

*Шермухамедов У.А.
Докторант (DcS),
Научно-исследовательского
гидрометеорологического института*

КРИТЕРИИ РАВНОВЕСНОГО, КОЛЕБАТЕЛЬНОГО И ХАОТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛЫХ ГАЗОВ В ТРОПОСФЕРЕ

***Аннотация.** Данная статья, показывает результаты исследования изменения концентрации тропосферных газов, когда приток этих газов и их составляющих меняется от малого до большего. Определены коэффициенты, показывающие скорость реакции и как при этом система меняется от устойчивого до хаоса.*

***Ключевые слова:** малые газы, тропосферный озон, хаос, дифференциальные уравнение, матрица Якоби.*

*U. Shermukhamedov
Doctoral candidate (DcS),
Hydrometeorological Research Institute*

CRITERIA FOR EQUILIBRIUM, OSCILLATORY, AND CHAOTIC BEHAVIOR OF TRACE GASES CONCENTRATION IN THE TROPOSPHERE

***Abstract.** This article presents the results of a study examining changes in tropospheric gas concentrations when the influx of these gases and their components changes from low to high. Coefficients are determined that indicate the reaction rate and how the system changes from stable to chaotic.*

***Keywords:** trace gases, tropospheric ozone, chaos, differential equations, Jacobian matrix.*

Введение. Исследование концентрации тропосферных газов имеет большое значение в связи с увеличивающимся с каждым годом негативным антропогенным воздействием на окружающую среду.

Из-за увеличивающихся концентраций и эмиссии CH_4 , CO и NO_x человеческими действиями, распределение концентрации O_3 и OH в тропосфере изменяются. Очень важно знать, какие процессы будут происходить с изменением концентраций тропосферных газов.

В данной статье рассматривается динамическая система на примере изменения концентрации тропосферного озона.

Проблема исследования озона связано не только с методами измерения, но и изучением физико-химических свойств. Дело в том, что хотя мы достаточно хорошо знаем эти свойства на практике, когда требуется количественно оценить характеристики озона, не удастся создать однозначную модель. Потому что, концентрация озона, будучи продуктом вторичных реакций, всегда зависит от первичных реагентов (CO и т.д.) и условий реакции. Поэтому, когда создается модель, требуется из всего множество факторов выбирать те, которые лучше отражают условия местности. Например, условия в городах и сельских местностях разные. И даже если в них наблюдается одинаковое количество озона, источники этого озона могут быть разные.

Не менее важным фактором являются погодные и климатические условия региона, который мы рассматриваем.

В работах [1,2] проведена оценка многолетних тенденций изменения тропосферного озона на основе данных с использованием метеорологического спутника инфракрасного интерферометра для зондирования атмосферы IASI.

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.

Метод исследования. В связи с этим определенный интерес вызывает поведения тропосферного озона и его прекурсоров 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.

Рассмотрим основные фотохимические реакции в тропосфере, которые влияют на образования и разрушении тропосферного озона. Выделим следующие химические элементы: OH, HO₂, O₃, NO, NO₂, CO и CH₄, участвующие в фотохимических реакциях, описанных в таблице [6].

Таблица 1

Модель тропосферной химии

	Реакция			Норма параметра	Значение (298 К)
<i>R1</i>	O ₃ + <i>hν</i>	H ₂ O →	2OH+{O ₂ }	<i>k</i> _{R1} , с ⁻¹	2,0·10 ⁻¹⁰
<i>R2</i>	NO ₂ + <i>hν</i>	O ₂ →	NO+O ₃	<i>k</i> _{R2} , с ⁻¹	1,6·10 ⁻¹⁴
<i>R3</i>	OH+O ₃	→	HO ₂ +{O ₂ }	<i>k</i> _{R3} , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	7,3·10 ⁻¹⁴
<i>R4</i>	OH+CO	O ₂ →	HO ₂ +{CO ₂ }	<i>k</i> _{R4} , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	~ 1,5·10 ⁻¹²

<i>R5</i>	OH+NO ₂	→	{HNO ₃ }	<i>k_{R5}</i> , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	1,1·10 ⁻¹¹
<i>R6</i>	OH+CH ₄	→	CO+HO ₂ + {2H ₂ O}	<i>k_{R6}</i> , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	6,4·10 ⁻¹⁵
<i>R7</i>	HO ₂ +O ₃	→	OH+{2O ₂ }	<i>k_{R7}</i> , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	1,9·10 ⁻¹⁵
<i>R8</i>	HO ₂ +NO	→	OH+NO ₂	<i>k_{R8}</i> , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	8,0·10 ⁻¹²
<i>R9</i>	HO ₂ +HO ₂	→	H ₂ O ₂ +{O ₂ }	<i>k_{R9}</i> , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	1,4·10 ⁻¹²
<i>R10</i>	NO+O ₃	→	NO ₂ +{O ₂ }	<i>k_{R10}</i> , см ³ молекула ⁻¹ с ⁻¹	1,8·10 ⁻¹⁴
<i>R11</i>	источник	→	CO	<i>F_{CO}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	переменное
<i>R12</i>	источник	→	O ₃	<i>F_{O3}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	6,0 x 10 ⁴
<i>R13</i>	источник	→	NO	<i>F_{NO}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	переменное
<i>R14</i>	источник	→	CH ₄	<i>F_{CH4}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	4,2 x 10 ¹³
<i>R15</i>	NO	→	потери	<i>L_{NO}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	1,9 x 10 ⁻⁸
<i>R16</i>	NO ₂	→	потери	<i>L_{NO2}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	7,2 x 10 ⁻⁸
<i>R17</i>	O ₃	→	потери	<i>L_{O3}</i> , молекула см ⁻³ с ⁻¹	9,6 x 10 ⁻⁸

Система нелинейных дифференциальных уравнений модели тропосферной химии, приведенной в таблице 1, имеет вид:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_{R6}[CH_4][OH] - k_{R4}[CO][OH] + F_{CO},$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_{R2}[NO_2] - k_{R1}[O_3] - k_{R7}[HO_2][O_3] - k_{R10}[NO][O_3] - k_{R3}[OH][O_3] - L_{O3}[O_3] + F_{O3},$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_{R2}[NO_2] - k_{R10}[NO][O_3] - k_{R8}[HO_2][NO] - L_{NO}[NO] + F_{NO}, \quad (1)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{R10}[NO][O_3] + k_{R8}[HO_2][NO] - k_{R2}[NO_2] - k_{R5}[HO][NO_2] - L_{NO2}[NO_2],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO]}{dt} = & 2k_{R1}[O_3] + k_{R7}[HO_2][O_3] + k_{R8}[HO_2][NO] - k_{R4}[OH][CO] - \\ & k_{R5}[OH][NO_2] - k_{R3}[OH][O_3] - k_{R6}[CH_4][OH], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2]}{dt} = & k_{R4}[OH][CO] + k_{R3}[OH][O_3] + 2k_{R6}[CH_4][OH] - k_{R7}[HO_2][O_3] - \\ & k_{R8}[HO_2][NO] - k_{R9}[HO_2][HO_2], \end{aligned}$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_{R6}[CH_4][OH].$$

В модель включены также значения физических источников (CO, NO, NO₂ и O₃) и потерь (NO, NO₂ и O₃) [7,8].

Элементы HNO₃, H₂O₂ и CO₂ являются продуктами реакции и не фигурируют в приведенных уравнениях.

Систему дифференциальных уравнений (1) используя преобразование $u \equiv [CO]$, $v \equiv [O_3]$, $x \equiv [NO]$, $w \equiv [NO_2]$, $y \equiv [OH]$, $z \equiv [HO_2]$, $s \equiv [CH_4]$, $F_1 \equiv F_{CO}$, $F_2 \equiv F_{O3}$, $F_3 \equiv F_{NO}$, $L_1 \equiv L_{NO}$, $L_2 \equiv L_{NO2}$ и $L_3 \equiv L_{O3}$, можно записать в более удобном виде:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= k_{R6}sy - k_{R4}uy + F_1, \\ \frac{dv}{dt} &= k_{R2}w - k_{R1}v - k_{R7}zv - k_{R10}xv - k_{R3}yv - L_3v + F_2, \\ \frac{dx}{dt} &= k_{R2}w - k_{R10}wv - k_{R8}zx - L_1x + F_3, \\ \frac{dw}{dt} &= k_{R10}xv + k_{R8}zx - k_{R2}w - k_{R5}yw - L_2w, \\ \frac{dy}{dt} &= 2k_{R1}v + k_{R7}zv + k_{R8}zx - k_{R4}yu - k_{R5}yw - k_{R3}yv - k_{R6}sy, \\ \frac{dz}{dt} &= k_{R4}yu + k_{R3}yv + 2k_{R6}sy - k_{R7}zv - k_{R8}zx - k_{R9}z^2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{ds}{dt} = -k_{R6}sy.$$

Эффективность численного решения в значительной степени определяется спектром матрицы Якоби системы (2) [9]. Сложность задачи можно оценить величиной pH , где p – спектральный радиус матрицы Якоби, H – величина интервала интегрирования. При умеренных значениях pH (нежесткие задачи) интегрирование обычно выполняется традиционными явными методами и требует небольших вычислительных затрат. Трудности возникают при больших значениях pH (жесткие задачи), когда для получения правильного решения бывает необходимо выбирать очень малый шаг интегрирования [10].

На основе анализа различных методов по влиянию жесткости задачи на точность ее решения и вычислительные затраты, авторы работы [9] подтвердили, что наиболее приемлемыми являются неявные методы, а среди них эффективнее других является метод Гира,

Результаты исследования. Рассмотрим нелинейное поведение модели тропосферной химии, приведенной в таблице 1., изменением притока NO_x (F_{NO}) при следующих констант скоростей реакций [7,11,12,13]:

$$\begin{aligned} k_{R1} &= 6.9 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}; k_{R2} = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}; k_{R3} = 7.0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; \\ k_{R4} &= 1.9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; k_{R5} = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; \\ k_{R6} &= 1.0 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; k_{R7} = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; \\ k_{R8} &= 9.6 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; k_{R9} = 2.9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}; \\ k_{R10} &= 7.9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ c}^{-1}. \end{aligned}$$

Приток и потери приняты:

$$\begin{aligned} F_{\text{CO}} &= 5.0 \cdot 10^5 \text{ молекула см}^{-3} \text{ c}^{-1}; \quad F_{\text{O}_3} = 6.0 \cdot 10^4 \text{ молекула см}^{-3} \text{ c}^{-1}; \\ L_{\text{O}_3} &= 9.6 \cdot 10^{-8} \text{ молекула см}^{-3} \text{ c}^{-1}; \quad L_{\text{NO}} = 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ молекула см}^{-3} \text{ c}^{-1}; \\ L_{\text{NO}_2} &= 7.2 \cdot 10^{-8} \text{ молекула см}^{-3} \text{ c}^{-1}. \end{aligned}$$

Приведенные константы скоростей реакций, значения притоков и потерь соответствуют процессам в средней тропосфере, располагающейся на высоте 2-6 км [14].

Покажем, что постепенное увеличение F_{NO} последовательно приводит устойчивое равновесное состояние модели к периодическому колебанию, удваиванию периода и далее к хаосу.

На рис. 3.4 приведены фазовые портреты изменения $[O_3]$ от $[OH]$ и зависимости изменения $[O_3]$ от времени при $F_{NO}=7.98 \times 10^4$ молекула/см³с. Графики концентрации озона после начального возбуждения стремятся к устойчивому положению в узловой точке ($7,0 \times 10^9$ молекула/см³).

Далее с увеличением притока F_{NO} изменения графиков имеет характер затухающего колебания. На рис. 3.5. приведен пример затухающего колебания, которое стремится к значению $5,756 \times 10^{11}$ молекула/см³.

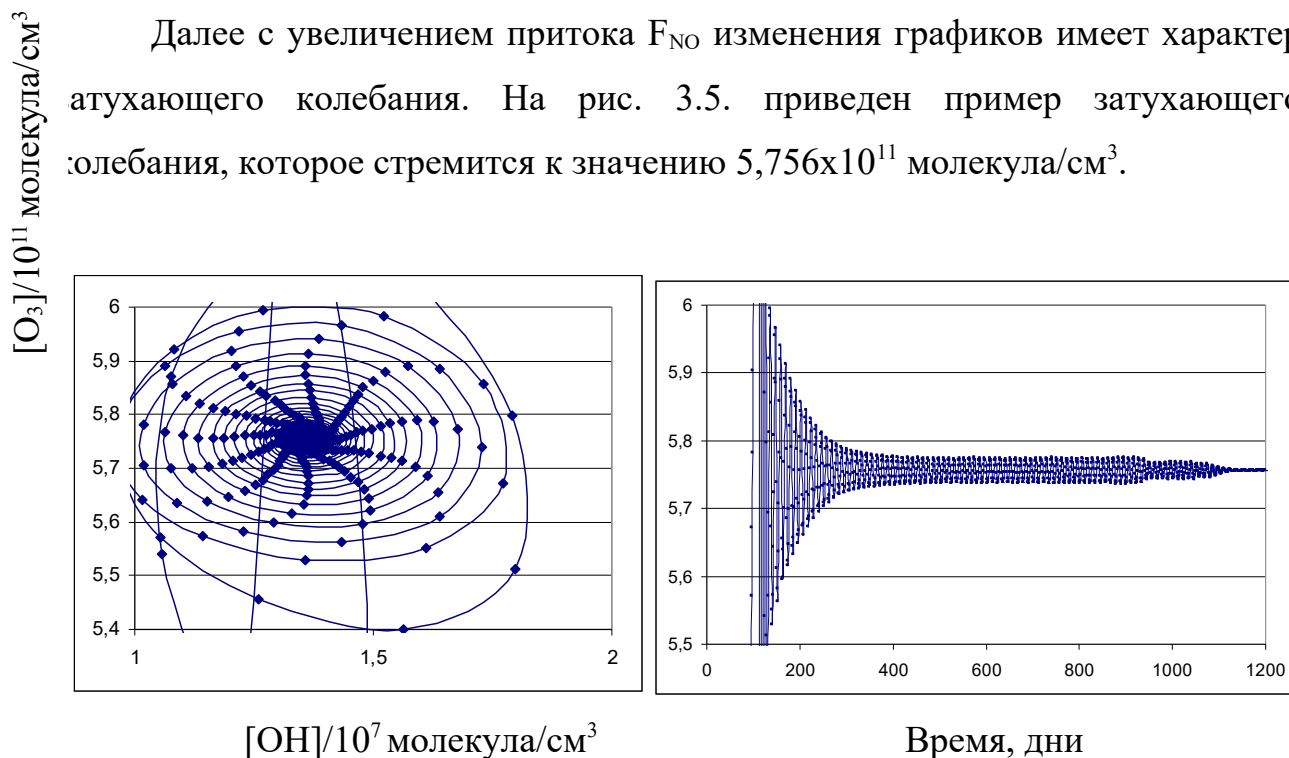


Рис.3.5. Зависимость изменения $[O_3]$ при $F_{NO}=7.98 \times 10^4$ молекула/см³с.

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.

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

Рассмотрим этот процесс на основе решаемой задачи.

На рис. 3.6 -3.8 показаны колебания, полученные для $F_{NO}=7.99 \times 10^4$ молекула/см³с, $F_{NO}=8.5 \times 10^4$ молекула/см³с и $F_{NO}=1.0 \times 10^5$ молекула/см³с.

цесс стремится к предельному циклу. Причем с увеличением F_{NO} ичиваются как общие значения предельных циклов, так и их размер.

Таким образом, для значений F_{NO} : $7.99 \times 10^4 < F_{NO} < 1.0 \times 10^5$ (молекула/см³с) ль имеет характер периодических колебаний.

[O₃]/10¹¹ молекула/см³

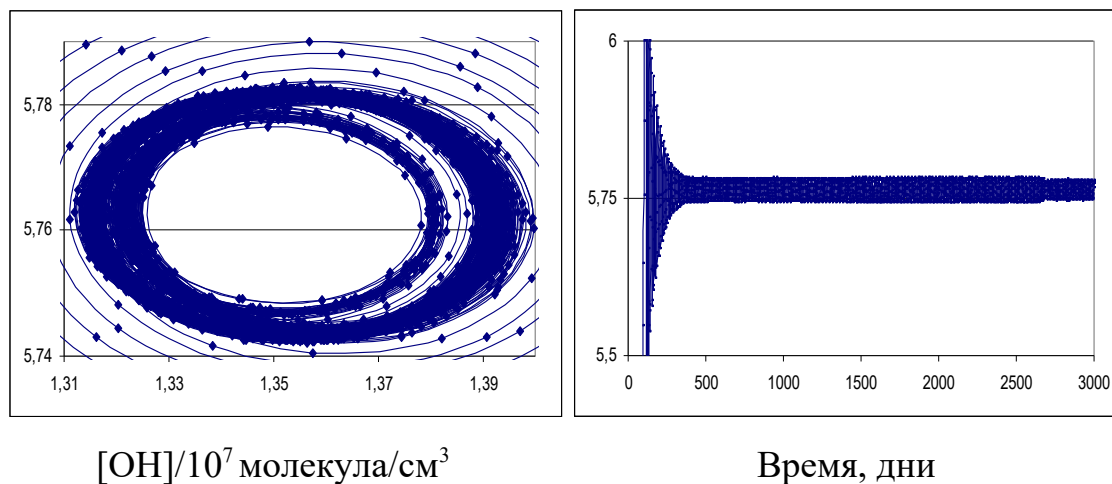


Рис.3.6. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO}=7.99 \times 10^4$ молекула/см³с.

[O₃]/10¹¹ молекула/см³

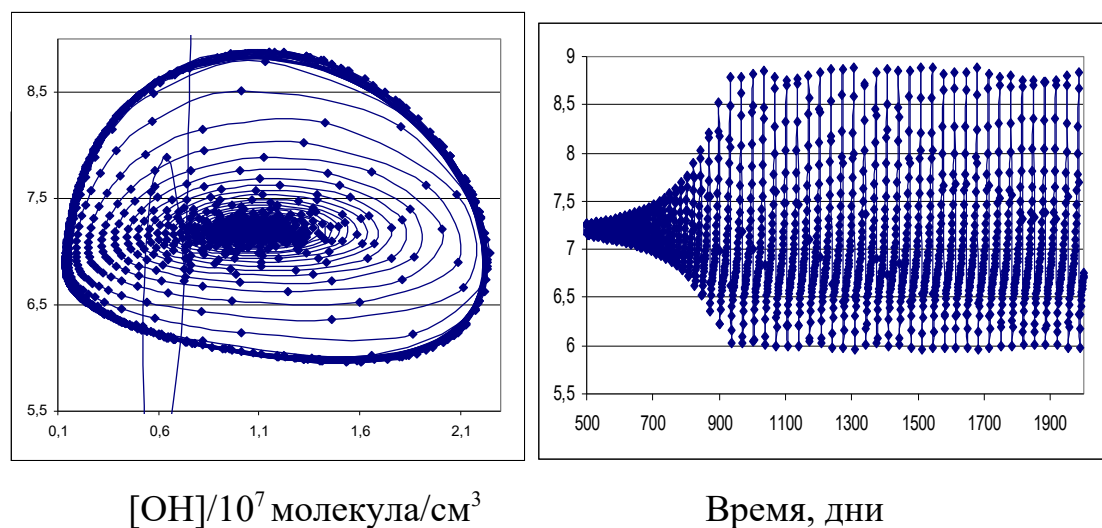
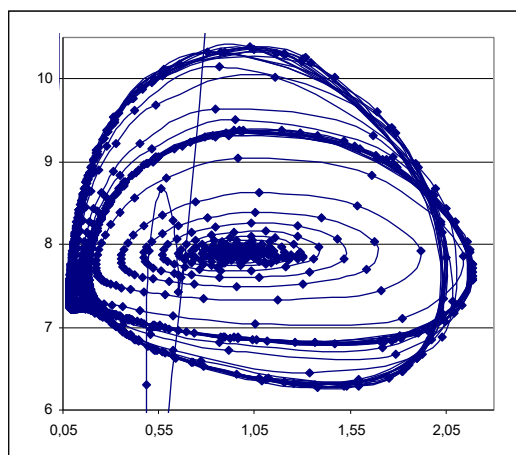


Рис.3.6. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO}=1.0 \times 10^5$ молекула/см³с.

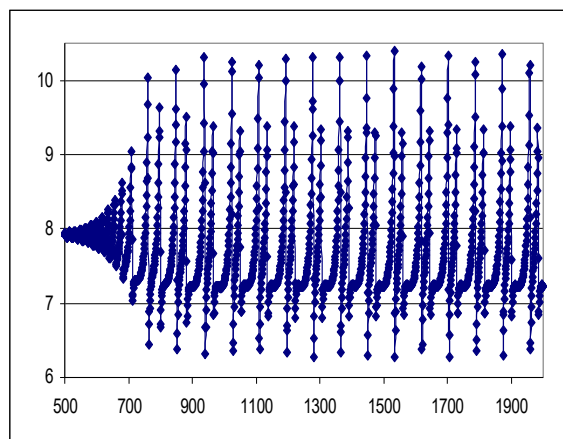
Дальнейшее увеличение F_{NO} влечет за собой развитие удвоенного предельного цикла критического, после чего начинается каскад удвоений с переходом к хаотическому аттрактору.

При $F_{NO}=1.1 \times 10^2$ молекула/см³с происходит бифуркация с удвоением предельных циклов (Рис.3.9).

$[O_3]/10^{11}$ молекула/см³



$[OH]/10^7$ молекула/см³

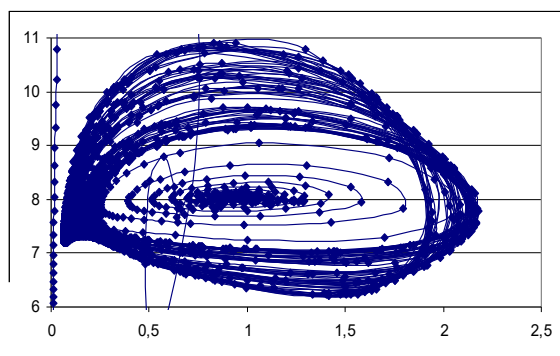


Время, дни

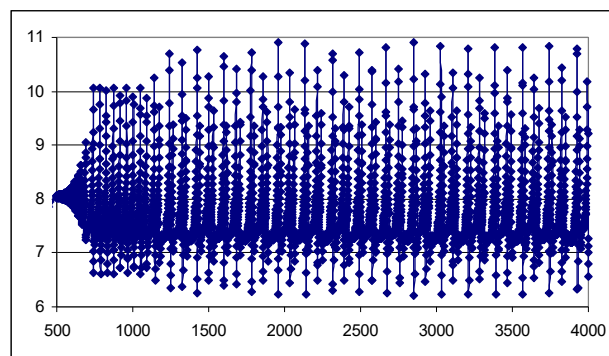
Рис.3.9. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO}=1.1 \times 10^5$ молекула/см³с.

$[O_3]/10^{11}$ молекула/см³

На рис. 3.10 и 3.11 показаны зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO}=1.13 \times 10^5$ и 1.16×10^5 молекула/см³с. Графики наглядно показывают каскад ифуркаций предельных циклов и хаотический аттрактор.



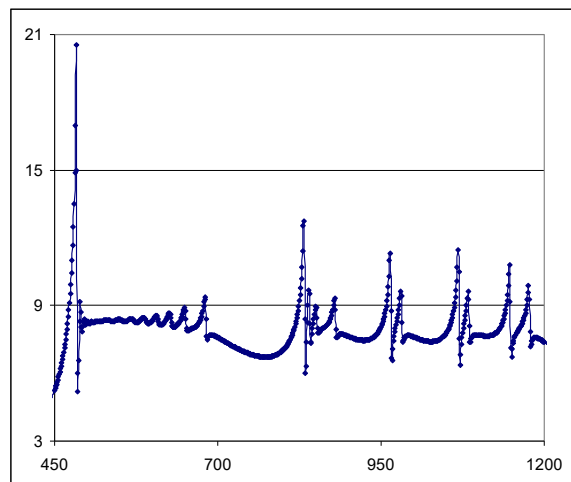
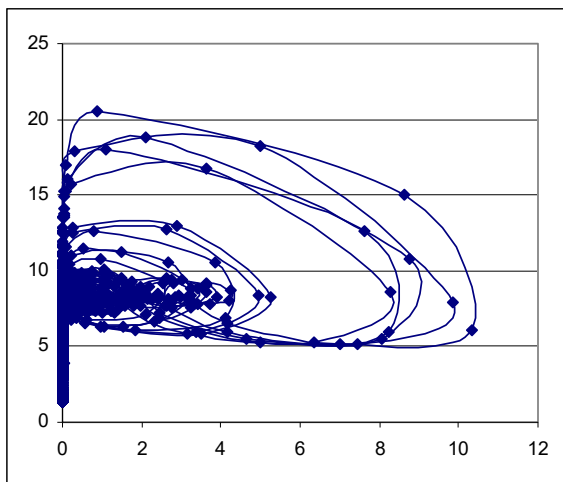
$[OH]/10^7$ молекула/см³



Время, дни

Рис.3.10. Зависимости изменения $[O_3]$ при $F_{NO}=1.13 \times 10^5$ молекула/см³с.

$[O_3]/10^{11}$ молекула/см³



[OH]/10⁷ молекула/см³ Время, дни

с.3.11. Зависимости изменения [O₃] при F_{NO}=1.16x10⁵ молекула/см³с.

Подобная картина просматривается и при рассмотрении зависимости [OH] от [CO] (Рис.3.12).

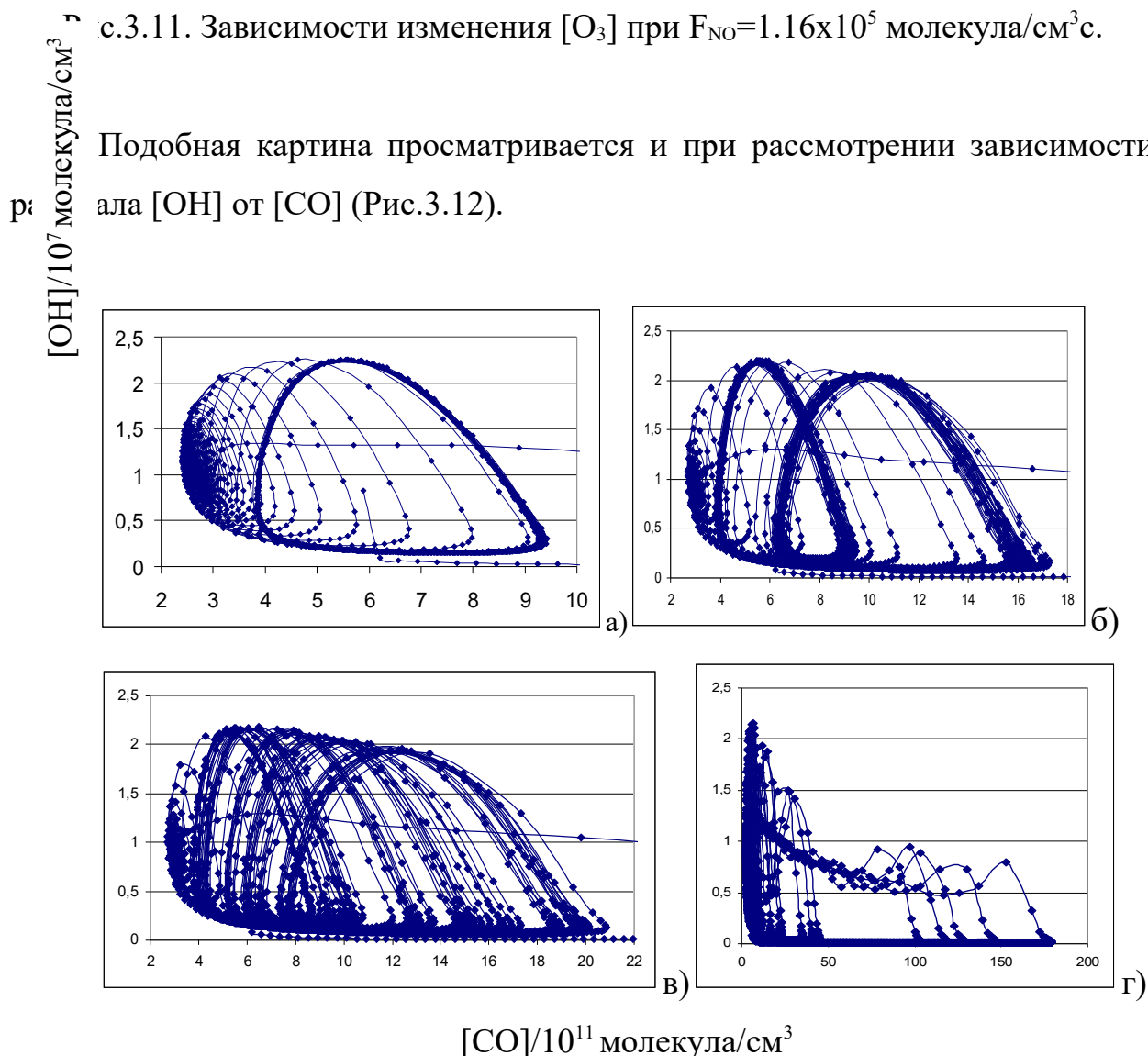


Рис. 3.12. Зависимости изменения [OH] от [CO].

а) при F_{NO}= 1.0x10⁵ молекула/см³с; б) при F_{NO}=1.1x10⁵ молекула/см³с;
в) при F_{NO}=13x10⁵ молекула/см³с; г) при F_{NO}=1.16x10⁵ молекула/см³с.

Заключение. Таким образом, анализ результатов расчета показал, что в зависимости от эмиссии оксида азота NO (F_{NO}) в интервале значений 10³<F_{NO}≤7.98x10⁴ (молекула/см³с) модель является равновесной и стремится к узловой точке. В частности, зависимость [O₃] от [НО] и от времени при F_{NO}=7.98x10⁴ молекула/см³с показала, что модель имеет характер затухающего колебания и стремится к значению 5,756x10¹¹ молекула/см³. В

интервале значений $7.99 \times 10^4 < F_{NO} < 1.1 \times 10^5$ модель является колебательной со стремлением к предельным циклам и при $1.1 \times 10^5 \leq F_{NO}$ через каскад удвоений переходит в апериодический (хаотический) аттрактор.

Литература:

1. Anne Boynard, Catherine Wespes, Juliette Hadji-Lazaro, Selviga Sinnathamby, Daniel Hurtmans, Pierre-François Coheur, Marie Doutriaux-Boucher, Jacobus Onderwaater, Wolfgang Steinbrecht, Elyse A. Pennington, Kevin Bowman, and Cathy Clerbaux. Assessment of 16-year tropospheric ozone trends from the IASI Climate Data Record. *Atmos. Chem. Phys.*, 25, 11719–11755, <https://doi.org/10.5194/acp-25-11719-2025>, 2025
2. Mills G., Pleijel H., Malley C.S., Sinha B., Cooper O.R., Schultz M.G., Neufeld H., Simpson D., Sharps K., Feng Z., Gerosa G., Harmens H., Kobayashi K., Saxena P., Paoletti E., Sinha V., Xu X. Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day tropospheric ozone distribution and trends relevant to vegetation. *Elementa: Science of the Anthropocene*. Volume 6, Issue 1, DOI: 10.1525/elementa.302, 2018
3. Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J.-F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L., and Kloster, S.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43–67, doi:10.5194/gmd-3-43-2010, 2010.
4. Lamarque, J.-F., Emmons, L. K., Hess, P. G., Kinnison, D. E., Tilmes, S., Vitt, F., Heald, C. L., Holland, E. A., Lauritzen, P. H., Neu, J., Orlando, J. J., Rasch, P. J., and Tyndall, G. K.: CAMchem: description and evaluation of interactive atmospheric chemistry in the Community Earth System Model, *Geosci. Model Dev.*, 5, 369–411, doi:10.5194/gmd-5-369-2012, 2012.
5. S. Tilmes, J.-F. Lamarque, L. K. Emmons, D. E. Kinnison, P.-L. Ma, X. Liu, S. Ghan, C. Bardeen, S. Arnold, M. Deeter, F. Vitt, T. Ryerson, J. W. Elkins, F. Moore, J. R. Spackman, and M. Val Martin: Description and evaluation of tropospheric chemistry and aerosols in the Community Earth System Model (CESM 1.2), *Geosci. Model Dev.*, 8, 1395–1426, doi:10.5194/gmd-8-1395-2015, 2015
6. Akimoto Hajime. *Atmospheric Reaction Chemistry*. Springer Atmospheric Sciences. Springer Japan. 2016. 433 pages.
7. Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric

- chemistry: Volume I – gas phase reactions of Ox, HOx, NOx, and SOx species. Atmos. Chem. Phys. 4, 1461–1738 (2004)
8. Field Richard J., Hess Peter G., Kalachev Leonid V., and Madronich Sasha. Characterization of oscillation and a period-doubling transition to chaos reflecting dynamic instability in a simplified model of tropospheric chemistry. Journal of Geophysical Research, vol.106, No.D7, pages 7553-7565, April 16, 2001.
 9. Козлов О.С., Скворцов Л.М., Ходаковский В.В. Решение дифференциальных и дифференциально-алгебраических уравнений в программном комплексе «МВТУ». Статья доступна на сайте <http://model.exponenta.ru/mvtu/20051121.html>
 10. Хайпер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. М.: Мир, 1999.
 11. Sander, S.P., Baker R., Golden, D.M., Kurylo, M.J., Wine, P.H., Abatt, J.P.D., Burkholder, J.B., Kolb, C.E., Moortgat, G.K., Huie, R.E., Orkin, V.L.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 17, JPL Publication 10–6, Pasadena, California. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/> (2011)
 12. Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. Atmos. Chem. Phys. 6, 3625–4055 (2006)
 13. Miyoshi, A., Matsui, H., Washida, N.: Detection and reactions of the HOCO radical in gas phase. J. Chem. Phys. 100, 3532–3539 (1994)
 14. Учение об атмосфере. /Г.И.Мазуров, В.И.Акселевич, А.Р.Июшпа. –Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд. Южного федерального университета, 2019.-132 с.