачи по входным данным достаточно выполнения условия Липшица (13).

Таким образом, задача поставлена корректно.

Поставленная задача является смешанной краевой задачей [9]. Для сведения ее к задаче с начальными данными (задаче Коши) необходимо задать шаблон в выбранной пространственной области и аппроксимировать на нем дифференциальные операторы по пространственным переменным их конечно-разностными аналогами. В результате система дифференциальных уравнений (1), (10)-(12) заменяется системой дифференциально-разностных уравнений:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \Lambda Y = R(Y), \quad (15)$$

где  $Y$  – конечно-разностная функция концентраций рассматриваемых газов во всех пространственных узлах, соответствующая непрерывной функции  $X$ ,  $\Lambda$  – конечно-разностное представление дифференциального оператора  $\nabla$ .

Рассматриваемая задача Коши обладает рядом специфических особенностей, ограничивающих использование для ее решения многих обычно применяемых численных методов. Так, высокие скорости химических реакций обуславливают сильную связь между уравнениями – ее жесткость [9]. Математически это выражается большим разбросом модуля собственных значений матрицы Якоби [8]:

$$\max(\text{Re}(-\lambda_i)) / \min(\text{Re}(-\lambda_i)) \gg 1, \quad (16)$$

где  $\lambda_i$  – собственные числа матрицы Якоби

$$J(t, Y) = \| \partial f / \partial Y \| . \quad (17)$$

Жесткость задачи приводит к практической непригодности для ее решения явных вычислительных схем, т.к. для устойчивости явной схемы необходимо, чтобы шаг по времени не превышал минимальной временной постоянной системы, отвечающей максимальному собственному значению Якобиана  $\tau_{\min} = 1/\max(\text{Re}(-\lambda_i))$ , в

то же характерное время задачи определяется максимальной локальной временной постоянной, отвечающей минимальному собственному значению матрицы Якоби. В этой связи, для достижения сходимости решений необходимое количество шагов будет порядка коэффициента жесткости (отношение максимального собственного числа к минимальному), который для атмосферных задач достигает  $10^7 - 10^8$ .

В связи с трудностями, возникающими при решении «жестких» задач традиционными методами, разрабатываются специальные методы для подобных систем уравнений [9]. Среди этих методов применительно к фотохимическому моделированию атмосферных процессов можно выделить два направления: применение общих методов решения «жестких задач» и разработка специальных методов для фотохимического моделирования.

При применении общих методов для аппроксимации дифференциальных уравнений типа (15) конечно-разностными используются линейные одношаговые или многошаговые А-устойчивые методы, для которых областью абсолютной устойчивости является вся полуплоскость  $\text{Re}(\tau\lambda) < 0$ . Полученная система алгебраических уравнений решается методом Ньютона-Рафсона [9]:

$$[I - \tau\beta f^{(m)}]J(X_{j+1}^{(m)} - X_j^{(m)}) = -X_{j+1}^{(m)} + \tau\beta f(t + \tau, X_{j+1}^{(m)}) + g, \quad (18)$$

где  $I$  – единичная матрица,  $\tau$  – шаг по времени,  $\beta$  – неявный коэффициент выбранного А-устойчивого метода,  $J$  – якобиан системы,  $m$  – номер итерации,  $g$  – заданный вектор, объединяющий явные члены уравнения.

Учитывая (2.10), применение метода Ньютона-Рафсона (9) к системе (2.15) сводится к следующей линейаризации каждого слагаемого суммы (10):

$$k_{ij}X_iX_j = k_{ij}X_i^jX_i^{j+1} + k_{ij}X_i^{j+1}X_i^j - k_{ij}X_i^jX_i^j, \quad (19)$$

где  $j$  обозначает номер временного слоя ( $j$  – явный,  $j+1$  – неявный). Для решения получающейся алгебраической системы необходимо на каждом шаге обращать квадратную матрицу размерности  $(N \times K)$ , где  $N$  – количество рассматриваемых атмосферных газов,  $K$  – число узлов сетки), что оказалось малоэффективным, учитывая уровень доступных ЭВМ.

Однако при попытке сгруппировать все рассматриваемые компоненты в несколько семейств можно существенно ухудшить точность вычислений, так как вычисление концентраций малых газов через концентрации семейств не ухудшает точность только при выполнении следующих условий:

1. Фотохимическое время жизни компонентов, включаемых в семейства, много меньше постоянной времени переноса;
2. Значение скоростей фотохимических реакций, определяющих распределение концентраций внутри семейств, должно быть много больше скоростей реакций, влияющих на суммарную концентрацию семейств;

Поскольку невозможно добиться выполнения этих условий для всех рассматриваемых компонентов во всех узлах пространственной сетки, а общие методы реше-

ния жестких задач требуют нереально больших затрат машинного времени, при разработке предлагаемого алгоритма авторы использовали комбинированный метод.

В семейства были сгруппированы только те малые газовые составляющие, для которых безусловно выполнялись приведенные выше условия. Остальные компоненты по соотношению их фотохимических времен жизни с постоянной времени переноса разбивались на долгоживущие и короткоживущие. Для долгоживущих совместно с введенными семействами рассматривались дифференциально-разностные уравнения типа (15). Их аппроксимация конечноразностными уравнениями осуществлялась А-устойчивым одношаговым методом [8]:

$$\frac{X_{i,k}^{j+1} - X_{i,k}^j}{\tau} = 0.55 f(t + \tau, X_{i,k}^{j+1}) + 0.45 f(t, X_{i,k}^j). \quad (20)$$

В системе уравнений (10), (14), (20) член, описывающий скорость фотохимического изменения, разбивается на продукцию (P) и разрушение (D):

$$R = P - DX \quad (21)$$

При этом для усиления диагонального преобладания слагаемое правой части (21), описывающее разрушение, берется на неявном временном слое, а выражающее продукцию - на явном итерационном слое.

Для короткоживущих малых газовых примесей А-устойчивый метод аппроксимации применяется к упрощенному уравнению

$$\frac{X^{j+1} - X^j}{\tau} = 0.55(P^j - D^j X^{j+1}) + 0.45 f(t, X^j) \quad (22)$$

откуда получаем выражение для  $X^{j+1}$

$$X^{j+1} = \frac{X^j + \frac{1}{\tau}[0.55 P^j + 0.45 f(t, X^j)]}{\frac{1}{\tau} + D^j}. \quad (23)$$

Поскольку  $P$  и  $D$  берутся с предыдущего итерационного слоя, то необходимо сделать несколько итераций для приближения к неявному слою.

Для упрощения процесса расчета фотохимического изменения малых газов атмосферы авторы разработали специальный алгоритм решения жесткой системы уравнений фотохимии атмосферы. Алгоритм основывается на использовании понятия времени жизни газов относительно фотохимического изменения:

$$\tau_j = X_j / (P_j - D_j X_j). \quad (24)$$

Для каждого газа, в каждой точке пространства оценивается время жизни относительно фотохимического изменения. Для тех газов, время жизни которых превосходит шаг по времени в 50 и более раз, вычисления фотохимического изменения не производятся и их концентрации фиксируются при расчете изменения концентраций газов, имеющих меньшее время жизни. Для тех газов, время жизни которых не превосходит установленный порог, после каждой итерации производится сравнение

полученного значения с вычисленным на предыдущей итерации. Если изменение не превосходит 0.1 %, то концентрация этого газа фиксируется в процессе вычисления концентраций газов, для которых изменение концентрации еще превосходит 0.1 %.

Работа выполнена в Российском государственном гидрометеорологическом университете в рамках участия в Федеральной Целевой Программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № П734 от 20 мая 2010 г.), мероприятие 1.2.1 по направлению «Геохимия».

### Литература

1. *Seinfeld, J.H.* Atmospheric Chemistry and Physics / J.H. Seinfeld, S.N. Pandis // Wiley Interscience. 1998. P. 22-26.
2. *Dvortsov V.L., Geller M.A., Yudin V.A., Smyshlyaev S.P.* Parameterization of the convective transport in a two-dimensional chemistry-transport model and its validation with radon 222 and other tracer simulations // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. № D17. P. 22047-22062.
3. *Эммануэль А.Б., Кнорре Р.Б.* Основы химической кинетики. Наука. 1968. - 413 с.
4. *Jacob, D.J.* Introduction to Atmospheric Chemistry / D.J. Jacob // Princeton Univ. Press. 1999. P.23-24.
5. *Brasseur G.* Atmospheric Chemistry and Global Change [Текст]/ G. Brasseur, J. Orlando, G. Tyndall, Oxford University Press, 1999
6. *Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лице П.* Введение в химию окружающей среды. Пер с англ. М.: Мир, 1999.
7. *Смышляев С.П., Галин В.Я., Володин Е.М.* Модельное исследование межгодовой изменчивости содержания атмосферного озона в средних широтах // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2004. Т.40. № 2. С. 211-222.
8. *Jacobson M.Z.* Fundamental of atmospheric modeling. – University Press, Cambridge, 1999. – 656 pp.
9. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. - М.: Мир, 1979. - 312 с.