

А.А. Шермухамедов, У.А. Шермухамедов

МЕТОДИКА РАСЧЕТА И КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ НЕЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРОПОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

A.A. Shermukhamedov, U.A. Shermukhamedov

DESIGN PROCEDURE AND CRITERIA FOR EVALUATING THE NONLINEAR MODEL OF CONCENTRATIONS OF TROPOSPHERIC GASES

В статье даны методика расчета и критерии равновесного, колебательного и хаотического поведения нелинейной модели тропосферных газов, включающая в себя химические реакции семи элементов: CO, O₃, NO, NO₂, HO, HO₂ и CH₄, при изменении эмиссии оксида азота F_{NO} (молекула/см³с). Показано, что в интервале значений $10^3 < F_{NO} < 7,98 \times 10^4$ модель является равновесной, при $7,99 \times 10^4 < F_{NO} < 1,1 \times 10^5$ переходит в форму периодического колебания, далее при $1,1 \times 10^5 \leq F_{NO}$ через каскад удвоений переходит в апериодический (хаотический) аттрактор.

Ключевые слова: нелинейные модели, тропосферные газы, жесткие системы, обыкновенные дифференциальные уравнения, устойчивость, колебания, хаос.

In article the design procedure and criteria of steady, oscillatory and chaotic behaviour of nonlinear model of the tropospheric gases, including chemical reactions of seven elements: CO, O₃, NO, NO₂, HO, HO₂ and CH₄, at issue change nitrogen oxide F_{NO} (molecule/sm³s) are given. It is shown, that in the range of values $10^3 < F_{NO} < 7,98 \times 10^4$ the model is steady, at $7,99 \times 10^4 < F_{NO} < 1,1 \times 10^5$ passes in the form of periodic oscillation, further at $1,1 \times 10^5 \leq F_{NO}$ through bifurcations passes in aperiodic (chaotic) attractor.

Keywords: nonlinear models, tropospheric gases, rigid systems, ordinary differential equations, stability, oscillation, chaos.

В последние десятилетия в мире большое беспокойство вызывает резкое уменьшение озона в стратосфере и его увеличение в тропосфере.

Появление или исчезновение озона вызваны процессами, которые являются различными в стратосфере и в тропосфере. Так, если антропогенное влияние приводит к потере озона в стратосфере (хлорин, бромин), то для тропосферы, наоборот, NO_x, CO и эмиссия углеводородов приводят к увеличению озона, что создает опасность для человека и других форм жизни.

Тенденция в исследовании тропосферного озона состоит в учете различных факторов, влияющих на изменения его концентрации.

В работе [3] приводится модель для тропосферного озона и соответствующих его химических предшественников, включающая в себя 85 видов газов, 12 основных видов аэрозолей, 39 фотолизных реакций и 157 газофазных реакций. В работе [4] предлагается модифицированная модель для озона и его предшественников с учетом стратосферной химии. Модифицированная модель включает 87 видов газов, 16 основных видов аэрозолей, 41 фотолизную реакцию и 180 газофазных реакций.

В работе [5] на основе сопоставительного анализа результатов расчета концентрации тропосферного озона, полученного на основе модифицированной модели [4] с данными измерения в различных точках Земли, показано, что отклонения данных доходит до 25 %. Это объясняется сложностью учета изменения таких элементов, как CO и NO_x.

В связи с этим определен интерес вызывает поведения модели тропосферного озона при предположении неограниченного притока NO_x, основными источниками которого являются такие естественные процессы, как молнии, лесные пожары и процессы вследствие человеческой деятельности, такие как выбросы продуктов горения тепловых электростанций, двигателей внутреннего сгорания и др. Выберем для этого упрощенную модель тропосферного озона, предложенного в работе [6]. Модель включает в себя следующие химические элементы: CO, O₃, NO, NO₂, HO, HO₂ и CH₄, участвующие в химических реакциях, показанных в табл. 1. Поведение рассматриваемой модели исследуется изменением притока NO_x (F_{NO}), все другие параметры считаются постоянными и принимают значения согласно данным табл. 1. Покажем, что постепенное увеличение F_{NO} последовательно приводит от устойчивого равновесного состояния модели к периодическому колебанию, удваиванию периода и далее к хаосу. Концентрации O₂ и H₂O приняты постоянными.

Таблица 1

Модель тропосферной химии

№	Реакция			Норма параметра	Значение
R1	источник	→	CO	F_{CO} , молекула/см ³ с	$5,0 \times 10^5$
R2	источник	→	O ₃	F_{O_3} , молекула/см ³ с	$6,0 \times 10^4$
R3	источник	→	NO	F_{NO} , молекула/см ³ с	переменное
R4	O ₃ + hν	H ₂ O →	2HO + {O ₂ }	k_{R4} , с ⁻¹	$6,9 \times 10^{-8}$
R5	HO + CO	O ₂ →	HO ₂ + {CO ₂ }	k_{R5} , молекула/см ³ с	$1,9 \times 10^{-13}$
R6	HO ₂ + O ₃	→	HO + {2O ₂ }	k_{R6} , молекула/см ³ с	$1,5 \times 10^{-15}$
R7	NO + O ₃	→	NO ₂ + {O ₂ }	k_{R7} , молекула/см ³ с	$7,9 \times 10^{-15}$
R8	NO ₂ + hν	O ₂ →	NO + O ₃	k_{R8} , с ⁻¹	$3,9 \times 10^{-3}$
R9	HO ₂ + NO	→	HO + NO ₂	k_{R9} , молекула/см ³ с	$9,6 \times 10^{-12}$
R10	HO + NO ₂	→	{HNO ₃ }	k_{R10} , молекула/см ³ с	$1,3 \times 10^{-11}$
R11	HO ₂ + HO ₂	→	H ₂ O ₂ + {O ₂ }	k_{R11} , молекула/см ³ с	$2,9 \times 10^{-12}$
R12	HO + O ₃	→	HO ₂ + {O ₂ }	k_{R12} , молекула/см ³ с	$7,0 \times 10^{-14}$
R13	CH ₄ + HO	2O ₂ →	CO + HO ₂ + {2H ₂ O}	k_{R13} , молекула/см ³ с	$1,0 \times 10^{-16}$
R14	NO	→		L_{NO} , молекула/см ³ с	$1,9 \times 10^{-8}$
R15	NO ₂	→		L_{NO_2} , молекула/см ³ с	$7,2 \times 10^{-8}$
R16	O ₃	→		L_{O_3} , молекула/см ³ с	$9,6 \times 10^{-8}$
R17	источник	→	CH ₄	F_{CH_4} , молекула/см ³ с	$4,2 \times 10^{13}$

Система нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих поведение динамических концентраций, имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{CO}]}{dt} &= k_{R13}[\text{CH}_4][\text{HO}] - k_{R5}[\text{CO}][\text{HO}] + F_{\text{CO}}, \\
 \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= k_{R8}[\text{NO}_2] - k_{R4}[\text{O}_3] - k_{R6}[\text{HO}_2][\text{O}_3] - k_{R7}[\text{NO}][\text{O}_3] - k_{R12}[\text{HO}][\text{O}_3] - L_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + F_{\text{O}_3}, \\
 \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= k_{R8}[\text{NO}_2] - k_{R7}[\text{NO}][\text{O}_3] - k_{R9}[\text{HO}_2][\text{NO}] - L_{\text{NO}}[\text{NO}] + F_{\text{NO}}, \\
 \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= k_{R7}[\text{NO}][\text{O}_3] + k_{R9}[\text{HO}_2][\text{NO}] - k_{R8}[\text{NO}_2] - k_{R10}[\text{HO}][\text{NO}_2] - L_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2], \\
 \frac{d[\text{HO}]}{dt} &= 2k_{R4}[\text{O}_3] + k_{R6}[\text{HO}_2][\text{O}_3] + k_{R9}[\text{HO}_2][\text{NO}] - k_{R5}[\text{HO}][\text{CO}] - k_{R10}[\text{HO}][\text{NO}_2] - \\
 &\quad - k_{R12}[\text{HO}][\text{O}_3] - k_{R13}[\text{CH}_4][\text{HO}], \\
 \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} &= k_{R5}[\text{HO}][\text{CO}] + k_{R12}[\text{HO}][\text{O}_3] + 2k_{R13}[\text{CH}_4][\text{HO}] - k_{R6}[\text{HO}_2][\text{O}_3] - \\
 &\quad - k_{R9}[\text{HO}_2][\text{NO}] - k_{R11}[\text{HO}_2][\text{HO}_2], \\
 \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= -k_{R13}[\text{CH}_4][\text{HO}].
 \end{aligned} \tag{1}$$

Элементы HNO_3 , H_2O_2 и CO_2 являются продуктами реакции и не фигурируют в приведенных уравнениях.

Систему дифференциальных уравнений (1), используя преобразование $u \equiv [\text{CO}]$, $v \equiv [\text{O}_3]$, $x \equiv [\text{NO}]$, $w \equiv [\text{NO}_2]$, $y \equiv [\text{HO}]$, $z \equiv [\text{HO}_2]$, $s \equiv [\text{CH}_4]$, $F_1 \equiv F_{\text{CO}}$, $F_2 \equiv F_{\text{O}_3}$, $F_3 \equiv F_{\text{NO}}$, $L_1 \equiv L_{\text{NO}}$, $L_2 \equiv L_{\text{NO}_2}$ и $L_3 \equiv L_{\text{O}_3}$, можно записать в более удобном виде:

$$\begin{aligned}
 \frac{du}{dt} &= k_{R13}sy - k_{R5}uy + F_1, \\
 \frac{dv}{dt} &= k_{R8}w - k_{R4}v - k_{R6}zv - k_{R7}xv - k_{R12}yv - L_3v + F_2, \\
 \frac{dx}{dt} &= k_{R8}w - k_{R7}wv - k_{R9}zx - L_1x + F_3, \\
 \frac{dw}{dt} &= k_{R7}xv + k_{R9}zx - k_{R8}w - k_{R10}yw - L_2w, \\
 \frac{dy}{dt} &= 2k_{R4}v + k_{R6}zv + k_{R9}zx - k_{R5}yu - k_{R10}yw - k_{R12}yv - k_{R13}sy, \\
 \frac{dz}{dt} &= k_{R5}yu + k_{R12}yv + 2k_{R13}sy - k_{R6}zv - k_{R9}zx - k_{R11}z^2, \\
 \frac{ds}{dt} &= -k_{R13}sy.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Эффективность численного решения в значительной степени определяется спектром матрицы Якоби системы (2) [1]. Сложность задачи можно оценить величиной ρH , где ρ — спектральный радиус матрицы Якоби, H — величина интервала интегрирования. При умеренных значениях ρH (нежесткие задачи) интегрирование обычно выполняется традиционными явными методами и требует небольших вычислительных затрат. Трудности возникают при больших значениях ρH (жесткие задачи), когда для получения правильного решения бывает необходимо выбирать очень малый шаг интегрирования [2].

На основе анализа различных методов по влиянию жесткости задачи на точность ее решения и вычислительные затраты авторы работы [1] подтвердили, что наиболее приемлемыми являются неявные методы, а среди них эффективнее других является метод Гира.

Запишем систему (2) в матричной форме

$$\frac{dX_i}{dt} = AX_i,$$

где матрица A имеет вид

$$\begin{pmatrix} -k_{R5}y_0 & 0 & 0 & 0 & k_{R13}s_0 - k_{R5}u_0 & 0 & k_{R13}y_0 \\ 0 & -k_{R4} - k_{R6}z_0 - k_{R7}x_0 - k_{R12}y_0 & -k_{R7}v_0 & k_{R8} & -k_{R12}v_0 & -k_{R6}v_0 & 0 \\ 0 & -k_{R7}v_0 & -k_{R9}z_0 & k_{R8} & 0 & -k_{R9}x_0 & 0 \\ 0 & k_{R7}x_0 & k_{R7}v_0 + k_{R9}z_0 & -k_{R8} - k_{R10}y_0 & -k_{R10}w_0 & k_{R9}x_0 & 0 \\ -k_{R5}u_0 & 2k_{R4} + k_{R6}z_0 - k_{R12}y_0 & k_{R9}z_0 & k_{R10}y_0 & -k_{R5}u_0 - k_{R10}w_0 - k_{R12}v_0 - k_{R13}s_0 & k_{R6}v_0 + k_{R9}x_0 & -k_{R13}y_0 \\ k_{R5}u_0 & k_{R12}y_0 - k_{R6}z_0 & -k_{R9}z_0 & 0 & k_{R5}u_0 + k_{R12}v_0 + 2k_{R13}s_0 & -k_{R6}v_0 - k_{R9}x_0 - 2k_{R11} & 2k_{R13}y_0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -k_{R13}s_0 & 0 & -k_{R13}y_0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Результаты расчета показали, что собственное число системы (3) составляет $1,55 \times 10^{+8}$, то есть система является очень жесткой.

Для решения системы дифференциальных уравнений (2) используем метод Гира и ode15s программной среды Matlab®7.11.0(R2010b).

Нами рассмотрены критерии равновесного, колебательного и хаотического поведения концентрации тропосферных газов при различных значениях F_{NO} . Расчеты показали, что в интервале значений $10^3 < F_{NO} \leq 7,98 \times 10^4$ (молекула/см³с) система является равновесной и стремится к узловой точке.

На рис. 1 и 2 приведена зависимость $[O_3]$ от $[CO]$ и от времени при $F_{NO} = 7,98 \times 10^4$ молекула/см³с. Анализ рисунков показывает, что зависимость имеет характер затухающего колебания и стремится к значению $5,755 \times 10^{11}$ молекула/см³.

Дальнейшее увеличение F_{NO} нарушает равновесное (устойчивое) состояние, происходит колебательный процесс, далее — удвоение периода, то есть бифуркация, каскад бифуркаций с переходом к хаотическому поведению.

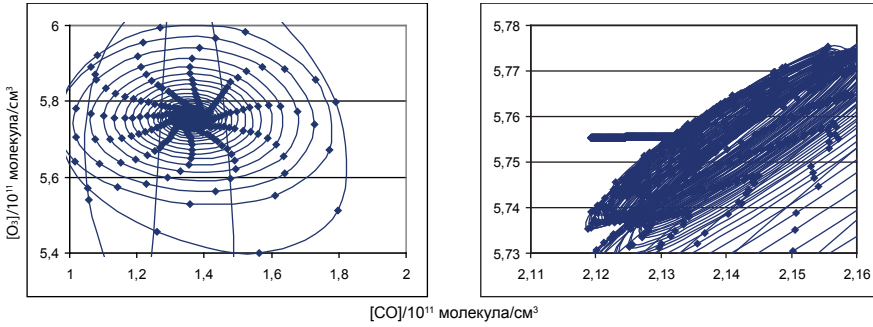


Рис. 1. Фазовый портрет зависимости $[O_3]$ от $[CO]$ при $F_{NO} = 7,98 \times 10^4$ молекула/см³с

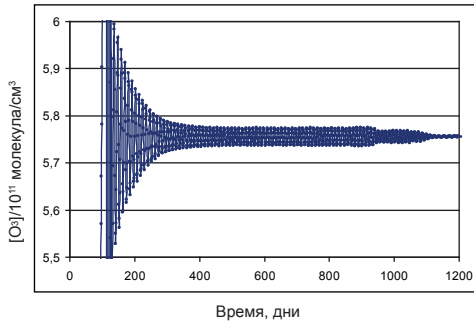


Рис. 2. Зависимость изменения $[O_3]$ от времени при $F_{NO} = 7,98 \times 10^4$ молекула/см³с

Рассмотрим этот процесс на основе решаемой задачи.

Для значений F_{NO} : $7,99 \times 10^4 \leq F_{NO} < 1,1 \times 10^5$ (молекула/см³с) система имеет колебательный переходный процесс и стремится к предельному циклу. На рис. 3 и 4 показаны колебания, полученные для $F_{NO} = 7,99 \times 10^4$ молекула/см³с и $F_{NO} = 8,5 \times 10^4$ молекула/см³с.

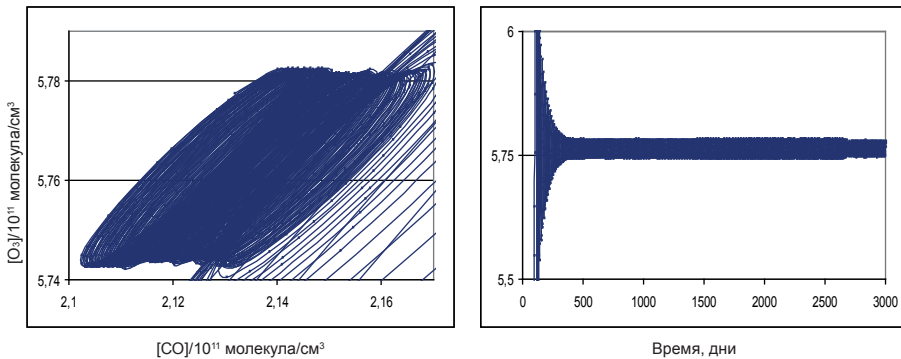


Рис. 3. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO} = 7,99 \times 10^4$ молекула/см³с

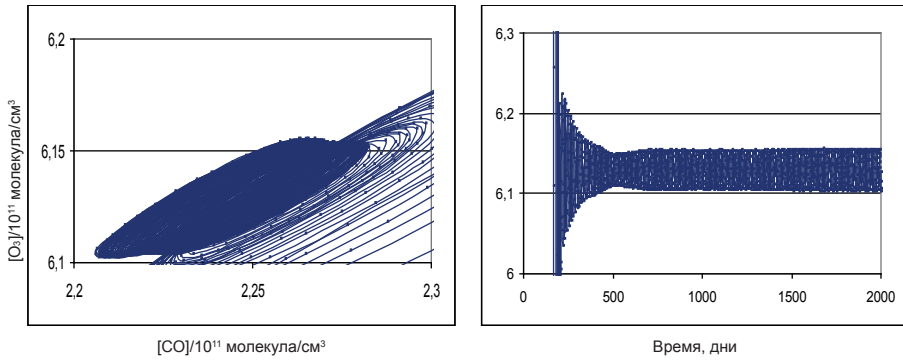


Рис. 4. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO} = 8,5 \times 10^4$ молекула/см³с

Для $1,1 \times 10^5 \leq F_{NO}$ происходит бифуркация (удвоение) предельных циклов (рис. 5), далее через каскад удвоений (рис. 6) модель переходит в аperiodический (хаотический) аттрактор (рис. 7).

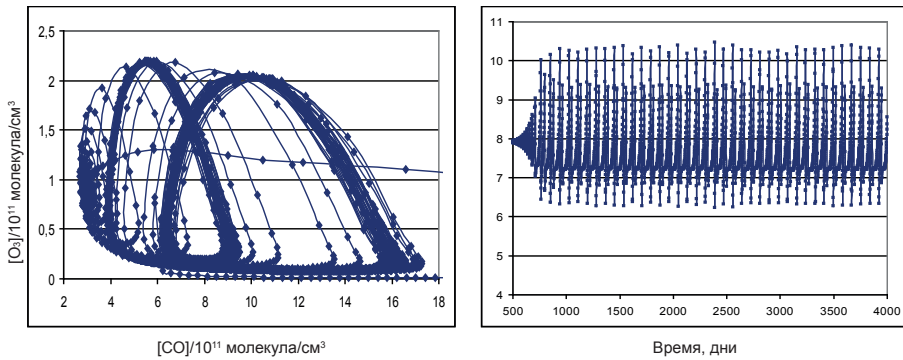


Рис. 5. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO} = 1,1 \times 10^5$ молекула/см³с

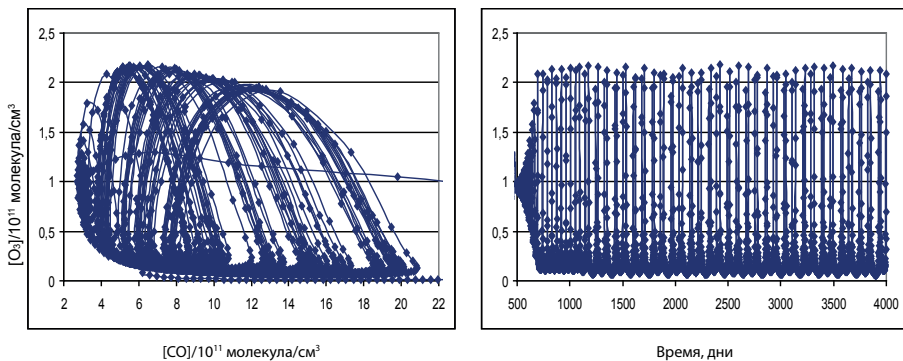


Рис. 6. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO} = 1,13 \times 10^5$ молекула/см³с

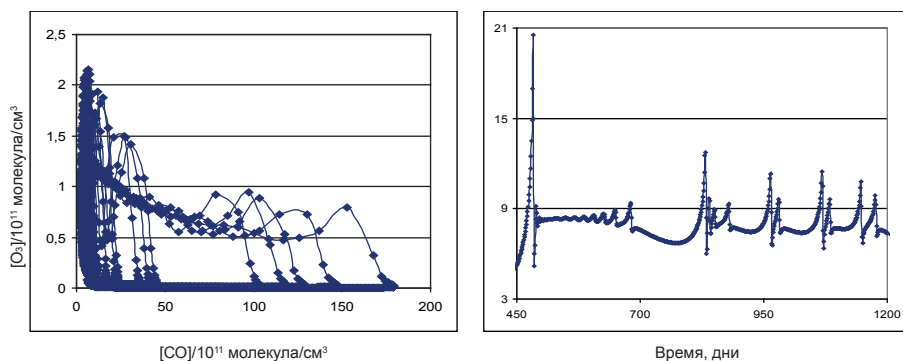


Рис. 7. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO} = 1,16 \times 10^5$ молекула/см³с

Таким образом, результаты исследования равновесного, колебательного и хаотического поведения нелинейной модели тропосферной химии при изменении эмиссии оксида азота F_{NO} (молекула/см³с) показали, что в интервале значений $10^3 < F_{NO} \leq 7,98 \times 10^4$ (молекула/см³с) модель является равновесной и стремится к узловой точке, в интервале значений $7,99 \times 10^4 < F_{NO} < 1,1 \times 10^5$ модель становится колебательной со стремлением к предельным циклам, при $1,1 \times 10^5 \leq F_{NO}$ через каскад удвоений переходит в аperiодический (хаотический) аттрактор.

Литература

1. Козлов О.С., Скворцов Л.М., Ходаковский В.В. Решение дифференциальных и дифференциально-алгебраических уравнений в программном комплексе «МВТУ» [Электронный ресурс]. — URL: <http://model.exponenta.ru/mvtu/20051121.html>
2. Хайпер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. — М.: Мир, 1999.
3. Emmons L.K., Walters S., Hess P.G., Lamarque J.-F. et al. Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4) // Geoscientific Model Development, 2010, vol. 3, iss. 1, p. 43–67. — DOI:10.5194/gmd-3-43-2010.
4. Lamarque J.-F., Emmons L.K., Hess P.G. et al. CAMchem: description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model // Geoscientific Model Development, 2012, vol. 5, iss. 2, p. 369–411. — DOI:10.5194/gmd-5-369-2012.
5. Tilmes S., Lamarque J.-F., Emmons L.K. et al. Description and evaluation of tropospheric chemistry and aerosols in the Community Earth System Model (CESM 1.2) // Geoscientific Model Development, 2015, vol. 8, iss. 5, p. 1395–1426. — DOI:10.5194/gmd-8-1395-2015.
6. Tinsley M.R., Field R.J. Dynamic instability in tropospheric photochemistry: An excitability threshold // Geophysical Research Letters, 2001, vol. 28, iss. 23, p. 4437–4440. — DOI:10.1029/2001GL013675.