0254-6124/2022/42(1)-0091-12 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

ZHANG Sicong, CHENG Wei, WANG Chengzhi, LI Huijun. Computer-aided Chemical Kinetic Modeling in Near Space (in Chinese). *Chinese Journal of Space Science*, 2022, **42**(1): 91–102. DOI:10.11728/cjss2022.01.201019094

临近空间大气化学过程快速建模技术初探*

张思聪　成　巍　王承志　李汇军

(南京航空航天大学航天学院　南京　210019)

(北京应用气象研究所　北京　100029)

摘　要　围绕临近空间大气化学过程数值模拟计算问题，以平流层大气 4 个典型光化学系统为例，运用化学动理学预处理（KPP）工具，对不同复杂度的光化学反应质量平衡方程体系进行预处理，快速建立各系统化学动理学方程组的代数表示；针对模型中的大刚性 ODE 方程组，选取 6 种不同的数值计算方案（rodas，ros3，ros4，rosenbrock，sdirk，seulex），实现 ODE 方程组的离散表示，并自动生成所需计算代码。在此基础上，开展平流层光化学过程数值模拟试验，重点考察了：各数值计算方案的计算效率和计算稳定性；各系统主要化学成分随着时间的演化规律；光化学系统复杂度对各模型主要成分变化的影响。模拟结果显示：KPP 工具能有效应对临近空间大气化学反应系统复杂度的增长，缩短大气化学模型建模与检验周期，为临近空间大气化学过程研究提供有效技术支撑。

关键词　临近空间，大气化学，动理学预处理器，数值模拟

中图分类号　P351

Computer-aided Chemical Kinetic Modeling in Near Space

ZHANG Sicong　CHENG Wei　WANG Chengzhi　LI Huijun

(*Academy of Astronautics*, *Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*, *Nanjing* 210019)

(*Beijing Institute of Applied Meteorology*, *Beijing* 100029)

Abstract　As the typical processes in stratospheric photochemical reactions, four systems with different complicities in mass balance equations are selected as the bench mark cases, to show the efficiency and convenience for application of the Chemical Kinetics Preprocess (KPP) tool in Near Space chemical modelings. Focusing on the large rigid ODE equations in the model, six different numerical calculation schemes are selected (rodas, ros3, ros4, rosenbrock, sdirk, seulex), to realize the discrete representation of ODE equations, and automatically generate the required calculation code. On this basis, the numerical simulation experiments of stratospheric photochemical processes are carried out,

* 国家自然科学基金项目（41775039）和科技部重大自然灾害监测预警与防范重点专项项目（2018 YFC1506201）共同资助

2020-10-19 收到原稿，2021-10-04 收到修定稿

E-mail: zscnuaa@163.com. 通信作者 李汇军，E-mail: hjli@nuaa.edu.cn

focusing on: (i) the computational efficiency and stability of the numerical calculation schemes; (ii) the evolution of main chemical components of each system with time; (iii) the influence of the complexity of the photochemical system on the changes of the main components of each model. Simulation results show that the KPP tool can effectively cope with the increase of the complexity of atmospheric chemical reaction system in adjacent space, shorten the modeling and testing period of atmospheric chemical model, and provide effective technical support for the research of the atmospheric chemical process in adjacent space.

Key words Near space, Atmospheric chemistry, KPP, Numerical Simulation

0 引言

地球大气成分构成一方面受大气波动和湍流等宏观动力学输运作用调控，在湍动层保持均匀混合比，到热层高度及以上，因湍动混合作用减弱，分子扩散作用逐渐主导，混合比随高度变化；另一方面，由于大气自身长波辐射、太阳电磁辐射、高能粒子碰撞等作用下，在大气中还会引起相变、光化学、离子化学等微观物理过程，不仅可以改变大气成分构成，还能通过热力作用间接影响宏观动力学过程[1,2]。大气化学通过研究上述微观化学反应系统，揭示化学过程与大气成分构成间的联系、与大气宏观动力学过程间的反馈机制[3]。20 世纪中期，大气被当作一个化学稳定的物理体系，其宏观变化及物理过程是当时大气科学研究焦点；受人类活动影响，特别是“臭氧空洞”被发现后，大气化学研究逐渐成为大气科学新领域、新前沿[4]；进入航天时代，人类航天活动（运载火箭、人造卫星、空间站、深空探测等）开始频繁出入地球大气层，航天器设计、发射、飞行计划编制、轨道飞行姿态控制等，需要精细的大气密度、成分、温度、压力等环境参数信息[5]。新的需求进一步凸显大气化学研究的重要性。

临近空间覆盖地球大气平流层（stratosphere）、中间层（mesosphere）以及低热层（low thermosphere）区域，距地球表面 20 km 至约 100 km。临近空间大气拥有庞大的多相化学体系，物质循环过程十分复杂。在平流层大气中，和 N_2、O_2 这些主要成分相比，O_3 及其他一些辐射敏感气体成份占比微不足道，但这些微量成份能够吸收大气紫外辐射，显著改变大气温度结构，使这里的大气温度随高度增加，在平流层顶达到极大值[6-9]。从平流层顶（约 50 km）至中间层顶（约 85 km）间为大气中间层，由于 O_3 等辐射敏感成份变得稀少，在辐射冷却作用下，大气温度结构随高度再次递减，在中间层顶达到极小值[10]。在低热层大气，由于波长更短的极紫外线、X 射线辐射作用下，大气通过光化学、电离过程作用，将辐射能转化成大气内能，这里的大气温度再次随高度增加而增高。在临近空间范围内，平流层光化学加热作用在很大程度上塑造了临近空间大气层结特征，在研究临近空间大气化学过程建模研究中，围绕 O_3 等辐射敏感成分的化学过程建模是临近空间大气化学模型研究的重中之重。

传统大气模型包括基于观测统计的标准大气模式以及基于物理原理的数值环流模式。其中，数值环流模式是基于大气环流动力学理论框架建立起来的数值计算模式，其模拟计算结果依赖于：(i)模型的初边值条件；(ii)数值计算方案；(iii)各种物理过程的定量化计算。目前，临近空间大气环流模式正还在不断完善中，尤其是临近空间大气化学过程定量化计算，是临近空间大气环流模式改进的重要方向之一。研制临近空间大气化学模型，是实现临近空间大气化学过程定量化计算的重要途径。从 Chapman[11] 提出第一个纯氧大气化学模型至今，大气化学认识不断深化，将化学过程加入这个领域仍然面临三个方面的困难：一是大量的化学反应方程构成的复杂方程系统的分析技术障碍；二是微观化学模型与宏观动力学模型的跨尺度耦合困难[12]；三是构建化学模型的大刚度 ODE 系统数值解的稳定性控制问题[13,14]。随着大气化学反应质量平衡方程的增加，大气化学反应方程网络不断扩张，相互勾连的化学反应系统越来越复杂，在 Chapman 纯氧模型这样的简单模型中，我们还可以人工分析全部化学反应方程，随着平流层大气化学模型日益复杂化，人工分析全部化学反应方程任务越来越艰巨，结果导致后面两个难题更加不易解决。

在大气化学模型的跨尺度耦合研究方向，早在2009年，Tian等[15]在综述中层大气模式发展及应用前景时强调了大气化学模型在中层大气建模技术中的重要性；同年Bi等[16]采用NCAR的化学、动力和辐射相互作用模式(SOCRATES)模拟了平流层水汽和甲烷变化对平流层温度的影响，并讨论了影响机理；Pan[17]采用WACCM4模式为研究手段，利用SD-WACCM模式对平流层各组分进行了模拟研究，并结合MLS和OMI卫星数据进行了对比分析；Pan等[18]利用美国大气研究中心开发的全球气候模式，对2008年平流层的化学组分(HNO_3、HCl和O_3)进行了模拟研究，并结合了MLS卫星资料进行了对比分析；Liu等[19]利用ECHAM5全球大气环流谱模式和GRAPES模式分别对2010年1月1—6日全球平流层温度进行了模拟分析并对比评估了两个模式对平流层温度的模拟效果。上述研究工作的共同特点是运用现有的化学模型，通过与大气环流模型的离线耦合来分析化学过程对环流的影响，并通过与卫星观测资料的对比对模拟结果的合理性进行检验，增进了对大气化学过程对宏观动力学过程反馈效应的认识。值得注意的是早在2001年，Xu等[20,21]在国内率先开展了大气化学过程和重力波动力学过程的耦合建模研究，分析了中层顶区域化学成分分布与重力波活动之间的关系。

大气化学模式中描述化学反应动理学的是一组高度耦合、刚性、非线性的常微分方程组，高效精确的计算方法在模型求解以及模型耦合研究中极为重要。在化学模型强计算刚性ODE系统稳定数值解研究方向，1996年Wang等[22]针对非线性化学动力学方程组的不同数值计算方案进行了对比分析；1998年Wang等[23]独立提出非线性大气化学动力学方程组计算新方法；2010年Zhang等[24]再次对比分析了7类非线性化学动力学方程组各种数值方案，并基于同一反应机理进行24 h的数值模拟。通过对模拟结果的讨论分析，比较了各种方法的优劣；最近，Rui[25]使用光化学反应简化机制，建立参与物质的反应动力学方程，用MATLAB数值求解工具对动力学方程组进行求解，模拟分析了关中地区臭氧浓度的变化。

上述两个方向研究工作难度与所采用的大气化学方程体系的复杂程度密切相关。越复杂的化学反应系统就会生成更复杂微观化学过程和巨量的非线性方程组，一方面，增加化学模型与宏观动力学模型耦合难度；另一方面，由于系统中的快速反应过程和慢速反应过程的反应速度可以跨越多个数量级，产生巨大的数值刚度，给非线性方程组的数值积分技术带来了挑战，增加了数值稳定性控制难度。

本文以临近空间中平流层大气化学为对象，运用化学动理学预处理器(Kinetic Pre Processor, KPP)对4类不同复杂程度的平流层大气化学系统进行预处理，生成系统对应的大气化学模型，进一步运用KPP工具通过选择不同数值计算格式的大刚性ODE数值求解器生成相应的大气化学模型代码，最后对各化学系统、各型数值求解方案进行了平流层大气化学过程的24 h模拟，通过模拟结果的对比分析，显示了各模型的特点和数值计算效率。本研究工作启发我们：针对大气化学领域研究和创新，要特别关注类似于KPP这类大气化学方程体系自动分析技术的发展，缩短大气化学模型建模与检验周期。

1 化学动理学

1.1 光化学反应平衡方程

大气化学过程在临近空间，尤其是平流层大气中是不能被忽视的。一般的化学反应都可以表示为

$$aA + bB \rightarrow cC + dD. \tag{1}$$

式中，A和B为反应物，C和D为生成物，a, b, c, d为化学计量系数，表明发生反应时，反应物和产物分子数的比例关系。气相光化学反应从动力学角度可分为单分子、双分子和三分子，如表1中列举的化学反应。J为光解反应中与光照强度有关的光解系数，与天顶角有关。

臭氧作为平流层中的重要成分。它吸收太阳紫外线辐射，保护地表的生命免受这些潜在的有害波长的伤害。臭氧对太阳辐射的吸收也会导致平流层加

表1 平流层中的单分子、双分子和三分子光化学反应
Table 1 Single, bimolecular and trimolecular chemical reactions in the stratosphere

	反应方程式	反应速率
1	O_3+hv = O+O_2	$6.120\times10^{-4}\ J$
2	O_3+O = 2O_2	$8.0\times10^{-12}\ e^{(-2060/T)}$
3	H + OH +N_2 = H_2O + N_2	$1.38\times10^{-24}\times(1/T)^{2.6}$

热,整个平流层的温度随着高度的增加而增加。大气化学中存在光解过程,即当一个分子吸收的光子在能量上超过该分子的一个化学键能时,会导致该键的断裂,并将该分子分解。如表 1 中的反应 1,其反应速率由光照强度以及分子氧的浓度等因素决定。表 1 中的反应 2 反应速率受温度的影响。三个反应的反应速率数量级相差较大,在不同的大气化学反应机理中,相差数量级较大的化学反应大大增加了运算量;化学反应包含的生成与分解反应会对各成分的浓度产生影响,从而影响化学反应速率;同时化学反应的增减也会对大气化学反应机理产生影响,这些影响都会给大气化学模拟带来巨大的工作量。在复杂的化学反应体系中,需要满足所有的化学反应质量平衡,即是要满足参加大气化学反应的各成分的元素种类、质量不变,这大大增加了化学反应系统定量化描述的困难程度。

由于化学过程的非线性性质,这些方程是非线性的。并且同样由于化学过程,在给定的相内也是高度耦合的,并且通过相间传质过程,例如气体吸收、成核和吸积过程在相间耦合。通过大气化学模式可以计算重要的氧化物质、氮化合物以及烃类随着时间的演变。

1.2 数值计算方法

化学动理学可由一组常微分方程[27]来描述,如

$$\frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t}=\sum\nolimits_{j\in\text{production}[c_i]}K_{\mathrm{R}}(j)\prod\nolimits_l c_l-\sum\nolimits_{m\in\text{destruction}[c_i]}K_{\mathrm{R}}(m)\prod\nolimits_n c_n. \tag{2}$$

式中,$K_{\mathrm{R}}(j)$ 是反应 j 的速率常数。该方程组是一组高度耦合、非线性、刚性的常微分方程组。求解器提供基础的积分公式,所选用的计算方式应使用可变步长控制。为了提高计算效率,在计算时一些大气成分的浓度若低于 1.0 mol·cm^{-3} 即可在步长控制时忽略其影响。

对于涉及 K 个化学相互作用成分的化学机理,复杂性源于大气化学标准机制中大量的耦合成分,其反应时间在较多的数量级范围内,对计算精度等相关计算要求非常高,这是将大气化学纳入地球系统模型的主要挑战。

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}=s(\psi,t). \tag{3}$$

式中,$\psi=(\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_K)^t$ 是具有已知初始值 $\psi(t_0)$ 的 K 成分的浓度矢量,s 是化学生成和分解速率的矢量。s 的每个分量都是描述单个反应速率的项的总和。因为化学机理的自由基成分的寿命非常短,若使用显式求解器,为了保持稳定性,时间步长必须小于化学机理中的最短时间常数,这是大气化学应用的主要障碍。另一种方法是使用隐式求解器,其中式(3)中的 s 是基于时间 $t_0+\Delta t$ 的未知浓度估计的。然后耦合常微分方程组变成 K 个耦合代数方程组来求解 $\psi(t_0+\Delta t)$。隐式方法对时间步长的限制要小得多。通过隐式方法,式(3)可推导为

$$\psi^{\mathrm{n}+1}=\psi^n+\Delta t s\left(t_{n+1},\psi^{n+1}\right). \tag{4}$$

其中,源项 s 是在时间上求值的,因此被表示为未知量 $\psi_{\mathrm{n}+1}$ 的函数。全隐式算法确保了解的正确性,同时满足了质量守恒。式(4)描述了以时间为唯一坐标的耦合常微分方程组(ODE),所得到的 ψ_{n+1} 中的代数方程组基本都需要数值解。

这里选择了几个求解大气化学模式中非线性常微分方程组的常见求解器:rodas, ros3, ros4, rosenbrock, sdirk, seulex, 都是较为通用的隐式刚性 ODE 求解器,所有求解器都使用可变步长控制,并且基于不同的化学反应机理进行 24 h 的数值模拟。在计算时规定了最小步长,使用最小步长可以提高效率,因为极小步长可以通过可变步长选择方案来选择,包含光化学反应的大气化学问题可具有小到 10^{-8}～10^{-9} s 的时间步长。然而,这些极小的步长对于光化学模型来说是多余的,因为对于光化学模型说,最小的时间步长一般为秒的量级,而时间步长极小的化学反应几乎在瞬间就进入其稳定状态。步长下限过大可能会导致数值计算的收敛慢和精度损失。

1.3 化学动理学预处理工具

近年来,对化学动理学的理解逐渐加深,大气化学模式中包含了许多化学成分以及化学反应式,为了计算大气化学模式中的各物质的演化,需要为其编写方程,计算其生成与分解的速率。为了跟踪给定化学机理中的所有成分随着时间的演变,需要在给定程序中编写语言;当大气化学模式中的反应有增减时,传统的计算方法需要重新进行人工推导,一旦化学模式有修改就会有庞大的存储代价和计算代价。如何通过计算机辅助完成这一艰巨任务是当前大气化学过程研究的技术瓶颈之一。

化学动理学预处理工具(KPP)[28]正是瞄准化学

过程建模这一瓶颈问题。将复杂的大气化学反应质量平衡方程作为输入, 解决了复杂反应系统中化学反应方程式的数字化描述困难, 使任意复杂度的化学系统均可方便地进入计算系统; 利用 KPP 高级语言自动生成技术, 将复杂化学系统的庞大化学反应质量平衡方程转化成反应物的生消率以及描述系统演化的扩散传输方程输出, 并按指定的数值计差分格式, 转化成模型求解代码, 供模拟试验系统调用, 从而将人力解放出来。同时, 通过选择 ODE 求解器配合不同的大气模式进行模拟增强了处理灵活性。并且, 为了通过数值跟踪给定化学机理中涉及的所有成分随着时间的变化, 大多数通用求解器需要计算 Jacobian 函数。KPP 可以根据输入的函数对 Jacobian 函数进行计算, 这大大减少了手动编写的时间。

使用 KPP 完成临近空间大气化学模式模拟中的化学动理学部分模拟, 其流程见图 1, 可以方便地实现正演计算: 在给定初始条件下, 获得复杂化学体系的状态随时间的演化信息; 也可以方便快捷地建立伴随模型, 解决复杂化学系统设计和计算程序手工编写效率低等问题。

KPP 开发环境以模块化方式设计, 并允许对新的化学动理学方案以及新的数值积分方法进行快速建模设计。空气质量模型用于增强对大气化学组成的理解, 这些模型可以在数学上被描述为与时间有关的三维偏微分方程。影响大气化学成分变化的化学和光化学过程受温度、太阳辐射的影响, 是地面经度、纬度、高度和时间的函数。

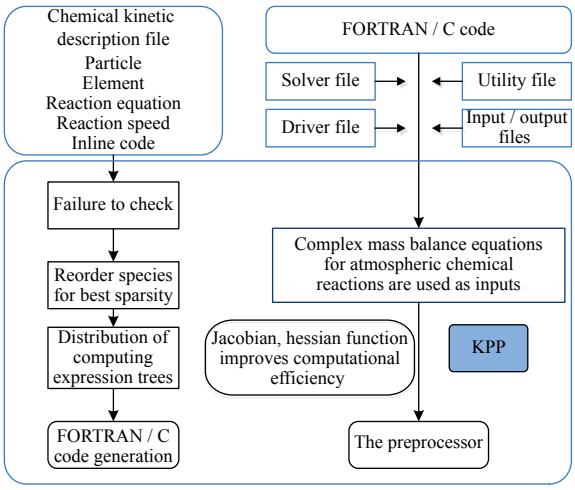


图 1 KPP 工作流程

Fig. 1 KPP workflow flow chart

2 Chapman 模型的模拟

2.1 化学反应模型

化学反应机理是大气化学模式的一个重要组成部分, 描述了大气中的化学成分数目以及不同化学成分之间的反应。为了解释大气中臭氧的存在, Chapman 在 20 世纪 30 年代就提出了臭氧形成和消亡的光化学理论。Chapman Ⅰ模型在此基础上增加了 NO 和臭氧的反应以及 NO_2 和氧原子的反应, 涉及 5 个成分, 6 个反应, 具体见表 2, 各成分初始体积分数见表 3。

在此模型中存在由计算所得到的臭氧浓度变化趋势并不准确的问题, 这是由于忽略了微量气体的催化破坏作用。氧气分子光解后, 产生高能且处于激发态的氧原子, 由于氧原子的反应活性非常大, 会快速和附近的氧气分子结合成能量较高的臭氧分子, 该理论通过化学动理学解释了 50 km 以下平流层中 O_3 是奇氧的主要存在形式。

Chapman Ⅱ模型加入了 $O(^1D)$ 的相关反应, 即 O_3 的光解一部分生成了 O, 一部分生成了 $O(^1D)$, 并且加入了 NO_2 的光解。M 作为反应第三体分子, 一般是氮分子或者氧分子, 实际在反应中并不消耗, 反应方程式具体见表 4, 各成分其余初始体积分数与表 2 一致, $O(^1D)$ 体积分数为 2.773×10^{-15}。

臭氧光解生成 $O(^1D)$ 是一个重要的光解过程, 在

表 2 Chapman Ⅰ模型的化学反应方程式

Table 2 Chemical reaction equation of Chapman Ⅰ model

反应方程式	反应速率
$O_2+hv=2O$	$2.643\times10^{-10}\ J^3$
$O_2+O=O_3$	8.018×10^{-17}
$O_3+hv=O+O_2$	$6.120\times10^{-4}\ J$
$O_3+O=2O_2$	1.576×10^{-15}
$NO+O_3=NO_2+O_2$	6.062×10^{-15}
$NO_2+O=NO+O_2$	1.069×10^{-11}

表 3 Chapman Ⅰ模型中各成分初始体积分数

Table 3 Initial volume fraction of each component in Chapman Ⅰ model

O	O_2	O_3	NO	NO_2
8.159×10^{-9}	0.209	6.560×10^{-6}	1.075×10^{-8}	2.759×10^{-9}

该反应机理中加入了奇氮族的循环。NO_2 的光解是光化学烟雾形成的起始反应。在平流层光化学过程中，氮氧化物起着重要的作用，特别是平流层中低层，NO_x 的臭氧分子的破坏占主要地位。

表 4　Chapman Ⅱ模型的化学反应方程式

Table 4　Chemical reaction equation of Chapman Ⅱ model

	反应方程式	反应速率
1	$O_2+hv=2O$	$2.643\times10^{-10}\ J^3$
2	$O_2+O=O_3$	8.018×10^{-17}
3	$O_3+hv=O+O_2$	$6.120\times10^{-4}\ J$
4	$O_3+O=2O_2$	1.576×10^{-15}
5	$NO+O_3=NO_2+O_2$	6.062×10^{-15}
6	$NO_2+O=NO+O_2$	1.069×10^{-11}
7	$O_3+hv=O(^1D)+O_2$	$1.070\times10^{-3}\ J^2$
8	$O(^1D)+M=O+M$	7.110×10^{-11}
9	$O(^1D)+O_3=2O_2$	1.200×10^{-10}
10	$NO_2+hv=NO+O$	$1.289\times10^{-2}\ J$

2.2　模拟结果对比

本模拟中各主要成分的体积分数主取自欧洲中心多年月平均资料。图 2 给出了各成分体积分数随时间变化的变化曲线。

从图 2 中各条曲线的变化分析可知，由于 Chapman Ⅱ模型加入了 $O(^1D)$ 的反应以及 NO_2 的光解反应，使得在平流层大气在受到太阳光照射后，NO_2 以及 O_3 的光解提供 O 的积累，且由于模型 2 中 O 原子的积累较多，加速了 O 与 O_2 以及 NO_2 与 O 的反应，使得 O_3、NO 的体积分数高于 Chapman Ⅰ模型，NO_2 的体积分数低于模型 1。随着太阳强度的减弱，O_3 的生成由于在 16 h 生成物逐渐减少从而体积分数降低。在无太阳光照射后，由于一些反应物的体积分数骤降，所以基本不发生反应，各成分浓度在夜间持平。在 Chapman Ⅱ模型中加入 O(1D) 后，不难看出 O(1D) 的体积分数变化曲线基本与 O 离子保持一致。根据表 5 中 6 种求解器的计算效率可以得出，roads 是较为高效的求解方法，ros4 则耗时较长。

为了分析不同求解器的误差，将 6 种求解器采用

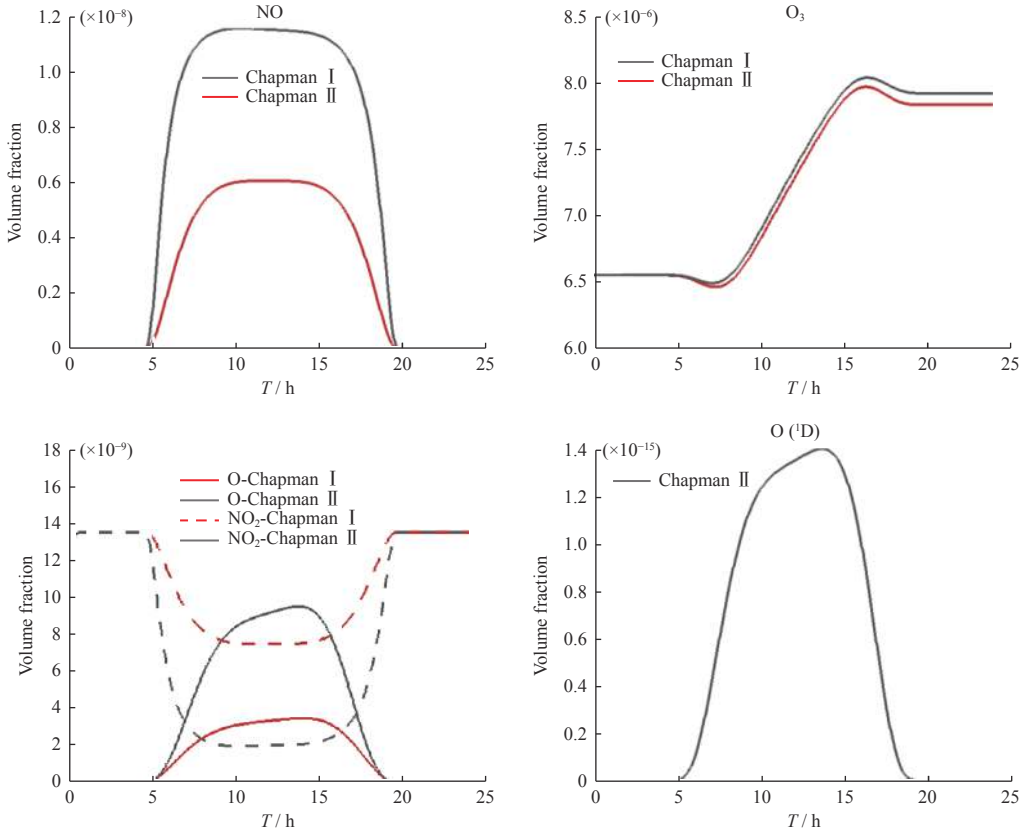


图 2　Chapman Ⅰ模型对比结果（rosenbrock 求解器）

Fig. 2　Comparison of Chapman Ⅰ model (rosenbrock)

相同步长模拟结果的平均值作为相对比较准确的计算值, 将各求解器的计算值与之相减所得的数值作为计算误差值, 再根据每个方法计算所得不同物种的误差值相加平均后得到的值作为衡量不同求解器的误差值, 表 6 给出了各求解器的误差值。

根据表 6 可知: 在较为简单的平流层模型中 sdirk 以及 rodas 求解器计算结果更为精确, seulex 误差较大。并且随着模型的复杂程度增加, 误差更大。

3 平流层复杂模型的模拟

3.1 化学反应模型

Strato Ⅰ模型为更全面的反应, 涉及 106 个反应, 其中有 25 个光解反应。在这其中加入了 $O(^1D)$ 与空气中的水分子反应生成 OH 自由基的反应, 从而有大气中 OH 的一系列反应, 大气中的 OH 化学反应过程能够影响区域和全球的气候变化、大气臭氧水平以及酸沉降等重大环境问题相关的多种反应[29]。并且加入了甲烷等有机物的反应, 虽然在大气氧化条件下甲烷的化学性质较稳定, 但在阳光辐射下与 NOx 和 OH 相结合, 产生一些活性物质[30]。在破坏臭氧的化学反应中, 地球大气层中的一些自由基作为催化剂, 形成破坏臭氧的催化循环圈, 所以引入了 Cl-ClO、Br-BrO 的催化循环圈, 此外也加入了一些氮氧化物和有机物的反应。

Strato Ⅱ模型则是在 Strato Ⅰ模型的基础上加入了一些反应, 包括 HO_2 自由基与 H 离子的反应, 补充了 Br 族元素的相关反应; 同时更新了一部分的反应速率系数, 主要更新在于氧族以及氮族反应的速率系数, 这些速率系数不再是常数, 而是与温度有关, 初始浓度与 Strato Ⅰ模型一致。各主要成分的体积分数主取自欧洲中心 1990 年多年月平均资料。

3.2 模拟结果

图 3 给出了 Strato Ⅰ模型各成分体积分数变化曲线。Strato Ⅰ模型中加入了更多的光解反应, 微量气体的光化反应依赖于太阳辐射, 因此太阳辐照的变化不仅可以影响到中层大气的物理结构, 还影响着其化学组成。使得 O_3 的体积成分在太阳日照情况下成下降趋势, 虽许多成分的光解都产生 O 的积累但 O 参与的反应较多, 使得模型 3 中 O 的积累明显少于模型 2。

与 Chapman Ⅱ模型不同的是, 在夜间无太阳光照的情况下, 由图 3 所示, 在初始极小的时间段中, NO 会与 O_3、O、H_2O 等物质反应生成 NO_2 以及其余化合物; 且 NO_2 与氧化物生成 HNO_3, HNO_4 以及卤族化合物的反应会促使其体积成分降低, 主要是与 ClO、BrO 的反应生成了 $ClONO_2$ 以及 $BrONO_2$。在初始阶段, CH_3O_2 会与 HO_2 反应生成 CH_3OOH, 在太阳光照射情况下, OH 的体积分数逐渐增加, 加速了自由基的反应。CH_3O_2 会与体积分数正在增加的 NO 反应, 虽然 CH_3OOH 光解会产生 CH_3O_2, 但在太阳光照初始 CH_3O_2 的体积分数会减小; 但随着太阳强度增加, CH_3OOH 的光解以及甲基和 OH 的反应会致使其体积分数增加, 所以存在低峰值。平流层大气富含很多活性基分子, 可以通过催化反应起破坏的作用, 有奇氢 HO_x(OH, HO_2),奇氮 NO_x(NO, NO_2) 和 ClO_x(Cl, ClO) 等。奇原子氢 HO_x 组分间的转化通过奇氢和奇氢强的反应耦合实现。平流层 NO_x 主要来源于 N_2O 的光解以及和 $O(^1D)$ 的反应生成 NO; NO_x 主要清除过程是输送到大气的其他领域。奇氮是破

表 5 各求解器计算 Chapman 模型效率(单位 s)

Table 5 Each solver calculates the efficiency of the Chapman model (Unit s)

	ros3	rosenbrock	ros4	sdirk	seulex	rodas
Chapman Ⅰ模型	0.029	0.027	0.037	0.03	0.025	0.025
Chapman Ⅱ模型	0.03	0.032	0.029	0.03	0.027	0.023

表 6 各求解器计算 Chapman 模型误差值

Table 6 Each solver calculates the error value of the Chapman model

	ros3	rosenbrock	ros4	sdirk	seulex	rodas
Chapman Ⅰ模型($\times10^{-13}$)	6.195	3.481	3.846	3.075	14.178	2.996
Chapman Ⅱ模型($\times10^{-13}$)	4.712	2.918	3.559	2.680	11.994	2.586

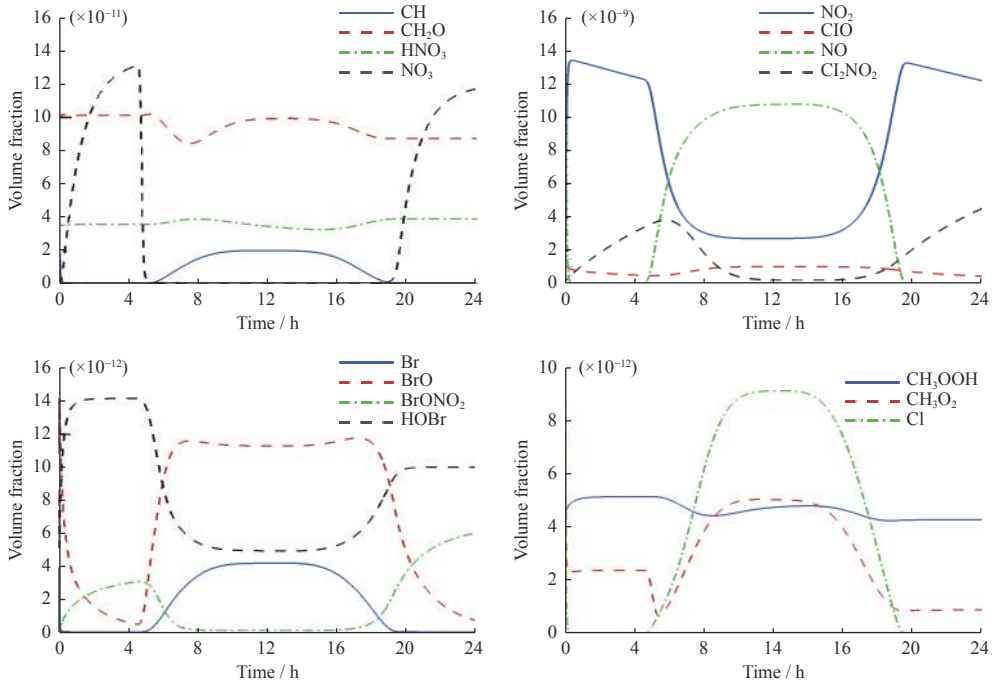


图 3 Straro Ⅰ模型各成分体积分数变化曲线（rosenbrock 求解器）

Fig. 3 Volume fraction variation curve of each component in Straro Ⅰ model

坏臭氧的重要成分之一，其光化学时间寿命很短。

初始阶段，Br 会与 O_3、HO_2、CH_2O 进行反应，但反应速率较低，所以 HBr 浓度变化幅度较小，且 BrO 会因为与多种成分反应仍呈下降趋势，随着其余反应物浓度的降低，在出现太阳辐射前 BrO 体积分数下降速率降低。BrO 和 HO_2 的反应使得夜间 HOBr 浓度增加，与 NO_2 的反应使得 $BrONO_2$ 的浓度增加。日间出现太阳光照后，HOBr 和 $BrONO_2$ 的体积分数随着光解反应下降，生成 Br，所以虽然 BrO 本身存在光解反应，但由于 Br 和 O_3 的反应快，所以 BrO 的体积分数仍为上升趋势。由于 HO_2 的体积分数呈下降趋势，所以 HOBr 的体积分数也低于原水平，但 $BrONO_2$ 的体积分数逐渐上升。虽然 Br 原子的浓度远小于 Cl 原子的浓度，但是单就从原子对臭氧的破坏能力来说，Br 的破坏能力远远大于 Cl 原子[31]。由于 HBr 和 BrO 以及 $BrONO_2$ 极容易受光辐射影响发生光解反应，所以平流层中的 Br 原子大部分都可直接与臭氧进行反应，所以 Br-BrO 损耗臭氧的循环反应也值得重视。Cl 和 Br 的耦合加强了对臭氧的破坏，根据研究，当平流层中的氯原子浓度降低，BrO 和 ClO[32] 的相互反应也会减少。

CH_4 是重要的温室气体，吸收来自地面的长波辐射，同时放射。因为平流层中的 CH_4 能让对流层的温度增高，使平流层中上层的温度下降，此外其在平流层的反应和分解会放出热量。中层大气中大多数化学成分的分布不仅与化学过程有关，还受动力学过程的影响。不同化学机理对无机反应的处理基本是一样的，但对数目庞大的有机化合物之间反应的处理方式差别很大，这造成不同机理模拟结果的差异，图 4 给出了不同机理的对比。

根据图 4 可以看出，设置了部分反应系数与温度有关，有关臭氧的反应受较大影响，在有光照辐射的情况下体积分数有了较大增加，致体积分数变化趋势发生了变化，大大增加了 O_3 的体积分数。

根据表 7 给出的 6 种求解器的计算效率可以得出，与计算简单模型不同，ros4 的计算效率较高。表 8 给出的 6 种求解器计算的 Strato 模型误差值。根据表 8 可得在较为复杂的平流层模型中，仍旧是 sdirk 以及 rodas 求解器计算结果更为精确，seulex 以及 rosenbrock 的误差较大。随着时间的推移，在模拟时长结束前可以发现各相近计算方法的差异逐渐增大，但在模拟时长至 24 h 时，ros3、ros4、sdirk、rodas 以及 rosenbrock 的计算结果误差极小。根据成分对这六种求解器模拟出来的计算结果进行误差分析，通过

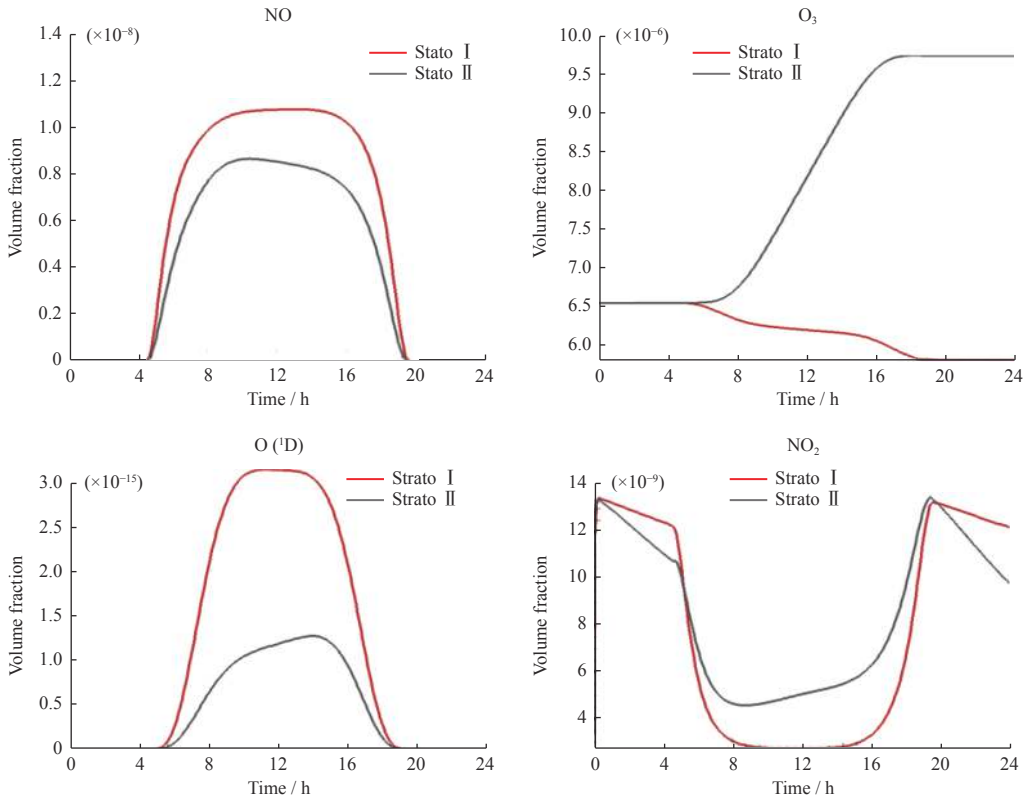


图 4　Straro 模型对比结果（rosenbrock 求解器）

Fig. 4　Comparison of Strato model (rosenbrock)

表 7　各求解器计算 Strato 模型效率(单位 s)

Table 7　Each solver calculates the efficiency of the Strato model (Unit s)

	ros3	rosenbrock	ros4	sdirk	seulex	rodas
Strato Ⅰ模型	0.088	0.081	0.086	0.085	0.085	0.091
Strato Ⅱ模型	0.100	0.105	0.099	0.094	0.105	0.108

表 8　各求解器计算 Strato 模型误差值

Table 8　Each solver calculates the error value of the Strato model

	ros3	rosenbrock	ros4	sdirk	seulex	rodas
Strato Ⅰ模型($\times10^{-11}$)	8.9809	8.9985	8.9806	8.9803	8.9994	8.9797
Strato Ⅱ模型($\times10^{-13}$)	1.6525	3.4438	1.6432	1.6033	3.5338	1.5614

计算得出各计算方法随着时间的变化。O_3 的计算误差虽数值不同，但随着光照的出现，开始发生光化学反应时，出现了较大的误差，但随着日照强度的增加，误差逐渐减小，但在日照强度逐渐减弱时，误差值会再次增大出现峰值。seulex 的方法误差远大于其余求解器，且 seulex 方法和 rodas 方法都在反应开始时会出现误差值，rodas 方法在光照结束时，仍有一定的误差值。根据 NO 的误差曲线来看，基本趋势与 O_3 的趋势类似，但在有光照期间，seulex 与其他求解器误差的差值远小于 O_3 的误差差值；而在反应开始时，seulex 的误差值远高于 seulex 其他时刻的误差值。

4　模拟结果与观测结果对比

为了验证模型的实际模拟效果，选择 Chapman Ⅰ以及 Strato Ⅰ模型计算结果作为与上海站实际观测

值对比的数据。将 2017 年 10 月 2 日作为模型的输入时间，选取上海站所观测的臭氧、NO_2 浓度数据进行对比。故所计算的经纬度为接近上海站的经纬度：120°E, 30°N，计算高度为 20 km。化学模型中各主要化学成分的初始浓度主要是通过 NRLMSISE00 模型以及 MOZART-4 模型计算所得，模拟所需温度为 NRLMSISE00 模型计算所得。上文所采用的欧洲站观测结果较为全面，在实际计算过程中少量化学成分的数密度难以通过计算得出，故设为 0。图 5 给出了模型中主要成分数密度与上海站实测浓度值对比。

由图 5 对比所得，模型计算出的臭氧数密度变化曲线能够较好地模拟出一天中臭氧的实际变化趋势。模拟数密度以及实测浓度值都在 5 h 时开始下降，在 7.5 h 左右达到最低值后逐渐上升，并在 15 h 左右达到峰值。Chapman Ⅰ模型所计算出的 NO_2 数密度变化曲线与实际测量值都在 8～18 h 有一个明显的低谷，但时间存在一定的偏差，而 Strato Ⅰ模型计算出的结果就能够较好地模拟出 8～20 h 的实测值浓度变化。观察可得实际测量值在 0～5 h 以及 18 h 后都存在模型计算值不同的波动，这主要原因是由于设定该时间段基本无太阳辐射，所涉及的光解反应其反应速率在该时间段基本为 0，这也导致了在该时间段主要成分的数密度变化基本是小范围的波动从而存在差异。相较于 Chapman Ⅰ模型，Strato Ⅰ模型能够更为精确地模拟出实测值变化趋势。这主要是由于其模型的反应更为全面一些。

5 结论

Chapman Ⅰ模型是依据简单的 chapman 反应机

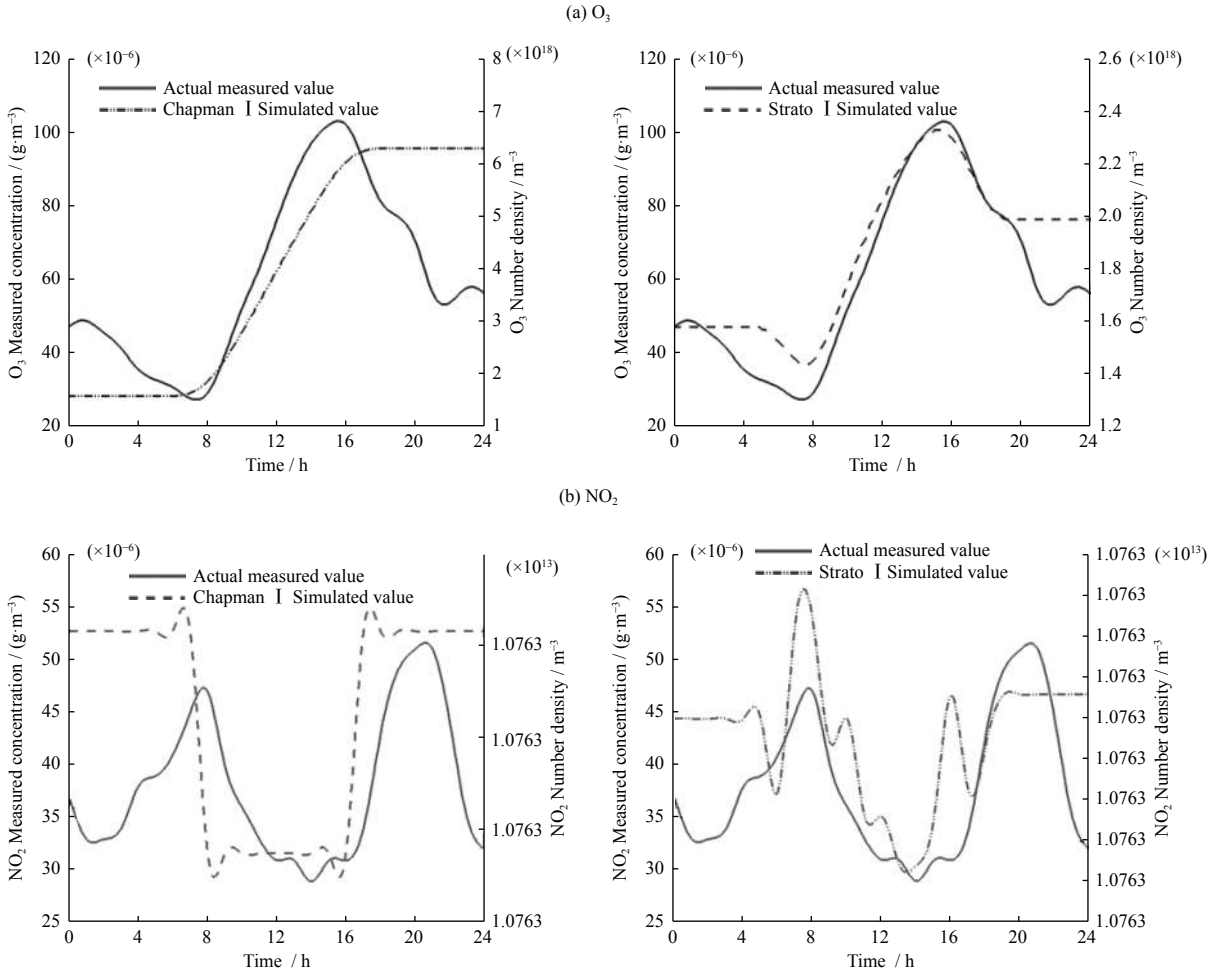


图 5 模型主要成分数密度与上海站实测浓度值对比（rosenbrock 求解器）

Fig. 5 Comparison between the number density of major component in model and the measured concentration values in Shanghai station

理建立的模型，Chapman Ⅱ模型是在此基础上加上了 $O(^1D)$ 的相关反应以及 NO 的光解反应。模拟结果表明 NO_2 的体积分数明显下降，O 的体积分数发生明显变化以及 NO、O_2 的体积分数增加。Strato Ⅰ模型在此基础上再增加了卤族以及烃类的相关反应，结果发现 O_3 的体积分数出现了不同的下降趋势。Strato Ⅱ模型更新了一部分反应速率系数并增加了一部分反应，O 原子的变化与之前出现了较大的不同。随着模型的变化以及反应的完善，主要成分（O、O_3、NO 以及 NO_2）的体积分数随着时间的变化都不同，但除 O_3 外，其余成分基本变化趋势有一定的相似性。分析计算结果可发现，臭氧数密度在 0 h 和 24 h 的结果存在误差，这主要是由于目前还未考虑输运的影响。通过使用六种求解器对 Strato Ⅰ进行模拟结果表明，几种方案的计算基本上变化趋势一致。在反应模型中加入温度的影响后，对模型产生的影响较大。根据 6 种求解器的计算结果误差分析，rodas 以及 sdirk 求解器计算结果更为准确。选取 120°E，30°N，20 km 处模拟和与之经纬度接近的上海站实测数据进行对比，可以发现化学模型可以较好地模拟出一天中 O_3、NO_2 的变化趋势，并且相较于 Chapman Ⅰ模型，Strato Ⅰ模型更能够精确地模拟出实际浓度变化趋势。KPP 作为计算机模拟化学动理学系统的软件，对临近空间大气动理学的深入研究，以及提高数值模式中模拟性能的提高都起了积极作用，其作用最终都会推动整个大气科学和气候变化研究的进一步发展。目前，平流层的臭氧层在逐渐变薄，臭氧与各种污染物有着多种反应，会发生严重的光化学烟雾反应，造成臭氧污染，对人类生活产生重大影响。所以，研究临近空间的化学反应系统尤为重要，并且对大气化学过程的数值模拟描述还需要完善，需改进的地方还很多。通过探索大气化学过程，研究臭氧的耗减以及临近空间化学成分变化趋势是未来需要重点开展研究的内容。

参考文献

[1] BRASSEUR G P, SOLOMON SUSAN. Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2005: 25-32

[2] REES M H. Physics and Chemistry of the Upper Atmosphere[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1989: 49-64

[3] MA Pengli, ZHANG Qiang, YANG Xingguo, *et al*. Research progress of atmospheric chemistry- review of ozone and aerosol research[J]. *Dry Meteorology*, 2003(4): 66-70 (马鹏里, 张强, 杨兴国, 等. 大气化学研究进展—臭氧、气溶胶研究综述[J]. 干旱气象, 2003(4): 66-70)

[4] WANG Mingxing. Atmospheric Chemistry[M]. Beijng: Meteorological Press, 1999: 10-13 (王明星. 大气化学[M]. 北京: 气象出版社, 1999: 10-13)

[5] XIAO Cunying. Study on Atmospheric Dynamics in Near Space[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Center for Space Science and Applied Research), 2009 (肖存英. 临近空间大气动力学特性研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(空间科学与应用研究中心), 2009)

[6] WANG Zhenya, LI Haiyang, ZHOU Shikang. Advances in ozone depletion chemistry in the stratosphere[J]. *Science Bulletin*, 2001, **46**(8): 619-625 (王振亚, 李海洋, 周士康. 平流层中臭氧耗减化学研究进展[J]. 科学通报, 2001, **46**(8): 619-625)

[7] XU Xiaobin, GE Baozhu, LIN Weili. Progress in the research of Ozone Production Efficiency (OPE)[J]. *Advances in Geoscience*, 2009, **24**(008): 845-853 (徐晓斌, 葛宝珠, 林伟立. 臭氧生成效率(OPE)相关研究进展[J]. 地球科学进展, 2009, **24**(008): 845-853)

[8] JIA Long, GE Maofa, XU Yongfu, *et al*. Advances in atmospheric ozone chemistry[J]. *Chemical Progress*, 2006, **018**(011): 1565-1574 (贾龙, 葛茂发, 徐永福, 等. 大气臭氧化学研究进展[J]. 化学进展, 2006, **018**(011): 1565-1574)

[9] LIU Chunhong, YANG Peicai, ZENG Qingcun. Nonlinear characteristics of stratospheric ozone homogeneous photochemical system-response to Cl_x and NO_x emission intensity changes[J]. *hinese Science* (*part D:Geoscience*), 1997 (05): 475-480 (刘春红, 杨培才, 曾庆存. 平流层臭氧均相光化学系统的非线性特性——对Cl_x和NO_x排放强度变化的响应[J]. 中国科学(D辑:地球科学), 1997(05): 475-480)

[10] FAN Zhiqiang. Analysis and Study of Atmospheric Environment Detection Data in Near Space[D]. Changsha: University of National Defense Science and Technology, 2018 (范志强. 临近空间大气环境探测资料分析研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2018)

[11] CHAPMAN S A. Theory of upper atmospheric ozone[J]. *Memoirs of The Royal Meteorological Society*, 1930, **3**: 103-125

[12] BRASSEUR G P, JACOB D J. Modeling of Atmospheric Chemistry[M]. Cambridge : Cambridge University Press, 2017: 34-45

[13] DESMOND J H. Modeling and Simulating Chemical Reactions[M]. New York: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2008

[14] NICHOLAS J H. The Princeton Companion to Applied Mathmatics[M]. Princeton: Princeton University Press, 2015

[15] TIAN Wenshou, ZHANG Min, SHU Jianchuan. Applica-

tion and development prospect of mesosphere model[J]. *Advances in Geoscience*, 2009, **24**(03): 252-261 (田文寿, 张敏, 舒建川. 中层大气模式的应用及发展前景[J]. 地球科学进展, 2009, **24**(03): 252-261)

[16] BI Yun. Study on the Distribution and Variation of Stratospheric Water Vapor and Methane and Their Climatic Effects[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2009 (毕云. 平流层水汽与甲烷的分布和变化及其气候效应的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009)

[17] PAN Chen. Simulation of Stratospheric Atmospheric Composition Using WACCM4 Model[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Engineering, 2013 (潘晨. 利用WACCM4模式对平流层大气组成的模拟研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2013)

[18] PAN Chen, ZHU Bin, SHI Chunhua, *et al.* Simulation study of stratospheric chemical composition by SD-WACCM model[J]. *Meteorological Sciences*, 2015, **35**(01): 9-16 (潘晨, 朱彬, 施春华, 等. SD-WACCM模式对平流层化学组分的模拟研究[J]. 气象科学, 2015, **35**(01): 9-16)

[19] LIU Ningwei, MA Jianzhong, WU Xiangjun, *et al.* Comparison and analysis of two models for stratospheric temperature simulation[J]. *Journal of atmospheric science*, 2017, **40**(06): 721-728 (刘宁微, 马建中, 伍湘君, 等. 两个模式对平流层温度模拟的比较与分析[J]. 大气科学学报, 2017, **40**(06): 721-728)

[20] XU Jiyao, MA Ruiping, SMITH A K. Photochemical-dynamic coupled gravity wave model and its application- Ⅰ. The establishment of the model[J]. *Chinese Science* (*Series A*), 2001(S1): 142-148 (徐寄遥, 马瑞平, SMITH A K. 光化-动力耦合重力波模式及其应用——Ⅰ. 模式的建立[J]. 中国科学(A辑), 2001(S1): 142-148)

[21] XU Jiyao, MA Ruiping, SMITH A K. Photochemical-dynamic coupled gravity wave model and its application- Ⅱ. Effect of stably propagating gravity waves on chemical composition distribution in the mesopause region[J]. *Chinese Science* (*Series A*), 2001(S1): 149-156 (徐寄遥, 马瑞平, SMITH A K. 光化-动力耦合重力波模式及其应用——Ⅱ. 稳定传播的重力波对中层顶区化学成分分布的影响[J]. 中国科学(A辑), 2001(S1): 149-156)

[22] WANG Tijian, LI Zongkai. Comparison of different schemes for solving nonlinear chemical kinetic equations[J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1996, **7**(04): 466-472 (王体健, 李宗恺. 不同方案求解非线性化学动力学方程组的比较[J]. 应用气象学报, 1996, **7**(04): 466-472)

[23] WANG Shijian, SUN Zhaobo. A new algorithm for nonlinear atmospheric chemical kinetic equations[J]. *Journal of Nanjing Institute of Meteorology*, 1998, **021**(003): 398-404 (王体健, 孙照渤. 一种非线性大气化学动力学方程组的新算法[J]. 南京气象学院学报, 1998, **021**(003): 398-404)

[24] ZHANG Xin, WANG Tijian, SHEN Fanhui, *et al.* Comparison of numerical solutions of nonlinear atmospheric chemical kinetic equations[J]. *Meteorological Sciences*, 2010, **30**(04): 427-437 (张欣, 王体健, 沈凡卉, 等. 非线性大气化学动力学方程组数值解法的比较[J]. 气象科学, 2010, **30**(04): 427-437)

[25] RUI Shoujuan. Numerical Simulation of Ozone Concentration Change and Its Formation Process in Guanzhong Area[D]. Xian: Chang'an University, 2019 (芮守娟. 关中地区臭氧浓度变化特征及其形成过程的数值模拟[D]. 西安: 长安大学, 2019)

[26] DAMIAN-IORDACHE V. KPP-Chemistry Simulation Development Environment[D]. Iowa: The University of Iowa, 1996

[27] DAMIAN V, SANDU A, DAMIAN M, *et al.* The kinetic preprocessor KPP-a software environment for solving chemical kinetics[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2002, **26**(11): 1567-1579

[28] SANDU A, VERWER J G, BLOM J G, *et al.* Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems II: Rosenbrock solvers[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(20): 3459-3472

[29] LOU Shengrong. Detection of Reaction Activity of OH Free Radicals in Atmospheric Environment[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2012 (楼晟荣. 大气环境中OH自由基反应活性的检测技术[D]. 上海: 上海交通大学, 2012)

[30] LIN Xiu, WANG Zhimin, HAN Jixin. The existing forms of ozone in the atmosphere and environmental protection countermeasures[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2003(03): 118-122 (林秀, 王智民, 韩基新. 大气中臭氧的存在形式及环保对策[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2003(03): 118-122)

[31] HWANG D Y, MEBEL A M. Ab initio study on the reaction mechanism of ozone with the chlorine atom[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, **109**(24): 10847-10852

[32] WOFSY S C, MCELROY M B, YUNG Y L. The chemistry of atmospheric bromine[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, **2**(6): 215-218

(责任编辑: 孙伟英)