

# Информационные ресурсы по атмосферной химии

© А.Ю. Ахлестин, Н.А. Лаврентьев, А.З. Фазлиев

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск  
lexa@iao.ru, lnick@iao.ru, faz@iao.ru

## Аннотация

Представлено описание информационных ресурсов по атмосферной химии. Структура ресурсов включает в себя статическую компоненту, к которой относятся каталог атмосферных химических реакций и вспомогательная информация (коллекция интернет-ссылок, введение в предметную область, терминологический словарь и т.д.) и динамическую компоненту, создаваемую пользователем при решении им типовых задач атмосферной химии. Описаны системы управления данными пользователя и диалоговой системой.

## 1 Введение

Изучение атмосферных химических процессов имеет продолжительную историю. Как следствие на сайтах и ftp можно найти множество файлов с данными о бимолекулярных, тримолекулярных, фотолизных и гетерогенных реакций и программ для решения ряда задач характерных для атмосферной химии. В статье дан краткий обзор существующих информационных ресурсов, связанных с проблемами атмосферной химии, и представлен созданный нами ресурс и программное обеспечение для работы с ним.

Представленный в Интернете информационный ресурс о химических реакциях в атмосфере поддерживаемый двумя организациями (JPL [1] и IUPAC [2]) сводится к размещению pdf-файлов содержащих информацию об элементарных химических реакциях в атмосфере. Эти ресурсы не описаны с помощью метаданных и, следовательно, информации о каждой из реакций не поддается машинной обработке. Существуют также фрагментарные информационные ресурсы по атмосферной химии, описание которых здесь опущено.

Программное обеспечение для решения задач, связанных с использованием данных о химических реакциях в атмосфере, можно найти в Интернете,

например, на сайтах [3-5], в виде программ в исходных кодах или бинарных файлов для ряда платформ. Надо учитывать что для большей части пользователей использование такого ПО затруднено в силу отсутствия аппаратных платформ на которых оно реализовано, но, в последнее время, появляется ПО ориентированное на РС.

Используемая нами схема работы с ресурсом является типовой для выполнения подобных задач. Данные расположены в базе данных (БД). Запросы к БД и преобразование данных по характерным для химической кинетики алгоритмам позволяют пользователю получать решения выведенных им кинетических уравнений из набора выбранных им реакций. Особое внимание уделяется описанию структуры БД. Основными источниками данных, использованными нами для наполнения БД, являются работы [1,2].

Созданная в ИОА СО РАН ИВС "Атмосферная химия" прошла несколько этапов развития [6-8]. Первоначально ИВС была клиентской, в виде отдельного исполняемого файла, написанного на языке Visual Basic. Данные для системы хранились в формате таблиц Microsoft Excel. На основе выбранных пользователем реакций в оболочке, написанной на Visual Basic, строилась система кинетических уравнений, после чего пользователем задавались условия для решения системы. Конечным результатом ее работы была программа [6] для интерпретатора Mathematica 3.0, в рамках которого пользователь мог проводить анализ кинетических уравнений. Отметим, что аналогичный подход был реализован в работе [9].

Следующая версия ИВС [7,8] была серверной и включала в себя модуль постановки и решения задач о динамике атмосферных химических компонент. Для хранения данных в ней использовалась СУБД Interbase для ОС Linux. Веб-интерфейс пользователя для работы с данными был основан на диалоговой системе, при построении которой использовались технологии CGI и SSI.

Основным недостатком в организации БД во второй версии системы была недостаточная структурированность данных: так, вещества, участвующие в реакциях хранились в символьном виде, не имея внутренней химической структуры, что затрудняло анализ химического состава вещества, необходимый при построении

стехиометрических матриц на этапе вывода кинетических уравнений.

Отсутствовали инструменты для работы с ионами и изотопами веществ. Кроме того, не было возможности занесения в БД пользователем своих реакций и относящейся к ним информации, что ограничивало возможности пользователя при работе в модуле выбора реакций. Ключевым недостатком являлся факт отсутствия метаданных на страницах сайта.

Все перечисленные недостатки были устранены в новой версии сайта по атмосферной химии реализованной в рамках проекта Интас (00-189) по созданию портала по атмосферным наукам.

## 2 Структура информационного ресурса

### 2.1 Данные по химическим реакциям

Фундаментом новой базы данных является таблица атомов, содержащая название атома, атомный вес, общепринятый химический символ и информацию о том, может ли этот атом быть составной частью молекул (в рамках данной БД). Таблица Менделеева дополнена таблицами ионов и изотопов атомов, в которых находятся, соответственно, заряд и атомный вес, и ссылки на запись в таблице атомов, характеризующей тот химический элемент, с которым связан этот изотоп или ион. На основе данных из этих трех таблиц формируются элемент таблицы молекул, в котором хранится строка состава молекулы, имеющая следующую структуру: уникальный ключ атома, изотопа или иона, число этих атомов в молекуле (например, 2 для Н в  $H_2O$ ) и так далее для каждой составной части молекулы. Составной частью молекулы могут быть другие молекулы. Элемент таблицы Molecule также содержит название молекулы и битовое поле, показывающее можно ли использовать ее при конструировании других молекул.

В принятой нами концепции построения базы данных, каждая молекула или вещество, состоящее из них, обладает набором свойств. Например, к числу физико-химических свойств изолированной молекулы можно, в первую очередь, отнести ее спектры (спектры атмосферных молекул представлены на сайте “Атмосферная спектроскопия”).

В силу того, что база данных ориентирована на решение задач атмосферной химии, ее базовыми сущностями являются атмосферные химические реакции. Они делятся на четыре типа: бимолекулярные, тримолекулярные, гетерогенные и фотолитные. Первоначально реакция как сущность задается участвующими в ней веществами, физически это воплощено как внешние ключи для таблицы молекул. В бимолекулярной реакции участвуют два реагента и до трех продуктов, для тримолекулярной – это три реагента и от одного до четырех продуктов. Количественно каждая реакция

характеризуется коэффициентами скорости. Численные значения коэффициентов скорости реакций, взятые из разных источников, отличаются, так что одной реакции может соответствовать несколько наборов численных значений коэффициентов.

Реакции любого типа можно объединять в циклы, для их хранения создана отдельная таблица, в которой хранятся ссылки на реакции, собранные в цикл (например, цикл Чепмена).

На рис. 1 представлена схема базы данных содержащей сущности, связанные с веществом и элементарные химические реакции.

Веб-интерфейс построен средствами языка PHP и предназначен для предоставления пользователю и администратору следующих функциональных возможностей [10]:

1. Занесение и удаление атомов, ионов и изотопов;
2. Составление молекул из атомов и удаление молекул;
3. Формирование структуры физико-химических свойств веществ;
4. Формирование циклов химических реакций в атмосфере;
5. Занесение, удаление и модификация реакций и циклов.

Набор реакций организован как статический ресурс и включает около 800 уникальных реакций. Пользователь может вводить любые свои реакции для проведения вычислений в рамках методов расчетов, поддерживаемых на сайте.

Современное развитие атмосферной химии не позволяет утверждать о полном понимании процессов протекающих в атмосферах планет. Более того, далеко не все ясно с циклами химических реакций даже для планеты Земля. В части полноты данных по атмосферным фотохимическим реакциям можно утверждать, что сечения поглощения молекул изучены экспериментально только для нескольких молекул для разных температурных условий и только в ИК диапазоне с достаточным шагом по длине волны излучения.

Данные по коэффициентам скорости одних и тех же реакций иногда расходятся, что требует от пользователя некоторых знаний по атмосферной химии. В существующей версии системы право выбора остается за пользователем.

Ресурс предназначен для той категории пользователей, которая нуждается в количественной информации о кинетике химических процессов протекающих в атмосфере.

Информационный ресурс состоит из двух частей: статическая часть ресурса доступна всем пользователям в сети Интернет, в том числе и роботами. Ресурс, создаваемый пользователем при решении поставленных им задач, доступен только конкретному пользователю. После авторизации пользователь может создавать собственные ресурсы: молекулы, изотопы, ионы, составлять из них реакции, заносить коэффициенты скорости

реакций, статистические модели атмосферы и т.д. разделе ‘Управление данными пользователя’. Работа с данными пользователя описана ниже в

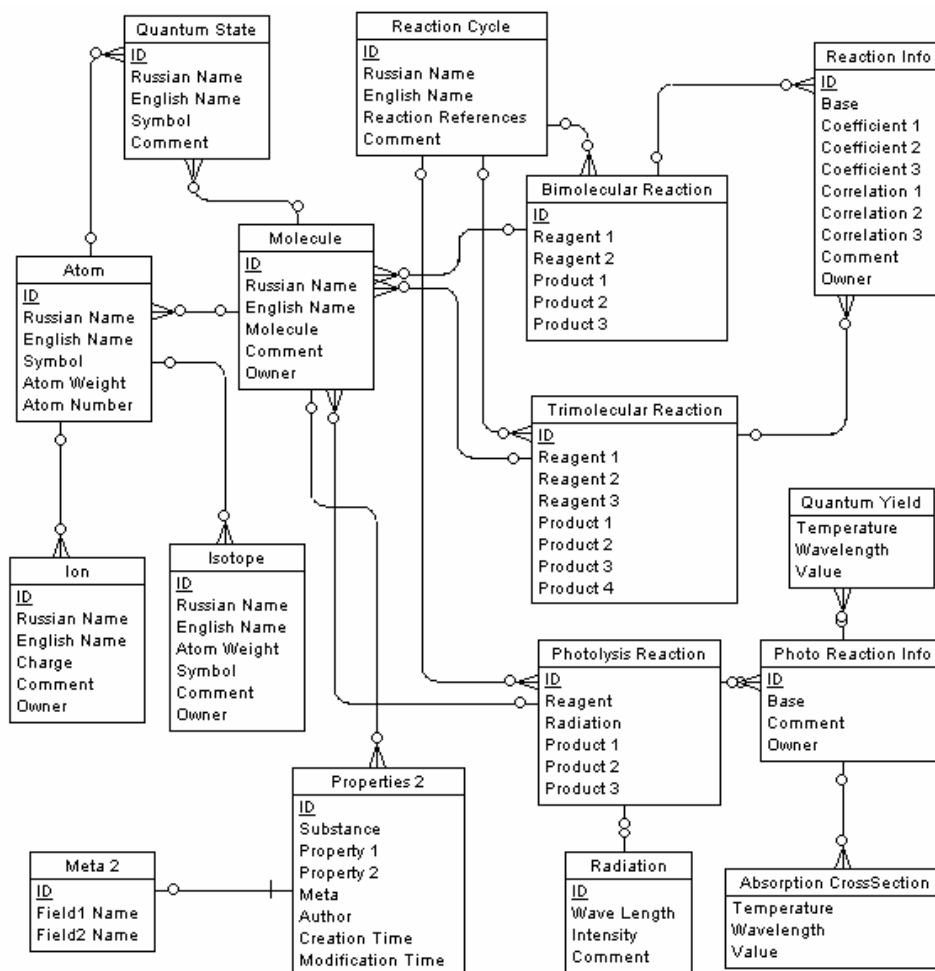


Рис.1. Структура базы данных

## 2.2 Описание метаданных

Для описания ресурсов (веб-страниц) используется язык RDF, а именно, построена RDFSchema [11] основу которой составляют два раздела: вещества и химические реакции. Последние разделены на типы: бимолекулярные, тримолекулярные, фотолизные и гетерогенные.

Семантика субъектов и свойств описывается в словаре, составленном по подобию словарей сайта [12].

В шаблонах html-страниц предусмотрено место для размещения метаинформации о ресурсе, которое может быть заполнено, как вручную, так и автоматически при формировании статического ресурса из БД. Постраничное ручное заполнение метаданных сайта по атмосферной химии осуществляется на административном сайте портала.

Анализ графов RDF-схемы проводился в рамках программы IsaViz [13].

## 3. Управление ресурсами

В ИВС представлены ресурсы двух типов: статические и динамические. Динамические ресурсы создаются как самой системой, так и пользователями и не описываются метаданными. Выделенную роль играют системы меню создаваемые при диалоге в разных вариантах в зависимости от компетентности пользователей. Ниже описаны система управления данными пользователя и меню.

### 3.1 Ресурсы создаваемые пользователем

В ИВС “Атмосферная химия” на основе базы данных по химическим реакциям вычисляются коэффициенты скорости фотохимической реакции на заданной высоте в атмосфере или при условиях самостоятельно определяемых пользователем (температура и спектральный ход интенсивности излучения). В первом случае, в расчете используются статистическая модель атмосферы и метод Чоу [14] для вычисления потоков

радиации. Для вычисления коэффициента скорости бимолекулярных и тримолекулярных реакций используется формула Аррениуса.

Отметим, опуская подробные детали о способах вычисления коэффициентов скорости реакций, что пользователю доступны средства для вывода в аналитическом виде кинетических уравнений и законов сохранения (для замкнутых систем). Возможен анализ поведения открытых химических систем при формировании которых пользователь может задавать реакции с неизвестными продуктами, а также источники и стоки. Качественный анализ системы уравнений проводится с помощью процедуры Sundials [15] для решения системы жестких дифференциальных уравнений.

### 3.2 Управление данными пользователя

При работе в ИВС пользователь создает собственные наборы реакций, выводит кинетические уравнения, законы сохранения, проводит анализ динамического поведения исследуемых химических систем. Этот информационный ресурс доступен только пользователю и требует тщательной процедуры управления целостностью данных, входящих в него.

Для управления данными пользователя создано ПО, состоящее из набора функций для разработчиков приложений и администратора портала, а также специальное приложение.

Данные пользователя разбиты на два уровня. На нижнем уровне – это задачи связанные с

конкретными вычислениями или выборками из БД. На верхнем уровне - это объединение задач в группы – задания.

Данные каждой типовой задачи связаны с уникальными именами переменных. Имена переменных фиксированы и задаются в административном сайте. Все приложения работают с этим пространством имен переменных

Переменные задачи могут быть зависимы друг от друга. Например, при решении задачи требуется выбрать набор реакций, вывести кинетические уравнения и провести их анализ. Если действия проводятся в рамках одной задачи, то изменение набора реакций в рамках данной задачи потребует обнуление всех результатов связанных с предыдущим набором. Отслеживание таких зависимостей характеризует целостность данных пользователя. Для обеспечения целостности данных пользователя в портале предусмотрен механизм, основанный на применении матрицы зависимостей параметров решаемой задачи. В матрице указаны связи между всеми параметрами задачи.

На административном сайте портала строится квадратная матрица взаимозависимости параметров типовых задач. При изменении или удалении значения одной переменной, все её зависимые переменные обнуляются. Значение переменной не может быть определено, если эта переменная зависима от другой переменной, значение которой не задано.

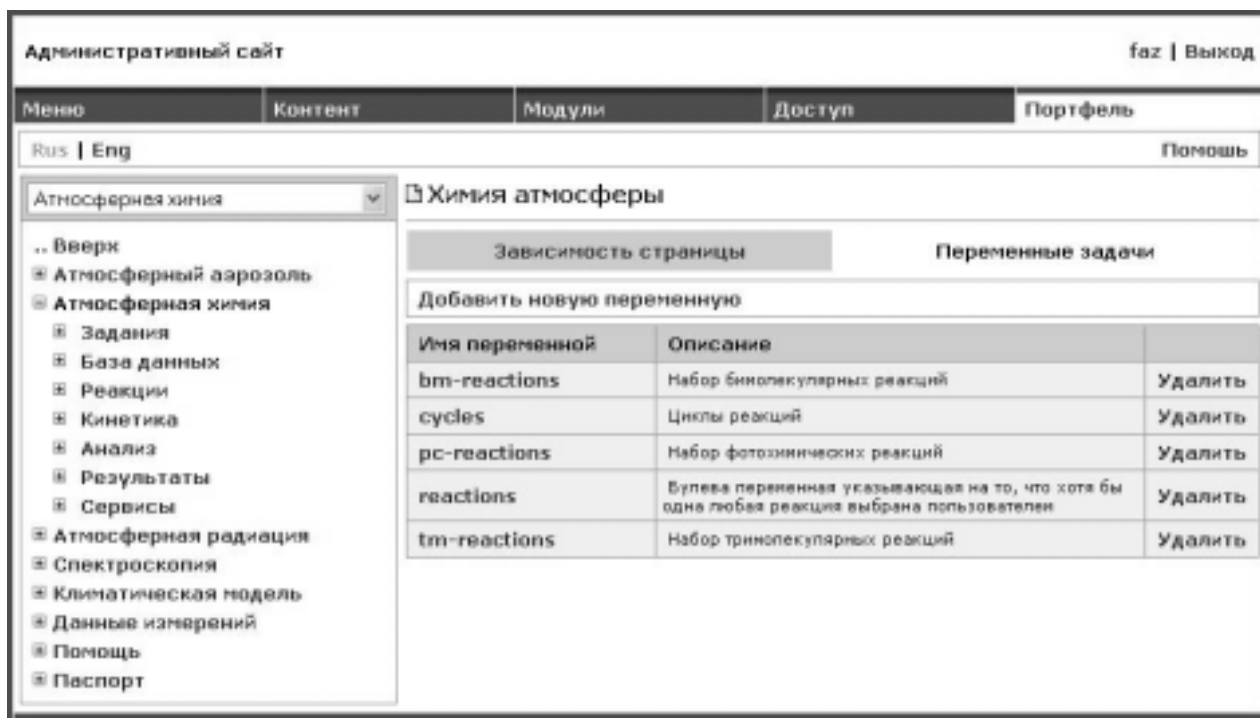


Рис.2. Административный интерфейс для заведения параметров задачи.

### 3.3 Управление меню

Диалоговая система для работы с информационными ресурсами создается динамически и зависит от предистории и уровня доступа к ресурсам, которым обладает пользователь. Это позволяет строить разные диалоговые системы для групп пользователей разной степени компетентности. Технологической основой для построения механизма управления меню является прямоугольная матрица связанная с некоторыми расчетными параметрами задач (а также с другими параметрами управления) и узлами дерева меню (при отображении – страницами сайта). На рис. 3 представлен интерфейс для заполнения колонок матрицы управления меню.

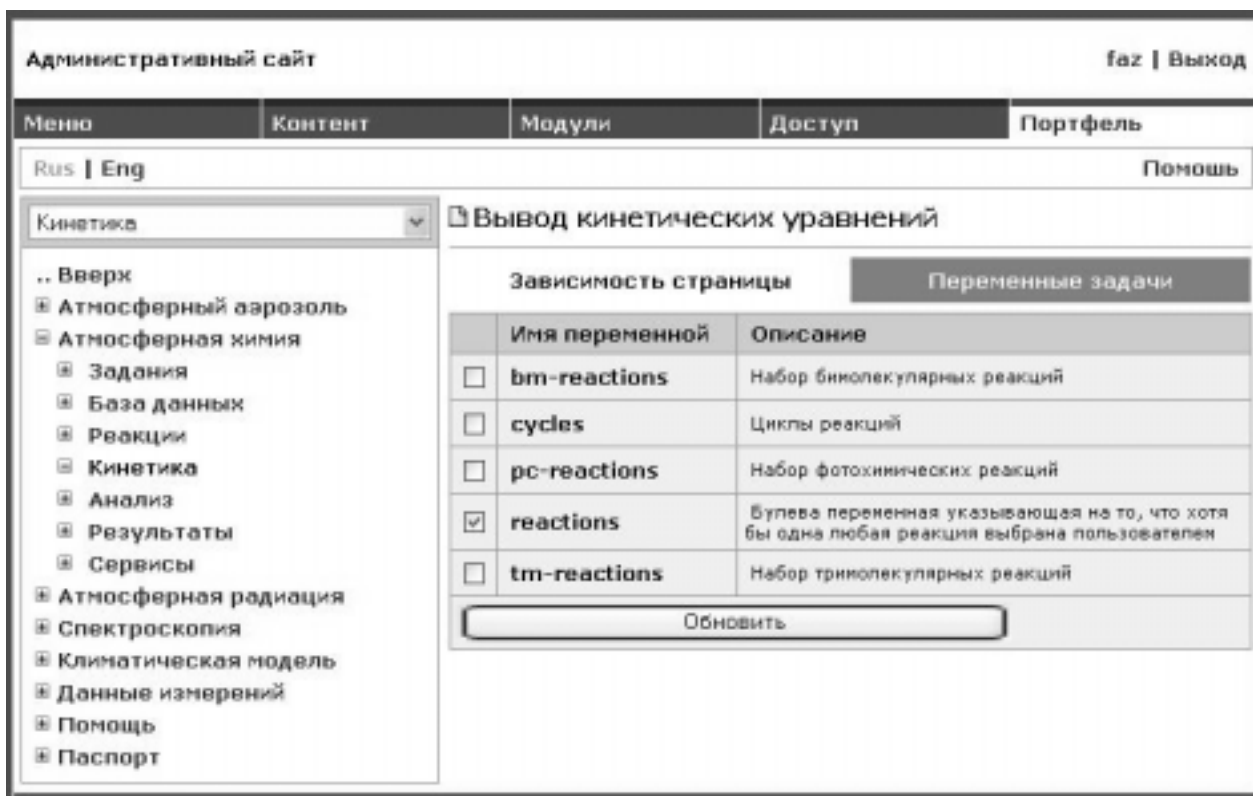


Рис.3. Заполнение матрицы управления меню.

### 3.4 Инструментальные средства

Для реализации баз данных выбрана свободно распространяемая СУБД MySQL. Диалог с пользователем спроектирован средствами PHP 4.0. С помощью PHP также выполняются вызовы SQL\_запросов для манипуляций с базой данных, построение динамических страниц пользовательского и административного интерфейса, передача и обработка данных. В качестве веб-сервера был использован сервер Apache. Такой набор инструментальных средств доступен как на Windows, так и на Linux-платформах, что обеспечивает функционирование системы на серверах под управлением любой из этих операционных систем.

### Литература

- [1] Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Jr., Kerr J.A., Rossi M.J., and Troe J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VII, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data 28, 191 (1999), <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>.
- [2] Sander S.P., Friedl R.R., Golden D.M., Kurylo M.J., Huie R.E., Orkin V.L., Moortgat G.K., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J. and Finlayson-Pitts J., Chemical Kinetics and

Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, NASA Panel for Data Evaluation, Evaluation Number 14, JPL Publication 02-25 (2003),

<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/index.html>

- [3] <http://www.ncar.ucar.edu>

- [4] <http://www.epa.gov>

- [5] <http://jpl.nasa.gov>

- [6] Гордов Е.П., Родимова О.Б., Карпов В.С., Лаврентьев Н.А., Фазлиев А.З., Программная оболочка для решения задач атмосферной химии, Оптика атмосферы и океана, 1997, т.10, № 9, с.1078.

- [7] Fazliev A.Z., Karyakin A.S., "Atmospheric chemistry database: structure, interface and

- applications”, Proceedings of SPIE 6 International Conference Atmospheric and Ocean Optics, v.3983, 1999, p. 635-631.
- [8] Adamov D.P., Akhlyostin A.Yu., Fazliev A.Z., Gordov E.P., et al., Information-computational system: atmospheric chemistry, Proceedings of SPIE 6 International Conference Atmospheric and Ocean Optics, v.3983, 1999, p. 578-581.
- [9] Holmes M.H., Au Y., Stayman J.W. // Computers in Physics, 1995, v.9, No.6, p.629.
- [10] Лаврентьев Н.А., Фазлиев А.З., База данных атмосферных химических реакций, Труды Международной конференции “Enviromis 2002”, Томск, Россия, 6-12 июля, 2002, ЦНТИ, Томск, 2002, с. 24-27
- [11]<http://www.w3.org/TR/2003/WD-rdf-schema-20030123/>
- [12]<http://dublincore.org>
- [13]<http://www.w3.org/2001/11/IsaViz/>
- [14] Chou M.-D., Lee K.T. Parametrizations for the absorption of solar radiation by water vapor and ozone, J. Atmos. Sci. 53, No.8, 1203-1208 (1996).
- [15]<http://www.llnl.gov/CASC/sundials>

### **Informational resources for atmospheric chemistry**

A.Yu. Akhlyostin, N.A. Lavrent'ev, A.Z. Fazliev

The description of information resources on atmospheric chemistry is presented. The structure of resources includes the static and dynamic components. The former involves the catalogue of atmospheric chemical reactions, and auxiliary information (terminology thesaurus, Internet links archive, introduction into the atmospheric chemistry, etc.). The dynamic component is created by the user when solving typical tasks on atmospheric chemistry. The systems of handling the user data and the interactive system are also described.