

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

ВЛИЯНИЕ ПРИХОДА И УХОДА КИСЛОРОДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ОЗОННОГО ЦИКЛА

Рассматривается включение в кислородный озонный цикл реакций с <посторонними> веществами в предположении постоянной концентрации последних. Получен аналог закона сохранения атомов для изменения числа атомов кислорода в результате этого включения, имеющий характер дополнительного условия на концентрации составляющих в стационарном состоянии. При невыполнении этого условия стационарное состояние отсутствует.

1. При исследовании химической эволюции озонного слоя необходимо принимать во внимание десятки реакций кислородных составляющих (O, O₂, O₃) с различными веществами, что приводит к появлению обширных систем уравнений химической кинетики. Наиболее подходящим для анализа потенциальных изменений концентраций представляется аппарат качественного анализа систем нелинейных дифференциальных уравнений. Однако он разработан детально для небольших систем (2–3 уравнения), см., например, [1–2], так что для его использования при рассмотрении эволюции озона необходимы приближения. Прежде всего, нужен качественный анализ элементарного озонного цикла, включающего только кислородные составляющие. Приближение в данном случае состоит в неучете реакций между кислородными составляющими и посторонними веществами. В этом приближении также возможны различные варианты записи элементарного цикла, включающие те или иные реакции. Их качественному рассмотрению посвящен ряд работ [3–8]. Некоторые закономерности в поведении стационарных состояний начинают проясняться, и появление исчерпывающего качественного анализа в этом приближении, видимо, дело недалекого будущего.

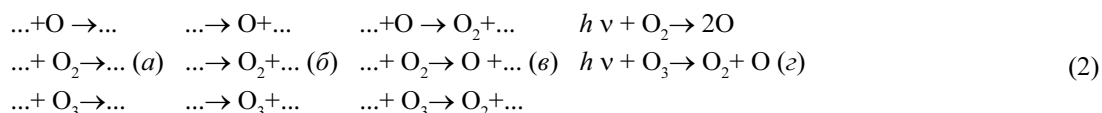
В настоящей статье обсуждается система уравнений для кислородных составляющих, в которую посторонние вещества включены в виде членов, описывающих приход и уход кислородных составляющих. Приближение в данном случае заключается в том, что концентрации посторонних веществ полагаются постоянными.

В качестве основы для анализа возьмем систему реакций озонного цикла в отсутствие излучения (она может быть сопоставлена с ночной ситуацией), проанализированную в [8]



где *M* – произвольная третья частица, не совпадающая с O, O₂, O₃; *k* – коэффициенты скорости соответствующих реакций, и рассмотрим изменения, вносимые в качественное поведение системы реакциями с посторонними веществами.

2. Реакции кислородных составляющих с посторонними веществами могут быть схематично разделены на следующие группы:



Многоточия в (2) обозначают другие реагирующие вещества, в состав которых могут входить и атомы кислорода. Так, например, реакции с участием водородосодержащих компонентов $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ или азотных окислов $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ относятся к типу, показанному в первой строке группы (2, в). Отдельно в группе (2, г) приведены фотохимические реакции разрушения кислорода и озона.

Типы реакций и соответствующие им члены в уравнениях кинетики

	(1, a)	(1, б)	(1, в)	(1, г)	O →	O ₂ →	O ₃ →	→O	→O ₂	→O ₃	O→O ₂	O ₂ →O	O ₃ →O ₂	O ₂ +hν→2O	O ₃ +hν→O ₂ +O
\dot{x}	-xy	+2yz	+z	+y ²		-x			+1		+y	-x	+z	-x	+z
\dot{y}	-xy	-yz	+z	-2y ²	-y			+1			-y	+x		+2x	+z
\dot{z}	xy	-yz	-z				-z			+1			-z		-z
	$a_1 = \kappa_2^M C_M$	$a_5 = \kappa_3$	$a_6 = \kappa_{-2}^M C_M$	$a_{10} = \kappa_4^M C_M$	$a_{14} = \kappa_{14} C'$	$a_{15} = \kappa_{15} C'$	$a_{16} = \kappa_{16} C'$	$a_{17} = \kappa_{17} C'$	$a_{18} = \kappa_{18} C'$	$a_{19} = \kappa_{19} C'$	$a_{20} = \kappa_{20} C'$	$a_{21} = \kappa_{21} C'$	$a_{22} = \kappa_{22} C'$	$a_{23} = J_2^*$	$a_{24} = J_3$

* J_2, J_3 – коэффициенты скорости соответствующих процессов, проинтегрированные по солнечному спектру; C' – произведения соответствующих концентраций.

В таблице представлены вклады в уравнения для концентраций O , O_2 , O_3 , обозначенных через x , y , z , от реакций различных типов. В нижней строке таблицы приведены коэффициенты, на которые множатся величины в данном столбце. Первые четыре столбца таблицы относятся к реакциям (1), остальные – к различным типам реакций (2).

3. Закон сохранения числа атомов для системы реакций (1) имеет вид

$$2x + y + 3z = A_1. \quad (3)$$

Так как реакции типа a , b , v в (2) приводят к возникновению либо исчезновению веществ, содержащих атомы кислорода, а уравнения для концентрации этих веществ не включены в рассматриваемую систему, закон сохранения атомов для нее в общем случае не выполняется. Однако некий аналог закона сохранения может быть получен и в этом случае. Запишем систему реакций, включающую посторонние вещества, в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -a_1 xy + 2a_5 yz + a_6 z + a_{10} y^2 + A; \\ \dot{y} &= -a_1 xy - a_5 yz + a_6 z - 2a_{10} y^2 + B; \\ \dot{z} &= a_1 xy - a_5 yz - a_6 z + C. \end{aligned} \quad (4)$$

Обозначения A , B , C ясны из таблицы. Из уравнений (4) для стационарных состояний

$$\dot{x} = 0, \quad \dot{y} = 0, \quad \dot{z} = 0$$

следует соотношение

$$2x + y + 3z = 2A + B + 3C = 0, \quad (5)$$

которое, в сущности, означает, что если стационарные точки существуют, то изменение числа атомов за счет посторонних веществ в этих точках должно быть нулевым. Будучи выписано в явном виде, (5) сводится к

$$-(2a_{15} + a_{21})x_0 + (a_{20} - a_{14})y_0 - (3a_{16} + a_{22})z_0 + (2a_{18} + a_{17} + 3a_{19}) = 0. \quad (6)$$

При отсутствии реакций с посторонними веществами ($A=B=C=0$) уравнение (5) приводит к закону сохранения (3). При наличии таких реакций соотношение (6) имеет следствием весьма жесткие ограничения на наличие стационарных состояний, так как, имея в виду изменчивость концентраций веществ, могущих вступать в реакции типа (2), оно, видимо, почти никогда не сможет выполняться. Об этом свидетельствуют также, весьма, правда, приблизительные, оценки величин, входящих в (6), которые показывают, что член $x(2a_{15} + a_{21})$ превосходит другие на несколько порядков при концентрациях, характерных для атмосферных условий.

Рассмотрим теперь, какие изменения реакции с посторонними веществами вносят в характерные времена процессов. Напомним, что устойчивый узел

$$x = A_1 / 2, \quad y = 0, \quad z = 0 \quad (7)$$

для системы (1), который отвечает полному отсутствию O и O_3 , является практически недостижимым из состояния с концентрациями, наблюдающимися в атмосфере. Согласно формальным оценкам, характерные времена достижения стационарных состояний в системе (1) запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \tau_{O_2} &\cong (a_1 y)^{-1} \sim 3 \cdot 10^{22} \text{ с}; \\ \tau_O &\cong (a_1 x + a_5 z + 2a_{10} y)^{-1} \sim 7 \cdot 10^{-2} \text{ с}; \\ \tau_{O_3} &\cong (a_5 y + a_6)^{-1} \sim 6 \cdot 10^{13} \text{ с}. \end{aligned} \quad (8)$$

Реакции с уходом $O_2(a_{15}, a_{21})$ меняют τ_{O_2} :

$$\tau_{O_2} \cong (a_1 y + a_{15} + a_{21})^{-1},$$

причем это изменение может быть существенным. Так, при

$$k_2^M = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ см}^6 / \text{с}, C_M = C_{N_2} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3},$$

$$k_{15}(O_2 + 2 NO \rightarrow 2 NO_2) = 3,5 \cdot 10^{-38} \text{ см}^3 / \text{с},$$

$$C_{NO} = 10^9 \text{ см}^{-3}, k_{21}(N + O_2 \rightarrow NO + O) = 6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 / \text{с},$$

$$C_N = 10^7 \text{ см}^{-3}, C_O = 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-3}$$

значение $\tau_{O_2} = 2 \cdot 10^4$ с. Делать конкретные выводы на основании этих оценок было бы преждевременным, однако детальное рассмотрение этой проблемы представляется необходимым.

4. Мы использовали в этой работе приближение постоянных концентраций посторонних веществ. Его можно считать разумным, по крайней мере, в случаях, когда рассматриваемые вещества являются продуктами либо постоянных антропогенных выбросов (как, например, окислы азота), либо естественных источников (например, производство O_2 в результате фотосинтеза). Получить исчерпывающий ответ на вопрос, каким образом может изменяться фазовый портрет системы в результате такого приближения, не представляется возможным, но рассмотренные частные примеры не приводят к большим изменениям в физически допустимой области фазового пространства.

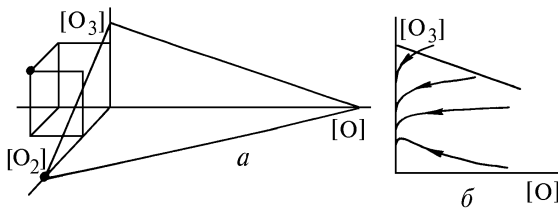


Рис. 1. Фазовый портрет системы (1): a – трехмерная картина; b – проекция на плоскость O_2, O_3

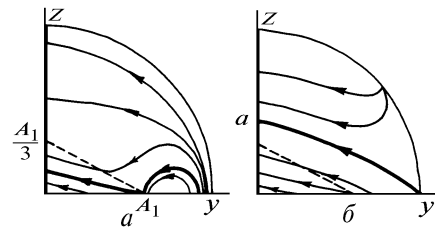


Рис. 2. Фрагменты фазовых портретов: a – для системы (9), b – (10)

Так, рассмотрим систему уравнений, описывающую реакции 1, a и 1, b [7]. Часто используемым приближением в описании кислородного цикла является постоянство концентрации O_2 . Полная и приближенная системы уравнений выглядят следующим образом (в качестве третьей частицы M взята молекула кислорода):

$$\dot{x} = -a_2 x^2 y + 2 a_5 y z, \dot{y} = -a_2 x^2 y - a_5 y z, \dot{z} = a_2 x^2 y - a_5 y z. \quad (9)$$

$$\dot{y} = -y(a + z), \dot{z} = y(a - z). \quad (10)$$

На рис. 2 показаны фрагменты полных фазовых портретов этих систем. Поведение траекторий различается достаточно сильно, если рассматривать все фазовое пространство вплоть до бесконечности. В пределах же треугольника реакций различия в поведении траекторий несущественны. Однако каждый конкретный случай должен рассматриваться отдельно.

5. Итак, включение в озонный цикл реакций с посторонними веществами в предположении постоянства их концентраций может приводить к исчезновению стационарного состояния. В этой связи неизбежно возникает вопрос о соответствии используемой модели реальной ситуации в атмосфере. Вспомним, однако, что с точки зрения системы (1) состояние, существующее в атмосфере, не является стационарным, и ситуацию спасает, как уже упоминалось выше, очень большое время достижения стационара. Само же существование теперешнего состояния в атмосфере, возможно, обусловлено наличием колебательного процесса смены дня и ночи (см., например, [9]). Так что для более уверенных выводов относительно O_2 необходим анализ последствий включения реакций с посторонними веществами в подобную, более общую, модель.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93 – 05 – 9026).

1. Андронов А.А., Леонтович Е.А., Гордон И.И., Майер А.Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966. 568 с.
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. №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. V. 4. №62. P. 67 – 74.
6. Гордов Е.П., Родимова О.Б., Смирнов Ю.Е. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. №7. С. 56 – 63.
7. Моношкина В.Г., Родимова О.Б. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. №2. С. 146 – 154.
8. Гордов Е.П., Родимова О.Б., Сенников В.А. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. №4. С. 452 – 457.
9. Fichtelmann B., Sonnenmann G. // Ann. Geophysicae. 1992. V. 10. №10. P. 719 – 728.

Институт оптики атмосферы
СО РАН, Томск

Поступила в редакцию
16 декабря 1993 г.

E.P. Gordov, O.B. Rodimova, V.A. Sennikov. Influence of the Oxygen Containing Components Inflow and Outflow on Stability of the Ozone Cycle.

In this paper we consider the case when reaction with foreign substances are involved in the oxygen ozone cycle assuming constant concentration of such substances. As a result, we have obtained an analog of the conservation law for atoms of oxygen varying due to incorporation of these reactions in the consideration. This law plays a role of additional condition for the behavior of oxygen containing components in the stationary state. Violation of this law results in absence of a stationary state.