

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Е. С. Куркина

**АВТОКОЛЕБАНИЯ, СТРУКТУРЫ И ВОЛНЫ
В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

**МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Москва

2012

УДК 66.02:536.75:51-7(075.8)

ББК 35.11

К 93

Рецензенты:

Доктор физико-математических наук, профессор
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

В. А. Трофимов

Доктор химических наук, профессор
Российского химико-технологического университета

им. Д. И. Менделеева

М. Б. Глебов

Куркина Е. С.

К93

Автоколебания, структуры и волны в химических системах. Методы математического моделирования: монография/ Е. С. Куркина. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 220 с.
ISBN 978-5-7237-1038-2

Рассмотрены методы поиска и анализа пространственно-временных структур, таких как автоколебания, уединенные бегущие импульсы, волны переключения, спиральных волны, стационарные диссипативные структуры и др., которые возникают в нелинейных реакционных системах. Изложены методы математического моделирования и принципы построения иерархической системы математических моделей, описывающих явления самоорганизации на разных пространственных масштабах. Рассмотрены три класса математических моделей макро-, мезо- и микроуровней описания; это системы обыкновенных дифференциальных уравнений, системы уравнений с частными производными типа реакция-диффузия и микроскопические стохастические модели. Даны алгоритмы продолжения по параметру, методы построения фазовых и параметрических портретов химических систем, методы Монте-Карло для проведения моделирования на микроуровне. Методы и теория изложены на конкретных моделях химических реакций, многие из которых используются в химических производствах.

Предназначено для студентов старших курсов, магистратуры, аспирантов, научных сотрудников – всех тех, кто хочет научиться строить математические модели химических реакций, исследовать явления самоорганизации, приобрести практические навыки математического моделирования и проведения параметрического анализа.

УДК 66.02:536.75:51-7(075.8)

ББК 35.11

ISBN 978-5-7237-1038-2

© Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012
© Куркина Е. С., 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу этой книги положен оригинальный спецкурс по методам математического анализа явлений самоорганизации, разработанный автором. Курс лекций читается студентам старших курсов РХТУ им. Д.И. Менделеева и МФТИ (ГУ) и соответствует уровню обучения в магистратуре.

Автоколебания, диссипативные структуры и волны наблюдаются в нелинейных открытых системах разной природы в условиях далеких от термодинамического равновесия. Многие химические реакции представляют собой именно такие системы и демонстрируют сложное динамическое поведение. Резкий всплеск интереса к автоколебательным химическим системам возник в 50-х годах прошлого века благодаря реакции Белоусова-Жаботинского. А в 70-х годах автоколебания скорости реакции были найдены в реакции окисления СО на платиновом катализаторе и в реакции окисления H_2 на поликристаллическом никеле. С тех пор было открыто более пятидесяти гетерогенных каталитических реакций, демонстрирующих колебательную динамику. Автоколебания скорости реакции наблюдаются как при атмосферном давлении, так и в условиях глубокого вакуума на катализаторах различной природы, включая металлические и нанесенные катализаторы.

С конца 80-х годов в связи с разработкой новейших экспериментальных методик и созданием микроскопов с высочайшим разрешением (ФЭЭМ, сканирующий туннельный микроскоп) стало возможным заглянуть на микроуровень и наблюдать пространственные распределения реагентов на поверхности. Было обнаружено большое разнообразие пространственно-временных структур с характерным размером порядка микрона, которые возникают, развиваются и взаимодействуют друг с другом в процессе реакций. В ходе важнейших реакций экологического катализа: $(\text{NO}+\text{CO})/\text{Pt}(100)$, $(\text{NO}+\text{H}_2)/\text{Pt}(100)$, $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pt}(110)$, $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pd}(110)$, $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pt}(210)$, $(\text{NH}_3+\text{NO})/\text{Pt}(100)$ и т.д. в определенных условиях наблюдаются бегущие, стоячие и спиральные волны, ведущие центры, квазистационарные диссипативные структуры, химическая турбулентность и другие структуры.

Результаты этих исследований во многом изменили сложившиеся представления о механизмах поверхностных реакций и раскрыли новые горизонты в их прикладном использовании. В 2007 г. немецкому профессору Герхарду Эртлу, заведующему лабораторией в Институте Фрица Хабера (Берлин), где изучались эти реакции, была присуждена Нобелевская премия по химии за выдающиеся экспериментальные исследования химических процессов на твердых поверхностях.

Накопленный богатый экспериментальный материал, изобилующий новыми явлениями, требовал теоретического объяснения. Поэтому проблема создания адекватных математических моделей химических реакций, включающих модели атомарного уровня, вышла на передний план. Стало ясно, что для объяснения столь сложного поведения простыми кинетическими схемами не обойтись. Надо строить математические модели, описывающие

более сложные взаимодействия веществ с катализатором, учитывать латеральные взаимодействия в слое адсорбата, внедрение кислорода в подповерхностные слои катализатора, разные формы прикрепления молекул к поверхности, поверхностную диффузию реагентов, перестройку поверхности катализатора и другие факторы. *Математическое моделирование становится неотъемлемым инструментом исследования и объяснения нелинейной динамики химических реакций.* Для успешного моделирования необходимо строить иерархические системы математических моделей, описывающие явления самоорганизации на разных уровнях подробности описания: макро-, мезо- и микроскопическом (молекулярном). В книге описывается, как строить и исследовать различные типы математических моделей, в основе которых лежат системы обыкновенных дифференциальных уравнений (макроскопические модели), системы с частными производными типа реакция-диффузия и микроскопические решеточные модели.

В рамках макроскопической модели, можно описать колебания и стационарные состояния системы. В книге дается методика поиска в пространстве параметров областей существования автоколебаний и множественности стационарных состояний. Описываются методы продолжения по параметру для проведения параметрического анализа и построения параметрического портрета системы. Демонстрация возможностей этих методов проводится на реалистичных моделях гетерогенных каталитических реакций, в которых автоколебания возникают за счет разных отрицательных обратных связей между катализатором и адсорбированными частицами.

В книге также рассматриваются различные типы пространственно-временных структур, которые возникают в распределенных реакционных системах с диффузией. На базовых моделях общего вида описывается методика поиска и анализа стационарных диссипативных структур, волн переключения, уединенных бегущих импульсов, спиральных волн. В качестве примеров применения этой методики приводятся известные модели типа реакция-диффузия (модель ФитцХью–Нагумо, Баркли, Филда–Кереша–Нойеса трехкомпонентная модель $\text{NO}+\text{CO}$ и др.). В книге также обсуждается явление пространственно-временного хаоса и дается несколько типов моделей, в которых оно может наблюдаться.

В последней главе книги рассматриваются микроскопические стохастические модели, которые описывают химическую реакцию на уровне отдельных атомов или молекул и естественным образом учитывают флуктуации. Эволюция микроскопической реакционной модели рассчитывается методом Монте-Карло. В книге приводятся несколько самых известных алгоритмов Монте-Карло. В качестве примера рассматривается реакция окисления CO . Показано, как строится и рассчитывается модель многокомпонентного решеточного газа. Описываются механизмы возникновения колебаний, структур и волн на микроуровне, анализируется влияние флуктуаций и пространственных корреляций на динамику системы.

Введение

Изучая эволюцию различных физико-химических систем, можно отметить два типа противоположных процессов, идущих в них. С одной стороны, мы видим стремление многих систем к термодинамическому равновесию, при котором концентрации веществ и температура становятся однородными (одинаковыми) в пространстве и не изменяются со временем. Это отражено во втором законе классической равновесной термодинамики, сформулированном Клаузиусом. А именно: энтропия замкнутой системы возрастает со временем и достигает своего максимального значения в состоянии теплового равновесия с минимальной степенью упорядоченности, или максимальной степенью однородности.

Второй закон термодинамики указывает на направление течения необратимых процессов: процессы идут в сторону увеличения энтропии и «беспорядка», т.е. замкнутая система, будучи предоставленная самой себе, всегда стремится достичь состояния термодинамического равновесия. Теплопроводность и диффузия являются теми физическими процессами, благодаря которым в системе устанавливается термодинамическое равновесие. Действительно, тепло самопроизвольно перетекает из более нагретой области в менее нагретую, так же как вещество, находящееся в жидком или газообразном состоянии, диффундирует из области с большей концентрацией в область с меньшей.

Для большинства систем справедлив закон Фурье: поток тепла Q , протекающий в единицу времени через единичную площадку, расположенную перпендикулярно к потоку, пропорционален градиенту температуры и направлен против него:

$$Q = -k \cdot \text{grad}T,$$

где T – это температура; k – коэффициент теплопроводности.

Аналогичный закон для потока газа W носит имя ученого Нернста и имеет вид:

$$W = -D \cdot \text{gradu},$$

где u – концентрация; D – коэффициент диффузии.

С другой стороны, во многих системах мы наблюдаем явления *самоорганизации*, то есть процессы возникновения, развития и гибели макроскопических структур в неравновесных условиях. Вдали от термодинамического равновесия в системах формируются и самоподдерживаются некоторые упорядоченные неоднородности (пространственные и временные структуры). К ним относятся такие явления, как автоколебания, бегущие и спиральные волны, упорядоченные пространственные структуры, вихри, солитоны и др.

Более того, рассматривая в целом астрономическую, химическую, биологическую, социально-экономическую эволюции, можно отметить образование со временем все более сложных и сложноорганизованных

структур. Процессы структурирования пространства начались спустя некоторое время после Большого Взрыва, когда расширяющаяся Вселенная потеряла устойчивость своего однородного состояния, запустились процессы образования и концентрации веществ, возникли ядра, атомы, молекулы, и – понеслась вперед эволюция, приведшая к появлению звезд, планет, галактик, органических веществ, растительного и животного мира, и, наконец, человека и человеческого общества, способного к самопознанию и самосознанию. То есть, вопреки утверждению Клаузиуса о стремлении к «тепловой смерти Вселенной» как следствию второго закона термодинамики, мы наблюдаем непрерывающуюся эволюцию Вселенной, которая выражается в образовании новых все более сложноорганизованных структур и процессов.

Противоречие между стремлением системы к термодинамическому равновесию и процессами самоорганизации только кажущееся. «Тепловая смерть» наступает рано или поздно в замкнутых системах, а структуры образуются только в открытых нелинейных системах, которые обмениваются веществом или энергией с окружающей их средой. Неравновесные структуры существуют за счет непрерывающегося активного обмена с окружающей средой, то есть только в динамике и вдали от равновесия. Энтропия таких систем может даже уменьшаться со временем, а степень упорядоченности – возрастать.

Основы неравновесной статистической физики были заложены в конце XIX – начале XX столетий в работах Больцмана, Гиббса и Эйнштейна. Большой вклад в развитие этого раздела физики был сделан в 1931 г. Л. Онзагером, который сформулировал принцип симметрии кинетических коэффициентов в кинетических потоках. А теоретическое обоснование существования явлений самоорганизации в открытых системах как процессов неравновесного упорядочения было дано нобелевским лауреатом И. Пригожиным в шестидесятых годах прошлого века. Главной движущей силой возникновения самоорганизации по И. Пригожину является уменьшение энтропии системы (как меры равновесного упорядочения) при взаимодействии с окружающей средой. Независимо от И. Пригожина и примерно в одно время с ним А.П. Руденко выявил и изучил другой тип неравновесной самоорганизации, который наблюдается в микроскопических открытых каталитических системах в ходе обмена веществ богатой энергией базисной реакции. Он назвал его *континуальной самоорганизацией*, а механизм ее возникновения определил как *синкретический* (от слова «Synkretismos», что означает в переводе с греческого «слитное нерасчлененное соединение разнородного»). Неравновесные системы, в которых возникают эти типы самоорганизации, отличаются по ряду свойств. Способностью к саморазвитию и прогрессивной эволюции с естественным отбором наиболее прогрессивных изменений обладают только индивидуальные микрообъекты с континуальной самоорганизацией. При этом саморазвитие происходит при положительном приращении общей и полезной мощности обменного процесса. В неравновесных системах Пригожина в отличие от каталитических систем

Руденко не появляется качественно новых элементов, составляющих эти системы, а происходит лишь их перераспределение в пространстве и времени.

Самоорганизация возникает как согласованное поведение однородных элементов (атомов, молекул, элементарных токов, аксонов, особей популяций и т.п.) на микроуровне, приводящее к образованию диссипативных макроструктур или волн. Это и когерентное излучение лазера, и структуры, возникающие на поверхности катализатора в ходе химических реакций, и периодические смещения планктона вглубь океана и обратно к поверхности, и волны возбудимости в нейронах, и многое другое.

Глава 1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ САМООРГАНИЗАЦИИ

1.1. Синергетика

Эффекты самоорганизации имеют место в системах самой разной природы и характеризуются большим сходством. *Под системой мы здесь подразумеваем совокупность большого числа элементов, связанных взаимодействиями. Это атомы или молекулы веществ, участвующих в химической реакции, это особи взаимодействующих биологических популяций, это экономические агенты, торгующие на общем рынке, и многие другие.*

Механизмы биологической эволюции были сформулированы Чарльзом Дарвиным в его труде «О происхождении видов», вышедшем в 50-е гг. XIX в., примерно в одно время с открытием второго начала термодинамики. Известно, что при создании теории естественного отбора Дарвин использовал идеи экономиста Т. Мальтуса и, по-видимому, еще в большей степени – идеи основоположника теории рыночного капитализма А. Смита. Именно у Смита он перенял мысль, что борьба за существование приводит к прогрессивной эволюции. И в экономике, и в природе гармония и порядок могут возникнуть из кажущегося хаоса конкурентных отношений, и для этого не требуется внешнего управления.

А в середине XX в. сформировалась *новая междисциплинарная наука синергетика, объединившая наши знания о законах эволюции и самоорганизации в различных системах. Синергетика, или теория диссипативных структур*, сейчас является одной из наиболее динамически развивающихся «молодых» наук. Слово «синергетика» в переводе с греческого означает совместное, или кооперативное, действие. Оно отражает суть явлений самоорганизации как результата кооперативных взаимодействий, демонстрирующих свойства, присущие коллективу как целому, отдельные элементы которого этими свойствами не обладают. Ввел этот термин в 1969 г. проф. Штудгарского университета (Германия) Герман Хакен, исследуя когерентное излучение лазера.

Синергетика – это междисциплинарная наука, изучающая общие законы эволюции и самоорганизации в природе и обществе. Ее идеи, методы и подходы находят все новые и новые сферы приложения в точных и гуманитарных науках.

Для синергетики характерны три ключевых слова: *самоорганизация, открытость и нелинейность*. Класс систем, способных к самоорганизации, – это открытые нелинейные системы.

Несмотря на различную природу физических, химических, социологических, экономических и др. систем, явления самоорганизации и механизмы их возникновения и развития имеют много общих черт, и могут быть описаны одинаковыми уравнениями. Математические модели, хорошо зарекомендовавшие себя сначала в физике, а затем и в биологии, сейчас все шире применяются в химии, социологии, экономике и др. В синергетике уже накопилось большое количество упрощенных *базовых нелинейных моделей*, способных описать суть того или иного явления самоорганизации максимально просто, отделив несущественные подробности.

Набор базовых математических моделей явлений самоорганизации вместе с методами и подходами к поиску и исследованию различных типов структур, постановками задач для нелинейных систем является главной конструктивной составляющей синергетики. Синергетика оперирует такими понятиями, как траектория, бифуркация, фазовый портрет, параметрический портрет, аттрактор, автомодельное решение и др. Явления самоорганизации описываются особыми решениями математических моделей, на которые стремятся выйти со временем все прочие решения, то есть эти особые решения играют роль аттракторов для других решений.

1.2. Явления самоорганизации в физико-химических системах

Хотя синергетика выделилась в отдельную науку несколько десятилетий назад, явления самоорганизации начали изучаться в экспериментах в физико-химических системах намного раньше. Так, немецкий химик Р. Лизеганг, начиная с конца XIX столетия, почти полвека занимался исследованием химических волн, которые возникают при взаимодействии фотохимикатов с ляписом на поверхности стеклянной пластинки, покрытой желатином, содержащим хромпик. Он обнаружил, что продукты реакции, выпадая в осадок, располагаются на пластинке концентрическими окружностями. Впоследствии это явление получило название колец Лизеганга. А первые публикации, посвященные колебаниям в электрохимических и гетерогенно-каталитических системах, появились почти двести лет назад. Но особенно большой экспериментальный материал по явлениям самоорганизации в химических системах был собран в прошлом столетии. Открытие яркой колебательной химической реакции Белоусовым в середине прошлого века стимулировало поиск явлений самоорганизации в химических системах. В классе однотипных реакций, получивших название реакций Белоусова–Жаботинского, было

обнаружено огромное количество разнообразных пространственных и временных структур.

В 70-х гг. XX в. началось бурное исследование автоколебаний и множественности стационарных состояний в гетерогенном катализе, как экспериментальными, так и теоретическими методами с помощью математического моделирования и вычислительного эксперимента. Здесь можно отметить работы М.Г. Слинько и его учеников, внесших большой вклад в понимание кинетики гетерогенных реакций и роли катализаторов как активных участников химических превращений. На сегодняшний день исследовано более 50 гетерогенных каталитических реакций, демонстрирующих колебательную динамику.

До конца 80-х гг. XX в. отсутствовали экспериментальные методы наблюдения за пространственной структурой распределения концентраций реагентов по поверхности катализатора в ходе реакции. Лишь в 1990 г. во Фриц-Хабер-Институте общества М. Планка (г. Берлин) был создан фотоэлектронный эмиссионный микроскоп, который позволил визуализировать пространственные распределения реагентов, и открыл новую страницу в исследованиях явлений пространственно-временной самоорганизации. Было обнаружено, что сложное нелинейное динамическое поведение демонстрируют многие важнейшие реакции экологического катализа: $(\text{NO}+\text{CO})/\text{Pt}(100)$, $(\text{NO}+\text{H}_2)/\text{Pt}(100)$, $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pt}(110)$, $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pd}(110)$, $(\text{CO}+\text{O}_2)/\text{Pt}(210)$, $(\text{NH}_3+\text{NO})/\text{Pt}(100)$ и др. Минимальное пространственное разрешение фотоэлектронного эмиссионного микроскопа составляет $\cong 1000 \text{ \AA}$. С помощью него и соединенного с ним компьютера, обрабатывающего изображение, стало возможным снимать «драматические» фильмы, происходящие на поверхности благородных металлов в ходе гетерогенных каталитических реакций. Было обнаружено большое разнообразие структур и химических волн, плоских, спиральных, регулярных и нерегулярных, которые возникают, развиваются и взаимодействуют друг с другом на поверхности катализаторов. В 2007 г. профессор Г. Эртл за цикл работ, посвященный изучению автоволновых структур, возникающих на поверхности катализатора в ходе гетерогенно-каталитической реакции, получил нобелевскую премию по химии.

В основе классификации явлений самоорганизации заложены

- 1) наглядные физические представления о виде той или иной структуры;
- 2) тип математической модели, описывающей данную структуру.

Перечислим наиболее распространенные явления самоорганизации, которые возникают в ходе химических реакций:

- 1) *гистерезис* и связанная с ним *множественность стационарных состояний*;
- 2) *автоколебания*;
- 3) *хаотические колебания* (детерминированный хаос);
- 4) *стационарные диссипативные структуры* (структуры Тьюринга);
- 5) *стоячие волны*;
- 6) *плоские бегущие волны*;

- 7) *волны переключения, или фронты;*
- 8) *уединенные бегущие волны, или импульсы;*
- 9) *спиральные волны;*
- 10) *ведущие центры;*
- 11) *химическая турбулентность.*

1.3. Математическое моделирование

XX в. ознаменовался новым подходом к исследованию явлений пространственно-временной самоорганизации в химии и в других экспериментальных науках. Стало ясно, что одними экспериментальными методами понять и исследовать сложное нелинейное явление принципиально невозможно. Нужно строить его математическую модель.

В основе математической модели лежит система уравнений, описывающая те или иные физические законы, правила или соотношения, вытекающие из баланса масс, энергий или граничных условий. Сущность математического моделирования состоит в замене исходного объекта исследований его образом – математической моделью – и дальнейшем изучении этой модели с помощью аналитических и численных методов.

Математическое моделирование является одним из инструментов познания, методологией и языком междисциплинарных исследований. Будучи методологией, математическое моделирование не подменяет собой физику, химию и другие науки, и не конкурирует с ними, наоборот, играет большую синтезирующую роль. Понять какое-либо явление или процесс, происходящий в той или иной системе, сегодня означает построить его математическую модель, исследовать ее, «проиграть» на компьютере и, с помощью полученных знаний, управлять этим процессом.

Математическое моделирование – это способ мышления XXI в.

В химической технологии математическое моделирование играет особую роль. В химической кинетике процессы идут на микроуровне, и измерения, сделанные в натурном эксперименте, как правило, не являются прямыми. Косвенная информация, полученная из измерений, требует количественной обработки и интерпретации. А это можно сделать лишь на основе математических моделей. Математическая модель необходима и для постановки новых экспериментов, и для определения областей устойчивости технологического процесса.

Современная химическая кинетика оперирует большим числом кинетических моделей, среди которых можно выделить модели общего вида, детальные и модели промышленных процессов. Математические модели химической кинетики представляют собой математические описания, дающие возможность получить зависимость скорости химического превращения от параметров реакции – температуры, концентрации реагентов и т.д.

Для того чтобы математическое моделирование было успешным, необходимо придерживаться определенной стратегии исследований. Такая стратегия была разработана академиком А.А. Самарским на основе

многолетнего опыта математического моделирования сложных процессов в физических системах и получила название *вычислительного эксперимента*. Схема вычислительного эксперимента (рис. 1.1) включает следующие основные этапы моделирования:

- формулировка физико-химической модели изучаемого объекта, т.е. описание в рамках той или иной теории основных свойств рассматриваемого процесса или устройства, а также целей исследования;
- формализация физико-химической модели, т. е. запись собственно математической модели, которая представляет собой систему уравнений и соотношений, как правило, отражающих основные законы сохранения (массы, энергии, импульса и т. п.), характерные для изучаемого объекта;
- принципиальным моментом при построении модели является задание входящих в нее параметров; в химических системах эти параметры могут быть разделены на три группы: внешние, внутренние и так называемые подгоночные.

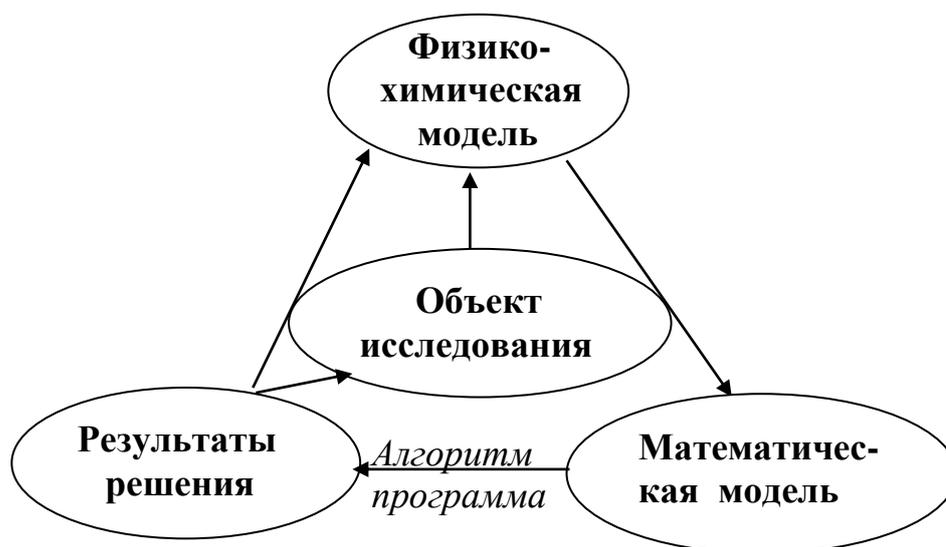


Рис. 1.1. Схема вычислительного эксперимента

Внешние параметры, такие как температура, парциальные давления реагентов на входе в реактор, скорость прокачки и др., являются свободными или управляющими, их можно изменять в широких диапазонах.

К *внутренним параметрам* относятся параметры, идентифицирующие вещества или взаимодействия, такие как предэкспонента и энергия активации элементарных стадий реакции. Они измеряются в экспериментах и собираются в банки данных.

Подгоночные параметры подбираются из требований адекватности модели реальному эксперименту. Они появляются в моделях, поскольку, как правило, идеальной кинетики для описания сложных нелинейных явлений недостаточно, и нужно вводить в модель дополнительные функциональные зависимости, наблюдаемые в эксперименте;

- после построения математической модели разрабатывается алгоритм ее решения с помощью численных и аналитических методов;
- вычислительный алгоритм реализуется в виде программ для ЭВМ; программы отлаживаются, и на их основе проводятся расчеты;
- расчеты сопоставляются с экспериментальными данными;
- в случае неудовлетворительного согласования расчета и эксперимента вся процедура математического моделирования может быть повторена при внесении необходимых дополнений и исправлений на каждом из этапов моделирования.

Таким образом, процесс математического моделирования носит итерационный характер; итерации производятся до тех пор, пока не будет достигнута необходимая адекватность математической модели.

Степень адекватности математической модели – это достаточно широкое понятие, оно должно включать качественные и количественные критерии согласования свойств решений модели и выделенных характеристик и свойств реального объекта.

Математическое моделирование на основе сочетания вычислительного и натурального экспериментов ознаменовало новый подход к изучению химических реакций. Изменился не только объем наших знаний, но и характер мышления, углубилось понимание протекающих явлений.

Детальное изучение сложных физико-химических процессов требует применения прецизионной техники и современных экспериментальных методик. Однако задачи обработки, анализа и достоверной интерпретации результатов измерений, а также дальнейшего планирования эксперимента, могут быть успешно решены только с привлечением математических моделей и эффективных вычислительных методов. Прямые измерения отражают только отдельные факты, а полная картина протекания реакции содержится лишь в ее математическом описании – кинетической модели, построение которой обычно и является конечной целью исследования.

Математическое моделирование необходимо и для создания оптимальных условий протекания реакций, в том числе для разработки новых катализаторов и реакторов, для предсказания всех возможных динамических режимов в данных условиях и причин их возникновения.

Математическое моделирование позволяет отыскать и исследовать то или иное явление самоорганизации и указать области в пространстве параметров, где оно может существовать.

1.4. Классификация математических моделей явлений самоорганизации

Гомогенная или гетерогенная химическая реакция, происходящая в химическом реакторе, имеет сложное многоуровневое строение, начиная от квантового и атомно-молекулярного и заканчивая макро- и мегауровнями. В соответствии с этим математические модели имеют иерархическое

реакции задается список веществ Y_1, Y_2, \dots, Y_n , участвующих в реакции и список элементарных стадий, которые записываются в виде:



где α_{ij} и β_{ij} – стехиометрические коэффициенты; j – номер стадии. Далее определяются скорости элементарных реакций (1.2) V_j . В случае, когда справедлив закон действующих масс, кинетические зависимости имеют вид:

$$V_j = k_j(T) y_1^{\alpha_{1j}} y_2^{\alpha_{2j}} \dots y_n^{\alpha_{nj}},$$

где T – температура; (y_1, y_2, \dots, y_n) – вектор концентраций веществ Y_i , k_j – коэффициенты, которые по закону Аррениуса имеют вид:

$$k_j = k_j^0 \exp(-E_j / (RT)),$$

k_j^0 – предэкспонента; E_j – энергия активации; R – газовая постоянная.

В более сложных случаях в скорости тех или иных элементарных стадий входят дополнительные функциональные зависимости $\varphi(y_1, \dots, y_s)$, которые описывают более сложные взаимодействия между частицами, участвующими в элементарном акте, например:

$$V_j = \varphi(y_1, \dots, y_s) k_j(T) y_1^{\alpha_{1j}} y_2^{\alpha_{2j}} \dots y_n^{\alpha_{nj}}.$$

Из закона сохранения масс следует, что изменения концентраций удовлетворяют системе ОДУ n -го порядка вида:

$$\frac{dy_i}{dt} = \sum_{j=1}^m (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) V_j, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.3)$$

Система (1.3) определена в некоторой ограниченной области фазового пространства $S : \{0 \leq y_i \leq b_i, i = 1, \dots, n\}$, называемой симплексом реакции. Границы b_i находятся из баланса масс.

Если в процессе реакции изменяется температура, то к системе (1.3) дописывают еще одно уравнение для изменения температуры, учитывающее тепловые эффекты стадий и теплообмен с окружающей средой.

При использовании моделей вида (1.1) предполагается, что скорость диффузии на много порядков превосходит скорости элементарных стадий реакции, так что реагирующая смесь в рассматриваемом объеме реактора может считаться хорошо перемешанной и характеризоваться концентрациями веществ, которые не зависят от пространственной координаты, но могут зависеть от времени.

В рамках точечной модели (1.1) могут быть описаны временные структуры – автоколебания, хаос, множественность стационарных состояний и связанное с этим явление гистерезиса.

Нелинейность модели обусловлена участием в элементарном акте более чем одной частицы и сложным кооперативным взаимодействием атомов и молекул между собой и (или) с поверхностью катализатора. В термокинетических моделях, которые учитывают изменение температуры в ходе реакции, дополнительную нелинейность экспоненциального вида вносит закон Аррениуса.

Скорости элементарных стадий химической реакции зачастую различаются по величине на несколько порядков, поэтому уравнения модели, как правило, являются жесткими.

2) Распределенные модели. В протяженном реакторе, где начинает сказываться конечная скорость диффузии, могут формироваться пространственно-временные структуры. Переменные, описывающие эти структуры, зависят уже не только от времени, но и от пространственных координат. Соответствующие математические модели называют распределенными моделями. Как правило, они представляют собой квазилинейные уравнения параболического типа с нелинейными источниками и стоками. Но иногда используются дискретные модели типа клеточных автоматов.

Многие типы структур могут быть описаны в рамках базисной двухкомпонентной системы дифференциальных уравнений с частными производными *типа реакция-диффузия*:

$$\begin{aligned}\frac{\partial y_1(x,t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + f_1(y_1, y_2, \alpha), \\ \frac{\partial y_2(x,t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + f_2(y_1, y_2, \alpha),\end{aligned}\tag{1.4}$$

где x – пространственная координата; t – время; $y_1(x,t)$, $y_2(x,t)$ – неизвестные функции, описывающие концентрации, члены со второй частной производной описывают диффузию; $D_1 > 0$, $D_2 > 0$ – коэффициенты диффузии, а функции f_1 , f_2 описывают реакцию. Через вектор α обозначены параметры реакции.

В зависимости от типа исследуемых структур, для системы (1.4) ставится задача или на отрезке $0 < x < L$, или на бесконечной прямой $-\infty < x < +\infty$ (в одномерном случае). На концах отрезка (или при $x \rightarrow \pm\infty$) задаются граничные условия, например:

$$\begin{aligned}\text{Дирихле (первого рода):} & \quad y_i(0,t) = \tilde{y}_i(t), \quad y_i(L,t) = \tilde{y}_i(t), \quad i = 1,2; \\ \text{или Неймана (второго рода):} & \quad y'_{x,i}(0,t) = 0, \quad y'_{x,i}(L,t) = 0, \quad i = 1,2.\end{aligned}$$

В начальный момент времени на рассматриваемом интервале определяются начальные условия (начальное распределение концентраций):

$$y_1(x,0) = y_1^0(x), \quad y_2(x,0) = y_2^0(x).\tag{1.5}$$

Система уравнений (1.4) вместе с граничными и начальными условиями (1.5) составляет математическую задачу. Решения этой задачи описывают эволюцию начальных данных. Явления самоорганизации, такие как пространственные структуры и волны, в рамках этой задачи представляют собой особые (стационарные, периодические, автомодельные и др.) решения, к которым стремятся все прочие решения. Они описывают установившиеся режимы эволюции и являются аттракторами для других решений.

Точечные и распределенные модели образуют единую иерархическую систему математических моделей рассматриваемой химической реакции (см. рис. 1.2 и Таблицу). Их решения взаимосвязаны между собой. Решения точечной модели являются пространственно-однородными частными решениями распределенной модели, не зависящими от координат. А решения распределенной системы, описывающие структуры, определяются во многом свойствами реакции, то есть свойствами правых частей системы ОДУ (1.1). Другими словами, те или иные пространственные структуры возникают при определенном типе фазового портрета точечной модели; и прежде чем исследовать решения распределенной модели, надо изучить точечную модель и построить ее параметрический портрет.

Описанные выше точечные и распределенные модели – *детерминистические*. Они используются для моделирования явлений, происходящих на верхних уровнях химической системы и не пригодны для описания процессов, происходящих на микроуровне – на уровне отдельных атомов и молекул. Для этого применяются стохастические, или имитационные, модели.

3) Микроскопические стохастические (или имитационные) модели. Наиболее полной математической моделью, описывающей химическую реакцию на микроуровне, является распределенная микроскопическая стохастическая модель. Элементарные процессы, задаваемые с помощью кинетической схемы, здесь буквально разыгрываются на уровне отдельных атомов и молекул, поэтому микроскопические стохастические модели называют имитационными. В имитационных моделях возможен корректный учет внутренних флуктуаций, пространственных корреляций и иных факторов, которые не могут быть исследованы на основе детерминистических моделей.

В основе математической стохастической модели микроуровня лежит система линейных дифференциальных уравнений огромной размерности относительно изменения *вероятностей состояний реакционной системы*, которая называется *основным кинетическим уравнением (ОКУ)* («*Master equations*» в западной литературе). Состояние системы определяется пространственным расположением всех частиц, участвующих в реакции, и изменяется при изменении положения хотя бы одной частицы в одном месте пространства или появлением новой частицы, или исчезновением имеющейся частицы. Понятно, что для такого описания надо строить дискретную решеточную (или сеточную) модель. Так, для процессов, происходящих на

поверхности катализатора в ходе гетерогенной каталитической реакции, строят модель многокомпонентного двумерного решеточного газа. ОКУ описывает марковский скачкообразный процесс изменения вероятности состояния и имеет вид:

$$\frac{dP_{\vec{S}}}{dt} = \sum_{\vec{S}'} [P_{\vec{S}'} \lambda(\vec{S}' \rightarrow \vec{S}) - P_{\vec{S}} \lambda(\vec{S} \rightarrow \vec{S}')] \quad (1.6)$$

с начальными условиями $P_{\vec{S}}(0) = P_{\vec{S}}^0$. Здесь t – время; \vec{S} – состояние фрагмента решетки в момент времени t , определяемое числами заполнения s_i всех активных центров решетки, размером N , частицами: $\vec{S} = \{s_i\}$, $i = 1, \dots, N$; $P_{\vec{S}}(t)$ – безусловная вероятность состояния \vec{S} в момент t ; $\lambda(\vec{S}' \rightarrow \vec{S}, t)$ – интенсивность перехода системы из состояния \vec{S}' в состояние \vec{S} в момент t . Интенсивность перехода определяется скоростями всех возможных элементарных процессов.

В такой модели гетерогенной каталитической реакции возможен учет и латеральных взаимодействий адсорбированных частиц, и их подвижности, и сложной структуры поверхности катализатора, и возможности перестройки поверхности в ходе реакции под влиянием адсорбированных веществ. В микроскопической модели можно также описать внедрение адсорбированных частиц в подповерхностные слои и дефекты поверхности, учесть внутренние флуктуации и многие другие факторы. Особенно микроскопические модели востребованы при описании химических реакций, происходящих на нанокластерах катализатора, где флуктуации, присущие химическим превращениям, оказывают сильное влияние на динамику.

Для нахождения решения системы дифференциальных уравнений (1.6) используется динамический метод Монте-Карло, при котором эволюция системы непосредственно разыгрывается. То есть находятся не все решения, а отдельные реализации процесса эволюции. Для сглаживания флуктуаций производят усреднение по нескольким реализациям.

Основным недостатком имитационной модели является ее огромная размерность, а значит и большой объем вычислений, требующий значительных вычислительных ресурсов и времени расчетов. Несмотря на появление в последнее время быстродействующих ЭВМ и методов распараллеливания, область применения имитационных моделей остается ограниченной относительно простыми реакциями, в которых участвует немного веществ. Другим недостатком модели считается невозможность предварительного определения областей существования качественно различных решений в пространстве внешних параметров. В системах ОДУ с этой целью проводится бифуркационный анализ стационарных и периодических решений, основанный на численных методах продолжения по параметру.

Точечные и распределенные детерминистические модели являются приближениями среднего поля. Часто используют феноменологические модели,

в которых для адекватного описания того или иного явления вводят дополнительные функциональные зависимости, наблюдаемые в эксперименте. Однако в некоторых случаях детерминистические модели удается вывести из микроскопической модели путем усреднения, тогда точечная и распределенная модели вместе с микроскопической моделью образуют *единую иерархическую систему математических моделей, описывающих рассматриваемое явление на разных пространственных масштабах*. В этом случае детерминистические модели имеют точную микроскопическую трактовку, и из результатов расчетов методом Монте-Карло динамики имитационной микроскопической модели можно извлечь детальную информацию о причинах зарождения и движущих силах пространственно-временных структур. При увеличении размера решетки и увеличении скорости диффузии, то есть при уменьшении уровня флуктуаций имитационная модель дает те же результаты, что и детерминистические модели.



Рис. 1.2. Согласованная иерархическая система математических моделей

Таблица 1
Краткая сводка возможностей описания явлений самоорганизации с помощью математических моделей разного уровня

Явления	Модель	Тип уравнений	Уровень	Методы
Стационары, автоколебания, хаос	Точечная детерминистическая	Система ОДУ	Макро	Численные, аналитические, бифуркационный анализ
Диссипативные структуры, автоволны, турбулентность	Распределенная детерминистическая	Система типа реакция-диффузия	Мезо, макро	Численные, аналитические, бифуркационный анализ
Наведенные флуктуациями колебания, волны, фазовые переходы	Имитационная стохастическая	Основное кинетическое уравнение	Микро, нано	Монте-Карло

траекторией, состоящей из многих витков. Устойчивость предельного цикла характеризуется *мультипликаторами* – собственными значениями матрицы *монодромии*.

Конечной целью исследования системы (2.1) является построение *параметрического портрета реакции*. Для этого проводят бифуркационный анализ. Бифуркационный анализ позволяет разбить пространство параметров на области с разным динамическим поведением и найти области существования автоколебаний, множественности стационарных состояний и др. Обычно параметрические портреты из соображений удобства строят на плоскости двух параметров при фиксированных остальных параметрах. *Точными границами*, отделяющими здесь области с разными фазовыми портретами, являются *линии бифуркаций*. Зная тип бифуркации можно предсказать, как изменится динамическое поведение системы при переходе через эту границу, например, появятся ли автоколебания в мягком режиме, или жестком.

Технология проведения параметрического анализа состоит из нескольких этапов.

1-й этап. Проведение однопараметрического анализа стационарных решений; то есть получение с помощью численных или аналитических методов функциональных зависимостей $\bar{y} = \varphi(\alpha)$ (2.3) от одного активного параметра α при фиксированных остальных параметрах. Для этого надо решить нелинейную алгебраическую систему (2.2), определяющую в неявном виде зависимость стационарных решений от параметра.

2-й этап. Для каждого значения параметра и найденного стационарного решения $\bar{y} = \varphi(\alpha)$ проводится анализ матрицы **A** (2.4) и расширенной матрицы **B** (2.6) и определяется устойчивость стационарного состояния и его тип (седло, фокус и т.д.). Находятся бифуркационные значения параметра α и выявляется тип локальной бифуркации.

Бифуркации связаны с потерей устойчивости стационарного состояния. Для большинства систем стационарное состояние может потерять устойчивость двумя способами. В первом случае одно действительное собственное значение обращается в ноль:

$$\lambda_1 = 0, \operatorname{Re} \lambda_j < 0, \quad j = 2, \dots, n. \quad (2.8)$$

Во втором случае действительная часть пары собственных значений обращается в ноль:

$$\operatorname{Re} \lambda_{1,2} = 0, \operatorname{Re} \lambda_j < 0, \quad j = 3, \dots, n. \quad (2.9)$$

Условиям (2.8) и (2.9) могут отвечать несколько различных бифуркаций. Главной бифуркацией, соответствующей условиям (2.8), является *седло-узловая бифуркация*. В этом случае определитель матрицы Якоби (2.4) обращается в ноль:

$$\Delta \mathbf{A} = 0, \quad (2.10)$$

и ее ранг становится равным $n - 1$. При этом ранг расширенной матрицы \mathbf{B} (2.6) равен n . Эту бифуркацию легко распознать без анализа матриц \mathbf{A} и \mathbf{B} . В точках седло-узловой бифуркации кривые параметрических зависимостей $\bar{y}_i(\alpha)$, $i = 1, \dots, n$, делают поворот.

Главной бифуркацией, удовлетворяющей условиям (2.9), является *сверхкритическая бифуркация Андронова–Хопфа*. При прохождении этой бифуркации стационарная точка типа устойчивого фокуса, становится неустойчивым фокусом, а вокруг нее рождается предельный цикл малого размера. Условие (2.9) – необходимое, но недостаточное для бифуркации рождения цикла. Достаточным условием здесь служит отрицательность первого ляпуновского показателя $l_1 < 0$. Точная формулировка теоремы о рождении цикла из сложного фокуса и формулы для вычисления показателя l_1 для системы второго порядка приведены ниже.

Обычно вместо условия (2.9) используют другое условие:

$$\Delta \Gamma = 0, \quad (2.11)$$

где Γ – это матрица Гурвица. Для системы второго порядка Γ – это след матрицы \mathbf{A} ($S_A = a_{11} + a_{22}$). Условие (2.11) легче применять в расчетах, поскольку не надо вычислять собственные значения матрицы \mathbf{A} . Однако, оно более широкое, чем условие (2.9). Ему удовлетворяют все стационарные точки, для которых сумма двух собственных значений равна нулю: $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$. То есть, сюда попадают и искомые точки бифуркации, для которых $\operatorname{Re} \lambda_{1,2} = 0$, и седловые точки, для которых $\lambda_1 = -\lambda_2$. Отличить случай $\lambda_1 = -\lambda_2$ от случая $\lambda_{1,2} = \pm i\beta$ в системе 2-го порядка можно по знаку определителя матрицы \mathbf{A} .

3-й этап. Проведение однопараметрического анализа периодических решений (2.7) – циклов, если выявлена на предыдущем этапе бифуркация Андронова–Хопфа. Получение параметрической зависимости периодического решения от параметра $\tilde{y}(t, \alpha)$ почти всегда удается сделать только с помощью численных методов продолжения по параметру цикла. Продолжая по параметру цикл, вычисляют его мультипликаторы и находят точки бифуркаций. К наиболее часто встречающимся бифуркациям циклов относятся следующие: *седло-узловая бифуркация циклов, бифуркация петли сепаратрисы седла и бифуркация петли сепаратрисы седло-узла*. Две последние бифуркации легко распознаются по стремлению периода цикла в бесконечность при приближении к точке бифуркации. В точке седло-узловой бифуркации циклов кривые параметрических зависимостей $\tilde{y}^*(\alpha)$, делают поворот (где $\tilde{y}^*(\alpha)$ – некоторая точка, принадлежащая циклу). Что позволяет идентифицировать эту бифуркацию.

4-й этап. Проведение двухпараметрического анализа стационарных и периодических решений. Найденные точки бифуркации в результате

однопараметрического анализа позволяют провести двухпараметрическое исследование. При двухпараметрическом анализе стационарных состояний к системе уравнений (2.2) добавляется еще одно уравнение, описывающее данный тип бифуркации, и еще одна новая переменная α_2 ($\alpha_1 = \alpha$), являющаяся вторым параметром. Если в качестве дополнительного уравнения выступает уравнение (2.10), то получается система, описывающая границу области множественности стационарных состояний:

$$\begin{cases} f_i(y_1, \dots, y_n, \alpha_1, \alpha_2) = 0, & i = 1, 2, \dots, n \\ \Delta \mathbf{A}(y_1, \dots, y_n, \alpha_1, \alpha_2) = 0. \end{cases} \quad (2.12)$$

Система (2.12) содержит $n + 1$ уравнение и $n + 2$ переменных и задает неявно кривую в пространстве R^{n+2} . Поскольку на этой кривой определитель матрицы Якоби равен нулю, то стационарные состояния на ней будут кратными корнями нелинейной системы (2.2). Поэтому эта кривая носит название *линии кратности*. Проекция линии кратности на плоскости параметров (α_1, α_2) разделяет области с разным числом стационарных состояний. В большинстве случаев линия кратности представляет собой линию седло-узловой бифуркации (будем обозначать sn). В системах с симметрией линия кратности может описывать линию бифуркации вилки. И в том и другом случае линия кратности задает точную границу, отделяющую область множественности стационарных состояний от области существования единственного стационара.

Другой важнейшей линией, которую строят при двухпараметрическом анализе, служит *линия нейтральности*. Она описывается системой, которая получается при добавлении к системе для стационаров (2.2) уравнения (2.11):

$$\begin{cases} f_i(y_1, \dots, y_n, \alpha_1, \alpha_2) = 0, & i = 1, 2, \dots, n \\ \Delta \Gamma(y_1, \dots, y_n, \alpha_1, \alpha_2) = 0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Часто линия нейтральности представляет собой линию бифуркации Андро́ва–Хопфа (обозначается h), которая определяет границу области автоколебаний системы. Примеры химических систем, в которых можно найти область колебаний, построив линию нейтральности и не вычисляя ляпуновский показатель, будут рассмотрены ниже.

Найденные точки бифуркаций периодических решений при однопараметрическом исследовании используются как начальные точки линий бифуркаций при двухпараметрическом исследовании.

Результатом двухпараметрического анализа является построение *бифуркационной диаграммы на плоскости параметров* (α_1, α_2) с указанием линий бифуркаций. Линии бифуркаций служат точными границами, разбивающими плоскость параметров на области с разным динамическим поведением. Для полноты картины и наглядности обычно в каждой из областей указывают схематический фазовый портрет. Такая бифуркационная диаграмма называется *параметрическим портретом системы*.

2.1.2. Аналитические методы получения параметрических зависимостей

Для проведения параметрического анализа сначала необходимо решить систему для стационаров (2.2) и получить явные зависимости стационарных решений от параметра: $\bar{y} = \varphi(\alpha)$. Обычно это делается с помощью численных методов продолжения по параметру. Однако, для некоторых систем, состоящих из одного – трех уравнений, иногда это удается сделать аналитически. Для этого из системы для стационаров (2.2) последовательно исключаются все переменные, кроме одной, и система сводится к эквивалентному уравнению, зависящему от одной переменной y_k и параметра α :

$$F(y_k, \alpha) = 0. \quad (2.14)$$

Поскольку в химические системы многие параметры входят линейно, то из уравнения (2.14), как правило, аналитически удается получить обратную зависимость:

$$\alpha = \varphi^{-1}(\bar{y}_k), \quad (2.15)$$

и для каждого допустимого значения переменной \bar{y}_k вычислить значение параметра α , а затем и значения других $n-1$ переменных: $\bar{y}_i(y_k, \alpha)$. После этого можно построить искомые графики зависимости стационарного состояния от параметра $\bar{y}_i(\alpha)$, $i = 1, \dots, n$.

Вторым этапом параметрического анализа является вычисление и анализ элементов матрицы Якоби A в каждой найденной стационарной точке

$$a_{ij}(\bar{y}_i(\alpha)), \quad i = 1, \dots, n; \quad j = 1, \dots, n, \quad (2.16)$$

определение устойчивости точки и ее типа по спектру собственных значений матрицы A , а также нахождение всех локальных бифуркаций. Найденные точки бифуркаций отмечают на графике. В большинстве моделей химических систем встречаются только две бифуркации стационарных состояний: седло-узловая бифуркация и бифуркация рождения цикла Андронова–Хопфа. Другие бифуркации, в которых происходит пересечение нескольких ветвей стационарных решений (бифуркация вилки, бифуркация обмен устойчивостью и др.), встречаются редко и только в системах специфического вида, обладающих свойствами определенной симметрии, которые не характерны для уравнений химической кинетики.

Следующий этап состоит в проведении двухпараметрического анализа и построении на плоскости двух активных параметров параметрического портрета системы. В некоторых случаях удается построить линию нейтральности и линию кратности, если они существуют, по аналитическим формулам. Для этого из системы (2.12) для линии кратности (или (2.13) для линии нейтральности) путем последовательного исключения неизвестных находят зависимость одного из параметров от одной из переменных y_k , например:

$$\alpha_2 = \varphi(y_k) \quad (2.17)$$

где Δ_i – соответствующий определитель в формулах Крамера. Полученная таким образом система ОДУ (2.21) описывает траекторию движения стационарной точки по параметру. Задав начальную точку на кривой $y_i(\alpha^0) = y_i^0, i = 1, \dots, n$ и проинтегрировав систему (2.21) с помощью какого-либо численного метода интегрирования систем ОДУ, можно получить искомую параметрическую зависимость $y(\alpha)$.

В каждой точке кривой вычисляют собственные значения матрицы Якоби (2.4) и тем самым определяют тип стационарной точки и ее устойчивость; находят также бифуркации. Однако, только в случае бифуркации Андронова–Хопфа определитель матрицы \mathbf{A} не равен нулю, в остальных точках бифуркации (седло-узловой и бифуркациях самопересечений) он равен нулю, а значит интегрирование системы (2.21) в окрестности этих точек не может быть проведено.

В случае седло-узловой бифуркации, которая не является особой точкой кривой $y(\alpha)$, можно поступить следующим образом. Поскольку ранг матрицы Якоби \mathbf{A} в точке седло-узловой бифуркации равен $n-1$, а ранг расширенной матрицы \mathbf{B} равен n , то система (2.10) может быть разрешима относительно вектора производных взятых по другой переменной, для которой матрица \mathbf{A}_j , получаемая из матрицы \mathbf{B} вычеркиванием j -го столбца, не является вырожденной:

$$\frac{dy_i}{dy_j} = -\frac{\Delta_i}{\Delta_j}, \quad i = 1, \dots, n+1; \quad i \neq j, \quad (2.22)$$

То есть параметр и одна из фазовых переменных поменялись ролями; переменная y_j стала играть роль параметра. Обычно в качестве параметра берут ту переменную y_j , для которой определитель матрицы Δ_j максимальный по модулю.

Таким образом, алгоритм продолжения по параметру кривой зависимости стационарных состояний может быть следующим. Сначала ведется интегрирование системы (2.21) до тех пор, пока определитель матрицы Якоби (по модулю) не станет меньше некоторого минимального значения ε . Тогда производится переключение на интегрирование системы (2.22). Когда определитель матрицы Якоби (по модулю) опять превысит минимальное значение ε , происходит снова переключение на интегрирование системы (2.21).

Описанный численный алгоритм получения параметрической зависимости $y(\alpha)$ удобен для проведения однопараметрического исследования систем небольшой размерности. В этом случае он проще в реализации и дает более точный результат, чем численный метод продолжения по параметру, описанный ниже. Однако, он не удобен для проведения двухпараметрического анализа, для построения линий кратности и нейтральности. Дифференциальный

метод не может быть применен к продолжению по параметру циклов и автомодельных решений распределенных систем.

2.1.4. Численный алгоритм продолжения по параметру стационарных решений

Здесь мы познакомимся с одним из наиболее популярных численных методов проведения параметрического анализа, основанным на численном алгоритме продолжения по параметру. Сущность численного метода продолжения по параметру состоит в следующем. Пусть мы исследуем зависимость стационарного решения y системы ОДУ (2.1) от параметра α . Если немного изменить значение параметра, положив $\alpha + \delta$, то и решение $y(\alpha + \delta)$ в общем случае изменится несильно, исключения составляют точки бифуркаций, которые и требуется найти и идентифицировать. Значит, в общем случае решение $y(\alpha)$ может служить некоторым приближением для решения $y(\alpha + \delta)$. Более того, используя найденное решение $y(\alpha)$, можно спрогнозировать и затем уточнить решение для следующего значения параметра.

Будем использовать геометрическую интерпретацию, считая, что система для нахождения стационаров (2.19) описывает кривую в $(n+1)$ -мерном пространстве. Численный алгоритм позволяет последовательно находить точки кривой (двигаться по кривой), расположенной в заданной области G $(n+1)$ -мерного пространства, даже если она делает крутые повороты [1],[18]. При движении по кривой приходится выбирать величину шага и направление, в котором он делается, учитывать наличие границ области, приближение к особенностям, а также делать некоторые другие проверки. Иногда приходится пересчитывать участок кривой с более мелким шагом. Перед началом работы необходимо задать точку y_0 на кривой или вблизи нее, границы области G и направление движения.

1. Границы области G обычно задаются в виде системы неравенств:

$$G: \{a_j \leq y_j \leq b_j\}, \quad j = 1, \dots, n+1.$$

2. Нахождение первой точки на кривой. Первую точку y^1 на кривой можно найти, интегрируя исходную систему ОДУ (2.1) с помощью какого-либо численного метода. Для этого надо выбрать начальное значение параметра α^1 , при котором система будет иметь устойчивый стационар. Обычно это делается или из физических соображений, или из предварительных исследований, или из асимптотического анализа. Задав некоторое значение $y^0 = y(t=0)$ и решая задачу Коши для системы ОДУ (2.1), можно найти стационар y^1 , на который выйдет система спустя некоторое время t .

3. Направление движения по кривой задается с помощью единичного вектора $c = (c_1, \dots, c_{n+1})$. В начальной точке он, как правило, имеет вид:

$$c = (0, 0, \dots, 0, \pm 1),$$

то есть направлен в сторону возрастания (+) или убывания (–) параметра.

Алгоритм движения по кривой включает в себя поочередное решение двух задач:

- *прогноз очередной точки кривой*, (то есть нахождение начального приближения $y^{(0)}$ для следующей точки кривой);
- *спуск на кривую, уточнение ее координат*, (то есть нахождение с заданной точностью решения системы (2.19), ближайшего к $y^{(0)}$).

Есть несколько способов прогнозирования и спуска на кривую. Часто используются следующие методы.

4. Прогноз по хорде. Регулярный шаг. В этом методе при движении по кривой нерегулярными являются только первый и второй шаги. Если уже известны координаты двух точек y^{k-1} и y^{k-2} на кривой, то в качестве прогноза очередной точки выбирается точка \tilde{y}^k , лежащая на проходящей через них прямой (хорде). Затем находится соответствующая ей точка y^k на кривой (рис. 2.1).

Итак, через точки y^{k-1} и y^{k-2} проводим хорду l с направляющим вектором c , имеющим координаты:

$$c_j = \frac{y_j^{k-1} - y_j^{k-2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n+1} (y_i^{k-1} - y_i^{k-2})^2}}, \quad j = 1, \dots, n+1, \quad \|c\| = 1$$

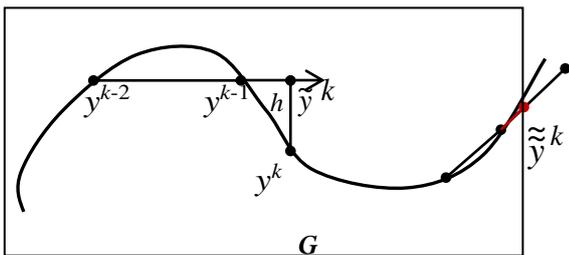


Рис. 2.1. Движение по кривой: y^{k-2} , y^{k-1} – найденные точки; \tilde{y}^k – прогнозируемая точка; y^k – уточненная точка; \tilde{y}^k – точка лежащая на границе

Приближенное значение следующей точки кривой принадлежит прямой l и вычисляется по формуле:

$$\tilde{y}^k = y^{k-1} + hc, \quad h > 0,$$

где h – это шаг. Проверяется, чтобы точка \tilde{y}^k не вышла за границы области G . В противном случае предусмотрена процедура уменьшения шага.

5. Спуск на кривую. Рассмотрим, как решается задача уточнения координат точки на кривой. Для нахождения точки на кривой нам надо найти корень системы нелинейных уравнений (2.19), зная его начальное

приближение: $y^{(0)} = \tilde{y}^k$. Ближайшую точку y^k к $y^{(0)}$ будем искать в виде: $y^k = y^{(0)} + \Delta y$, и, следуя методу Ньютона для определения Δy , организуем итерационный процесс:

$$\mathbf{B}(y^j) \cdot \Delta y^{j+1} = -f(y^j), \quad j = 0, 1, \dots \quad (2.23)$$

где функции f задаются системой (2.2), а матрица \mathbf{B} – системой (2.6).

В линейной системе (2.23) число уравнений n на единицу меньше, чем число неизвестных приращений Δy^j . Для того чтобы единственным образом найти ее решение необходимо дописать одно какое-либо уравнение, или же зафиксировать одну из переменных. Добавим к системе (2.23) еще одно $(n+1)$ -е уравнение – условие перпендикулярности прямой, по которой осуществляется спуск на кривую, хорде l :

$$(\Delta y^{j+1}, c) = 0. \quad (2.24)$$

(Выражение (2.24) означает скалярное произведение двух векторов). Решая систему линейных уравнений (2.23) и (2.24) последовательно находим приближения к точке на кривой:

$$y^{j+1} = y^j + \Delta y^{j+1}, \quad j = 0, 1, \dots < it_{\max},$$

где it_{\max} – заданное максимальное число итераций.

Итерационный процесс заканчивается, когда $\|\Delta y^{j+1}\| \leq \varepsilon$, где ε – заданная точность нахождения решения y^k системы (2.2), тогда положим $y^k = y^{j+1}$. Если за максимальное число it_{\max} заданная точность не достигается, то шаг h делится пополам, заново вычисляется начальное приближение \tilde{y}^k к точке на кривой, далее алгоритм спуска на кривую повторяется для нового начального приближения. Шаг делится пополам до тех пор, пока не будет найдена точка на кривой с заданной точностью за приемлемое число итераций.

После того как очередная точка y^k на кривой найдена, вычисляется определитель матрицы Якоби и находятся ее собственные значения, которые обычно записывают в порядке убывания:

$$\operatorname{Re} \lambda_1 \geq \operatorname{Re} \lambda_2 \geq \dots \geq \operatorname{Re} \lambda_n.$$

Если знак их не изменился, то делается прогноз следующей точки и т.д.

6. Выбор шага. Шаг h в процессе движения по кривой может изменяться. В начале работы задается минимальная и максимальная величина шага:

$$h_{\min} \leq h \leq h_{\max}.$$

Алгоритм настроен на движение по кривой с максимальным шагом. Однако, если кривая делает крутые повороты, то итерации при решении задачи уточнения точки на кривой («посадки» на кривую) могут не сойтись за

заданное максимальное число итераций it_{\max} . Тогда предполагается мельчить шаг до тех пор, пока не сойдутся итерации. Процедура уменьшения шага производится до тех пор, пока шаг остается больше h_{\min} . Если итерации не сходятся и при прогнозе \tilde{y}^k с шагом $h = h_{\min}$, то работа программы останавливается, и производится выяснение причин расхождения итераций.

После прохождения крутого участка кривой, шаг может быть снова увеличен до h_{\max} . Увеличение шага происходит в соответствии с числом итераций. Если посадка на кривую осуществляется за одну или две итерации, то при прогнозе следующей точки на кривой шаг увеличивается обычно в 1,5 раза.

7. Нахождение второй точки на кривой. Описанный выше алгоритм прогноза и уточнения точки на кривой работает, начиная с третьей точки. Пусть первая точка y^1 найдена, как описано в п. 2. Для нахождения второй точки параметр увеличивается или уменьшается на h_{\max} , и делается следующий прогноз:

$$\tilde{y}^2 = y^1 + h_{\max} c, \quad c = (0, \dots, 0, \pm 1).$$

Спуск осуществляется способом, описанным в п. 5. Фактически, здесь первая точка является приближением для второй, и параметр во время спуска не изменяется.

8. Учет границ области. Может оказаться, что прогноз очередной точки \tilde{y}^k лежит за границей области G . В этом случае спуск на кривую осуществляется из точки \tilde{y}^k – пересечения прямой l с границей области (рис. 2.1). Приближение к границе осуществляется до тех пор, пока расстояние между точкой на кривой и ближайшей точкой границы не станет меньше минимального шага h_{\min} , тогда считается, что граница достигнута.

Движение по кривой в направлении, заданном сначала в п. 3, заканчивается, когда достигается граница области. После этого происходит возврат в первую точку y^1 на кривой, и кривая достраивается в противоположном направлении вплоть до границы области G .

9. Бифуркационный анализ. Для выявления точек бифуркаций и определения их типа в каждой найденной точке кривой проводят дополнительный анализ.

Седло-узловая бифуркация. Седло-узловая бифуркация происходит в системе при $\alpha = \alpha_{sn}$, когда одно действительное собственное значение ($\lambda_1 = 0$) обращается в ноль и ранг матрицы Якоби \mathbf{A} становится равным $n - 1$, при этом обращается в ноль и определитель: $\det \mathbf{A} = 0$. При этом ранг расширенной матрицы \mathbf{B} равен n . Эта точка бифуркации не является особой точкой кривой, просто кривая в ней делает поворот. В типичном случае при $\alpha < \alpha_{sn}$ (или $\alpha > \alpha_{sn}$) система имеет два стационарных состояния, одно из которых – узел, а другое – седло. В точке бифуркации при $\alpha = \alpha_{sn}$ эти два стационарных

состояния сливаются, образуя негрубую точку – седло-узел, и при дальнейшем изменении параметра – исчезают. Описанный выше алгоритм позволяет проходить точки поворота без труда.

При прохождении точки поворота в программе фиксируется, что определитель сменил знак. Для уточнения координат точки седло-узловой бифуркации можно применить метод деления отрезка пополам, или какой-либо другой алгоритм, чтобы найти с заданной точностью ε значение параметра $\alpha = \alpha_{sn}$, при котором

$$|\det \mathbf{A}| \leq \varepsilon.$$

Бифуркация Андронова–Хопфа. Эта бифуркация не связана с особенностями поведения кривой в пространстве, поэтому алгоритм продолжения по параметру проходит, ее не замечая. Точка бифуркации выявляется при нахождении собственных значений матрицы \mathbf{A} . Появление пары чисто мнимых собственных значений $\lambda_{1,2} = \pm i\omega$ (или обращения в ноль определителя матрицы Раусса–Гурвица), когда все остальные $\lambda_j < 0$, $j = 3, \dots, n$, служит необходимым условием бифуркации рождения цикла. При прохождении этой бифуркации стационарная точка типа устойчивого фокуса, становится неустойчивым фокусом. Для более детального исследования типа бифуркации, и определения, является ли она подкритической бифуркацией Андронова–Хопфа, или сверхкритической, необходимо вычислить первый ляпуновский показатель.

Бифуркации «обмен устойчивостью» и «вилки». В этих точках бифуркаций определитель матрицы Якоби обращается в ноль и ранг расширенной матрицы \mathbf{B} становится равным $n - 1$. То есть это особые точки кривой; в точках бифуркаций «обмен устойчивостью» и «вилки» происходит пересечение двух ветвей стационарных состояний. Алгоритм продолжения по параметру легко проходит эти бифуркации, следуя направлению выбранной ветви. Более детальный анализ типа вырождения матрицы \mathbf{A} в точке бифуркации, и исследование *уравнения разветвления* позволяет установить тип бифуркации и вычислить направляющие векторы других ветвей.

10. Двухпараметрический анализ. Остановимся теперь на численных методах проведения двухпараметрического анализа и построения параметрического портрета системы. Как было сказано выше, при двухпараметрическом анализе к системе уравнений (2.2) добавляется еще одно дополнительное уравнение, описывающее данный тип бифуркации, и еще один параметр. Для построения линии кратности надо решить систему (2.12), а для построения линии нейтральности – систему (2.13). К полученной системе $(n+1)$ нелинейных уравнений применяется без изменений описанный выше алгоритм продолжения по параметру. В процедуре уточнения точки на кривой при решении системы используется расширенная матрица Φ размерностью $((n+2) \times (n+1))$. Для ее получения надо к матрице \mathbf{B} (2.6) дописать $(n+2)$ -й

столбец, состоящий из производных правых частей по второму параметру: $\{\partial f_i / \partial \alpha_2\}$, $i = 1, \dots, n$, и $(n+1)$ -ю строку, представляющую собой вектор частных производных дополнительного уравнения по всем $(n+2)$ -м активным переменным. Начальными точками для проведения двухпараметрического анализа служат точки бифуркации, выявленные в ходе однопараметрического анализа.

На линиях кратности и нейтральности могут находиться точки бифуркации более высокой ко-размерности. Дополнительный бифуркационный анализ позволяет их выявить и идентифицировать. Рассмотрим две из них, которые встречаются чаще всего.

Точка бифуркации трехкратный корень. Здесь сливаются три стационарных состояний системы и две ветви линий седло-узловой бифуркации. Она соответствует точке перегиба кривой при однопараметрическом исследовании и точке возврата линии бифуркации sn на плоскости (α_1, α_2) , имеющей вид острого угла или «клюва» при двухпараметрическом исследовании. В методе продолжения по параметру эта точка проходится легко, если только «клюв» не слишком острый. Но даже очень острые «клювы» обычно можно пройти мелким шагом.

Точка бифуркации ко-размерности 2 Такенса–Богданова, в которой два собственных значения матрицы Якоби обращаются в ноль. В этой точке линия седло-узловой бифуркации пересекается с линией бифуркации Андронова–Хопфа.

2.2. Множественность стационарных состояний

2.2.1. Гистерезис

Одним из самых интересных нелинейных явлений, обнаруженных при исследовании химических реакций, считается *гистерезис*. Оно заключается в следующем. Пусть в проточном реакторе идет реакция в стационарном режиме, то есть на выходе мы имеем постоянную концентрацию продуктов реакции. Будем очень медленно изменять один из внешних параметров: например, парциальное давление одного из реагентов или температуру, настолько медленно, чтобы успевала установиться стационарная скорость реакции. Понятно, что при этом будет изменяться и скорость реакции, которая зависит от значений параметров. В ряде случаев плавному изменению параметра сначала соответствует плавное изменение скорости реакции. Но при некотором критическом значении параметра происходит скачок, и скорость реакции изменяется резко. При дальнейшем изменении параметра наблюдается плавное изменение скорости. Теперь начнем этот параметр медленно изменять в обратном направлении. Парадокс заключается в том, что скачок произойдет при другом критическом значении параметра. Это явление получило название *гистерезиса* по аналогии с явлением гистерезиса, наблюдаемым при намагничивании ферромагнетиков.

Рис. 2.2, *a* поясняет причину возникновения гистерезиса. На рисунке изображена зависимость концентрации x в стационарном режиме протекания реакции от параметра k_1 . Стрелками показано направление изменения параметра. Мы видим, что критическое значение параметра, при котором происходит скачок с одной ветви стационарных состояний на другую, зависит от направления изменения параметра.

Из рисунка хорошо видно, что гистерезис связан с множественностью стационарных состояний. Многие химические реакции могут иметь несколько стационаров при одних и тех же значениях параметров, что вытекает из нелинейности химических взаимодействий между частицами, а, следовательно, и нелинейности уравнений, описывающих реакцию. Если реакция имеет несколько устойчивых стационарных режимов, то возникает вопрос об областях притяжения к тому или иному стационару. Для одного и того же набора параметров при одних начальных (стартовых) условиях система выходит на один стационарный режим, а при других начальных данных – на другой. Наличие множественности стационарных режимов в промышленном производстве – негативное явление, поскольку допускает возможность нарушения устойчивой работы химического реактора и появления скачков с высокореакционного стационара на низкорреакционный.

С точки зрения обнаружения явлений самоорганизации, наличие области множественности в системе бывает очень перспективным. Как будет видно далее, большинство явлений самоорганизации в химической кинетике напрямую связано с множественностью стационарных состояний, или же имеет место вблизи области множественности.

Надо уметь находить области множественности в пространстве параметров и строить точные границы, отделяющие область единственности и устойчивости стационарной скорости реакции.

2.2.2. Построение линии кратности

Точной границей, разделяющей области единственности и множественности стационарных состояний системы ОДУ (3.1), является линия кратности. Линия кратности описывается системой нелинейных алгебраических уравнений (2.12). Рассмотрим подробнее методику построения линии кратности с помощью аналитических формул. Начнем с моделей, в основе которых лежит одно обыкновенное дифференциальное уравнение, зависящее от параметров ($n=1$). Уравнение для стационаров имеет вид:

$$f(y, \alpha) = 0, \quad (2.25)$$

где α – один из параметров. Пусть известен диапазон изменения фазовой переменной y : $y \in [a, b]$. (Если переменная y описывает нормированную концентрацию вещества, тогда $y \in [0, 1]$.) Из нелинейного уравнения (2.25), как правило, трудно найти явную зависимость y от значений параметра. Однако в уравнения химической кинетики большинство параметров входит линейно, и во

многих случаях из этого уравнения для всех допустимых значений переменной $y \in [a, b]$ можно найти обратную зависимость:

$$\alpha = \phi(y).$$

Поменяв местами оси координат, изобразим на графике нужную нам зависимость:

$$y = \varphi(\alpha).$$

Для определения устойчивости стационара и нахождения точек бифуркаций при каждом значении параметра вычислим производную: $f'_y(y, \alpha_i)$. Стационар устойчив при $f'_y(y, \alpha_i) < 0$ и неустойчив при $f'_y(y, \alpha_i) > 0$. Граница области устойчивости стационара находится из условия: $f'_y(y, \alpha_i) = 0$.

Теперь проведем двухпараметрический анализ и построим линию кратности на плоскости двух параметров $(\alpha_1 = \alpha, \alpha_2)$. Рассмотрим соответствующую систему:

$$\begin{aligned} f(y, \alpha_1, \alpha_2) &= 0, \\ f'_y(y, \alpha_1, \alpha_2) &= 0. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Из системы (2.26) нужно исключить один из параметров и найти зависимость второго параметра от фазовой переменной y . Например, это можно сделать так. Из первого и второго уравнений системы для всех допустимых значений $y \in [a, b]$ найдем зависимости:

$$\alpha_1 = \phi_1(y, \alpha_2), \quad \alpha_1 = \phi_2(y, \alpha_2) \tag{2.27}$$

Приравняем правые части выражений (2.27). Из полученного равенства $\phi_1(y, \alpha_2) = \phi_2(y, \alpha_2)$ найдем зависимость параметра α_2 от переменной y :

$$\alpha_2 = \varphi(y). \tag{2.28}$$

Теперь для каждого значения $y \in [a, b]$ по формуле (2.28) найдем значение параметра α_2 , а по одной из формул (2.27) вычислим значение параметра α_1 . Отмечая найденные точки на плоскости (α_1, α_2) , построим линию кратных корней, которая задает границу области множественности.

Рассмотрим методику построения линии кратности для моделей, в основе которых лежит система двух ОДУ (2.1) ($n = 2$). Пусть известны диапазоны изменения фазовых переменных: $y_i \in [a_i, b_i]$, $i = 1, 2$. Из системы для нахождения стационаров:

$$\begin{aligned} f_1(y_1, y_2, \alpha) &= 0, \\ f_2(y_1, y_2, \alpha) &= 0 \end{aligned} \tag{2.29}$$

исключим одну из фазовых переменных. Для этого выразим, например, y_1 через y_2 и параметр из одного уравнения и подставим во второе уравнение системы (2.29), получим:

$$y_1 = \phi(y_2, \alpha), \quad f(y_2, \phi(y_2, \alpha), \alpha) = 0. \quad (2.30)$$

Из уравнения (2.30) для многих моделей химической кинетики можно найти явное выражение:

$$\alpha = \varphi(y_2) \quad (2.31)$$

и, поменяв оси местами, нарисовать параметрические зависимости:

$$y_2 = \tilde{\varphi}(\alpha), \quad y_1 = \phi(y_2, \alpha) \quad (2.32)$$

Для определения устойчивости найденного стационара (2.32) в зависимости от значения параметра α и нахождения точек бифуркаций вычислим элементы матрицы Якоби $a_{ij}(y_1, y_2, \alpha)$, ее след $S_A = a_{11} + a_{22}$ и определитель $\Delta_A = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$. Если определитель матрицы Якоби при некотором значении параметра проходит через ноль, это значит что произошла бифуркация. Это может быть седло-узловая бифуркация, бифуркация «вилки», бифуркация обмен устойчивостью и др.. В любом случае при прохождении $\Delta_A = 0$ изменяется число стационаров системы. Построим границу области множественности на плоскости двух параметров. Она описывается линией кратности и задается системой уравнений (2.12):

$$\begin{cases} f_1(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ f_2(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ \Delta_A(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2) = 0 \end{cases} \quad (2.33)$$

Методика построения линии кратности аналитическим способом может быть такой. Сначала из уравнений для стационаров исключаем одну из переменных (например, y_1), как мы делали выше в случае однопараметрического исследования. Получим:

$$y_1 = \phi(y_2, \alpha_1, \alpha_2), \quad f(y_2, \phi(y_2, \alpha_1, \alpha_2), \alpha_1, \alpha_2) = 0. \quad (2.34)$$

Из уравнения (2.34) найдем явное выражение одного из параметров (например, α_1) от другой переменной y_2 и другого параметра α_2 :

$$\alpha_1 = \phi_1(y_2, \alpha_2), \quad (2.35)$$

Поставим найденное выражение $y_1 = \phi(y_2, \alpha_1, \alpha_2)$ в третье уравнение системы (2.33). Из уравнения $\Delta_A(y_2, \phi(y_2, \alpha_1, \alpha_2), \alpha_1, \alpha_2) = 0$ выразим параметр α_1 через переменную y_2 и параметр α_2 , получим:

$$\alpha_1 = \phi_2(y_2, \alpha_2), \quad (2.36)$$

Приравняв правые части выражений (2.35) и (2.36) получим уравнение $\phi_1(y_2, \alpha_2) = \phi_2(y_2, \alpha_2)$, связывающее параметр α_2 и переменную y_2 . В некоторых случаях из этого уравнения можно найти явную зависимость:

$$\alpha_2 = \varphi(y_2). \quad (2.37)$$

Теперь для каждого значения фазовой переменной $y_2 \in [a_2, b_2]$ по формуле (2.37) найдем значение параметра α_2 , а по формуле (2.35) или (2.36) – значение параметра α_1 . Отмечая найденные точки на плоскости (α_1, α_2) , построим линию кратных корней, или границу области множественности.

Продемонстрируем методику построения границ области множественности на конкретных моделях химических реакций.

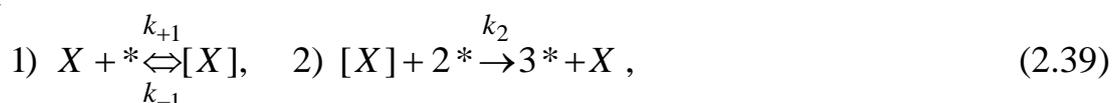
2.2.3. Простейший автокаталитический триггер

Система, в которой существует три стационарных состояния, два из которых асимптотически устойчивые, а одно – неустойчивое, называется *триггером*. Простейшим триггером может служить следующая автокаталитическая реакция, кинетическая схема которой содержит стадии:



где Z – катализатор; X – промежуточное вещество. Стадия 2 является автокаталитической и нелинейной. Именно благодаря ей в этой системе возникает множественность стационарных состояний.

Схема (2.38) может быть интерпретирована как процесс адсорбции и десорбции некоторого вещества X из газовой фазы на поверхность катализатора Z :



Здесь $*$ – свободный адсорбционный центр на поверхности; $[X]$ – адсорбированная частица вещества X . Пусть температура T и давление газа P_X в газовой фазе поддерживаются постоянными. Тогда кинетическая модель, соответствующая схеме (2.39) и подчиняющаяся закону действующих масс, описывается одним автономным уравнением ОДУ:

$$\frac{dx}{dt} = k_{+1}P_X z - k_{-1}x - k_2 z^2 x, \quad (2.40)$$

где x – поверхностная концентрация вещества $[X]$, $0 \leq x \leq 1$; $z = (1 - x)$ – концентрация свободных мест. Введем обозначение: $k_1 = k_{+1}P_X$. Параметрами модели являются константы скоростей элементарных стадий: k_1, k_{-1}, k_2 .

Стационарные состояния находятся из нелинейного кубического уравнения:

$$k_1(1-x) - k_{-1}x - k_2(1-x)^2 x = 0, \quad (2.41)$$

которое в зависимости от значений параметров может иметь от одного до трех корней. Используя известные формулы, можно выписать дискриминант кубического уравнения и приравнять его к нулю. Далее на плоскости любых двух параметров можно провести линии нуля дискриминанта, или линии кратности, и тем самым найти область множественности стационарных

состояний. Однако, даже в этом простейшем случае, формулы получаются чрезвычайно громоздкими. Поэтому для нахождения областей множественности будем проводить параметрический анализ в соответствии с предложенной методикой [2],[3].

Сначала проведем однопараметрический анализ и найдем зависимость стационарного решения от одного из параметров, например, k_1 . Из уравнения (2.41) выпишем обратную зависимость какого-либо параметра от значения x . Например:

$$k_1(x) = k_{-1}x(1-x) + k_2(1-x)x. \quad (2.42)$$

Изменяя с некоторым шагом значение x на отрезке $[0,1]$, по формуле (2.42) вычислим соответствующие значения k_1 и, поменяв оси местами, нарисуем график $x(k_1)$. На рис. 2.2, а представлены зависимости стационарного решения от параметра k_1 . Мы видим, что кривая зависимости имеет две точки поворота sn_1 и sn_2 , отвечающие седло-узловой бифуркации, в которой сливаются две ветви стационарных состояний. Между точками поворота находится область существования 3-х стационарных состояний. Состояния с наибольшей и наименьшей концентрациями – устойчивы, средний стационар – неустойчив. В точках седло-узловой бифуркации производная f'_x обращается в ноль.

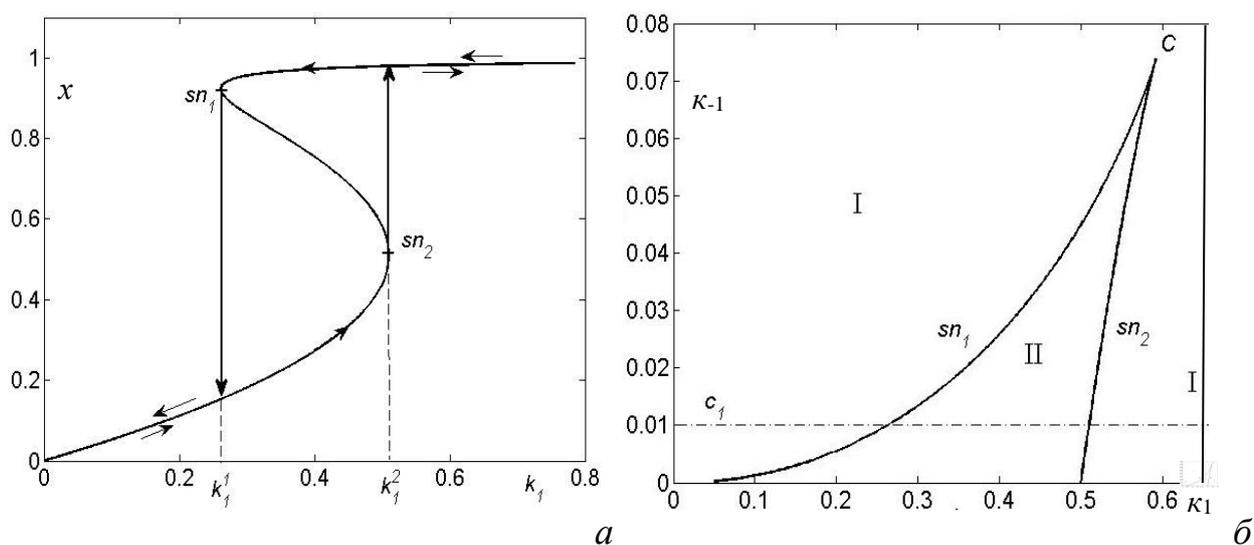


Рис. 2.2. Зависимость стационара от параметра k_1 , ($k_{-1}=0,01$, $k_2=2$). Петля гистерезиса (а); параметрический портрет системы (2.40) при $k_2=2$ (б)

Теперь проведем двухпараметрический анализ от параметров k_1 , k_{-1} и нарисуем линию кратности. Соответствующая система имеет вид:

$$\begin{aligned} f(x) &= k_1(1-x) - k_{-1}x - k_2(1-x)^2x = 0, \\ f'_x(x) &= -k_1 - k_{-1} - k_2(1-x)^2 + 2k_2x(1-x) = 0. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Исключим из системы (2.43) параметр k_1 . Для этого второе уравнение умножим на $(1-x)$ и сложим с первым уравнением. Из полученного уравнения выразим параметр k_{-1} через переменную x и параметр k_2 . Получим:

$$k_{-1}(x) = k_2(1-x)^2(2x-1) \quad (2.44)$$

Теперь для каждого значения переменной $x \in [0,1]$ по формуле (2.44) вычислим значение параметра k_{-1} , а затем – значение параметра k_1 по формуле (2.42). Отмечая точки на плоскости (k_1, k_{-1}) , построим линию кратности. Бифуркационная диаграмма системы (2.40) на плоскости параметров (k_1, k_{-1}) изображена на рис. 2.2, б. На ней проведены линии седло-узловой бифуркации sn_1 и sn_2 , на которых производная $f'_x(x, k_1, k_{-1}) = 0$. Эти линии образуют «клюв» с острием в точке C , и разбивают всю плоскость параметров на две области. Для значений параметров, лежащих внутри «клюва» (область II), в системе имеются три положения равновесия, два устойчивых и одно неустойчивое, а для лежащих вне «клюва» (область I) – одно устойчивое положение равновесия. Состояния равновесия попарно сливаются на бифуркационных линиях sn_1 и sn_2 . Однопараметрическое исследование на рис. 2.2, а соответствует разрезу по прямой s_1 на рис. 2.2, б.

Точка C отвечает слиянию всех трех положений равновесия в одно x^* . То есть x^* – трехкратный корень уравнения (2.41). Точка C описывает бифуркацию ко-размерности два – трехкратное равновесие. В точке C одновременно обращаются в нуль первая и вторая производные функции $f(x)$:

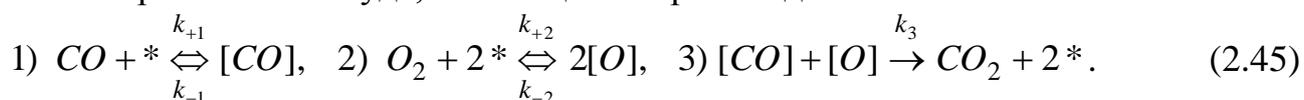
$$f(x^*) = f'_x(x^*) = f''_{xx}(x^*) = 0,$$

но отлична от нуля третья производная: $f'''_{xxx}(x^*) \neq 0$.

2.2.4. Реакция окисления CO, механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда

Реакция каталитического окисления CO является одной из самых ярких реакций гетерогенного катализа, демонстрирующих сложную нелинейную динамику. Еще в 70-х годах прошлого века на катализаторах платиновой группы были обнаружены гистерезис и автоколебания скорости реакции. Впоследствии, с созданием электронного микроскопа высокого разрешения, было найдено много автоволновых структур, которые возникают на поверхности катализатора в ходе реакции.

В основе этой реакции лежит кинетическая схема Лэнгмюра–Хиншельвуда, состоящая из трех стадий:



Здесь $*$ – свободный адсорбционный центр на поверхности; $[CO]$ и $[O]$ – адсорбированные молекула CO и атом кислорода, соответственно. Температура

T поддерживается постоянной, парциальные давления газов P_{CO} и P_{O_2} в газовой фазе постоянные.

Схеме (2.45) отвечает математическая модель, описывающая изменение концентраций x и y адсорбированных веществ $[CO]$ и $[O]$:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 z - k_{-1}x - k_3xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 z^2 - k_{-2}y^2 - k_3xy,\end{aligned}\tag{2.46}$$

где $k_1 = k_{+1}P_{CO}$; $k_2 = 2k_{+2}P_{O_2}$; $k_{-2} = 2k_{-2}$; $z = 1 - x - y$ – концентрация свободных мест. Параметры k_1 и k_2 , зависящие от давлений газов P_{CO} и P_{O_2} являются внешними, их можно менять в эксперименте. Остальные параметры – внутренние. Справедливы ограничения: $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x + y \leq 1$.

Построим параметрический портрет реакции (2.45). Система (2.46) может иметь от одного до трех стационаров [2],[3],[16]. На плоскости двух внешних параметров (k_1, k_2) построим линию кратности, ограничивающую область множественности. Сначала проведем однопараметрический анализ.

Стационарные состояния удовлетворяют системе уравнений:

$$\begin{aligned}k_1(1 - x - y) - k_{-1}x - k_3xy &= 0, \\ k_2(1 - x - y)^2 - k_{-2}y^2 - k_3xy &= 0.\end{aligned}\tag{2.47}$$

Из первого уравнения выразим переменную x через y и подставим во второе уравнение, получим:

$$x = \frac{k_1(1 - y)}{k_1 + k_{-1} + k_3y}\tag{2.48}$$

$$k_2(1 - y)^2(k_{-1} + k_3y)^2 - k_{-2}y^2(k_1 + k_{-1} + k_3y)^2 - (k_1 + k_{-1} + k_3y)k_1k_3y(1 - y) = 0.\tag{2.49}$$

Из уравнения (2.49) выразим параметр k_2 через остальные параметры и переменную y :

$$k_2(y) = \frac{k_{-2}y^2(k_1 + k_{-1} + k_3y)^2 + (k_1 + k_{-1} + k_3y)k_1k_3y(1 - y)}{(1 - y)^2(k_{-1} + k_3y)^2}.\tag{2.50}$$

Пробегаая с некоторым шагом весь диапазон значений переменной y от 0 до 1, по формуле (2.50) найдем значение параметра k_2 , а по формуле (2.48) вычислим стационарное значение концентрации x . Используя полученные массивы, нарисуем искомые графики зависимости концентраций в стационарном состоянии от параметра: $x(k_2)$ и $y(k_2)$.

Для исследования устойчивости стационарных решений в зависимости от значения k_2 , выпишем элементы матрицы Якоби и вычислим ее след и определитель на стационаре:

$$\begin{aligned} a_{11} &= -k_1 - k_{-1} - k_3 y; & a_{12} &= -k_1 - k_3 x, \\ a_{21} &= -2k_2(1-x-y) - k_3 y; & a_{22} &= -2k_2(1-x-y) - 2k_{-2}y - k_3 x, \end{aligned}$$

$$\Delta \mathbf{A} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = (k_1 + k_{-1} + k_3 y)(2k_2(1-x-y) + 2k_{-2}y + k_3 x) - (k_1 + k_3 x)(2k_2(1-x-y) - k_3 y) = 0 \quad (2.51)$$

$$S_A = a_{11} + a_{22} = -2k_2(1-x-y) - 2k_{-2}y - k_3 x - k_1 - k_{-1} - k_3 y < 0 \quad (2.52)$$

Из выражения (2.52) следует, что след матрицы Якоби на стационаре при любых допустимых значениях переменных и параметров – отрицательный. Значит, устойчивость стационарных состояний определяется знаком определителя. Если $\Delta_A > 0$, то стационарное состояние устойчиво и имеет тип узла. Если $\Delta_A < 0$, то стационарное состояние является седлом. В точках седло-узловой бифуркации, когда определитель обращается в ноль: $\Delta_A = 0$, происходит слияние двух стационарных состояний седла и узла. На рис. 2.3 представлены результаты однопараметрического исследования по параметру k_2 . Мы видим, что на графике имеется область существования 3-х стационарных состояний. Она находится между точками седло-узловой бифуркации sn_1 и sn_2 . В этой области модель представляет собой триггер: два крайних состояния равновесия устойчивы и имеют тип узла, а среднее – неустойчиво и имеет тип седла.

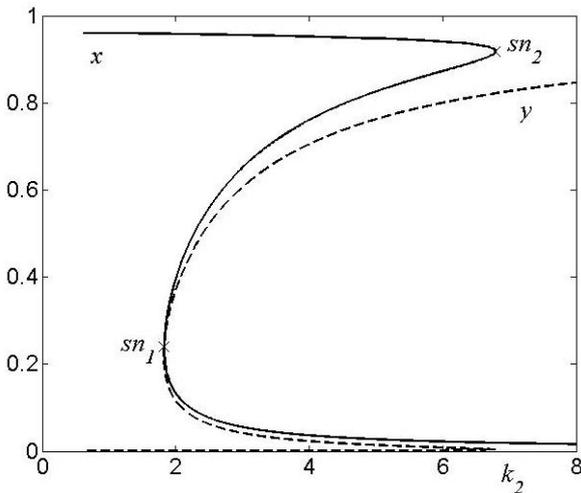


Рис. 2.3. Зависимость стационарных состояний системы (2.46) от параметра k_2 ($k_1=1, k_{-1}=0,04, k_{-2}=0,02, k_3=10$)

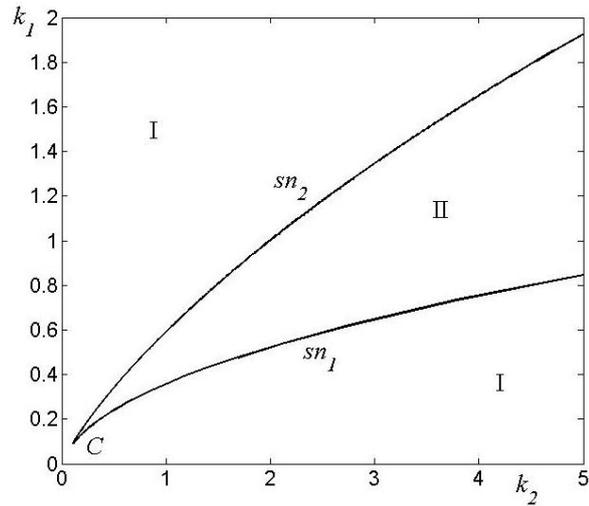


Рис. 2.4. Параметрический портрет системы (2.46) на плоскости (k_1, k_2) , ($k_{-1}=0,04, k_{-2}=0,02, k_3=10$)

Теперь проведем двухпараметрический анализ и построим параметрический портрет системы. Линия кратности описывается системой уравнений (2.33). Решим эту систему. Сначала в третье уравнение системы

$\Delta_A(x, y, k_1, k_2) = 0$ подставим зависимость $x(y)$ (2.48). Из полученного соотношения выразим параметр k_2 через y и параметр k_1 , получим:

$$k_2(y) = (k_1 + z) \frac{2k_{-2}y(k_1 + z)^2 + (k_1 + k_{-1})k_1k_3 + k_1k_3^2y^2}{2z(1-y)(k_1k_3(1-y) - z(k_1 + z))}. \quad (2.53)$$

Приравнивая правые части равенств (2.50) и (2.53), найдем соотношение, связывающее фазовую переменную y и параметр k_1 на линии кратности. Из этого соотношения можно найти явное выражение параметра $k_1(y)$. Для каждого значения $y \in [0,1]$ сначала вычисляем значение параметра $k_1(y)$, затем по формуле (2.53) вычисляем значение параметра $k_2(y, k_1)$, и откладывая на плоскости (k_2, k_1) полученные точки, строим линию кратности.

На рис. 2.4 представлен параметрический портрет системы (2.46) на плоскости параметров (k_2, k_1) . Он аналогичен параметрическому портрету модели (2.40), показанному на рис. 2.2, б обозначения те же. Область множественности стационарных состояний находится внутри криволинейного угла (II).

2.3. Автоколебания в химических системах

2.3.1. Автоколебания

Автоколебания скорости химической реакции представляют собой периодические изменения скорости реакции при постоянном составе исходной реакционной смеси и постоянной внешней температуре. Они служат ярким примером самоорганизации химической системы во времени.

Колебания в химических системах были открыты почти 200 лет тому назад. В 1828 г. вышла работа Фехнера по изучению колебаний одной электрохимической реакции, а в 1833 г. Гершель публикует описание исследований колебаний гетерогенной каталитической реакции. В 1938 г. в России вышла книга Ф.М. Шемякина и П.Ф. Михалева «Физико-химические периодические процессы», в которой содержались многочисленные примеры колебательно-волновых явлений из биологии, геологии, минералогии, металлургии, но главное внимание уделялось химическим периодическим реакциям. В 1947 г. вышла книга Д.А. Франк-Каменецкого «Диффузия и теплопередача в химической кинетике», последняя глава которой посвящена химическим колебаниям.

Но огромный всплеск поиска и исследования колебательных реакций вызвала яркая легко воспроизводимая гомогенная реакция Белоусова–Жаботинского. Она была открыта в 1953 г. Б.П. Белоусовым и исследована А.М. Жаботинским в 60-е годы. Впоследствии появились тысячи работ, посвященные этой реакции. В зависимости от условий проведения эксперимента, в ходе этой реакции были обнаружены и исследованы такие

явления самоорганизации, как бегущие и спиральные волны, диссипативные структуры.

Автоколебания скорости в гетерогенных каталитических системах были найдены в 1972–1973 гг. в реакции окисления СО на нанесенном платиновом катализаторе и в реакции окисления Н₂ на поликристаллическом Ni. С тех пор были обнаружены более 55 реакций, протекающих на поверхности катализатора, демонстрирующих колебательную динамику. Автоколебания наблюдаются как при атмосферном давлении, так и в условиях глубокого вакуума на катализаторах различной природы, включая грани монокристаллов благородных металлов, металлические, нанесенные и цеолитные катализаторы. В конце 80-х гг. XX в. был создан электронный эмиссионный микроскоп с огромным разрешением, который в соединении с компьютером позволил разглядеть нанофрагменты поверхности. Было показано существование огромного разнообразия не только временных, но и пространственно-временных структур, возникающих на поверхности катализатора и развитие поистине драматических событий, происходящих в ходе химических реакций. Параллельно с экспериментальными исследованиями шло развитие математических моделей этих процессов. В 2006 г. профессор Г. Эртл, руководитель химической лаборатории в Институте Фрица Хабера в Берлине, получил нобелевскую премию за исследования явлений самоорганизации, происходящих на поверхности катализатора.

Из теории колебаний известно, что для возникновения автоколебаний необходимы следующие условия: приток энергии или вещества, нелинейность протекающих в системе процессов и существование в ней обратных связей. К таким системам относятся все агрегаты и процессы непрерывной химической технологии – основы современной промышленной химии. Более 90 % продукции в химической промышленности получают с помощью катализаторов. При определенных условиях гетерогенная каталитическая система содержит все элементы автоколебательной системы. Катализатор, управляя накоплением и расходом адсорбированных веществ в результате адсорбции, десорбции и протекания реакции, выступает в роли регулятора, а воздействие реагирующих веществ на катализатор и обратимое изменение его свойств выступает как внутренняя обратная связь реагирующих веществ на регулятор.

В промышленной химии сами по себе химические колебания могут быть полезными и вредными. Для реализации возможностей химических колебаний нужны серьезные лабораторные, промышленные эксперименты и глубокие теоретические исследования.

С физической точки зрения для возникновения колебаний необходима отрицательная обратная связь, причем достаточно сильная. В гомогенных химических системах обратная связь определяется автокаталитическими и ингибиторными брутто-стадиями, благодаря которым в системе появляется замкнутая последовательность стадий.

В гетерогенных каталитических системах отрицательная обратная связь может быть обусловлена:

- 1) Зависимостью константы скорости или энергии активации стадий механизма от поверхностных концентраций реагирующих веществ (например, за счет латеральных взаимодействий);
- 2) Изменением числа активных мест на поверхности катализатора в ходе реакции (например, за счет буферных стадий);
- 3) Обратимым растворением кислорода в приповерхностном слое катализатора, изменяющим активность катализатора;
- 4) Перестройкой поверхности катализатора (изменением структуры поверхности, перегруппировкой и образованием новых граней);
- 5) Изменением температуры приповерхностного слоя в ходе реакции.

Математическое моделирование является одним из основных методов изучения кинетических автоколебаний скорости реакции. Экспериментальные исследования устанавливают возможные механизмы действия обратных связей и позволяют формулировать рабочие гипотезы, а математическое моделирование является тем инструментом, с помощью которого проводится дискриминация выдвинутых гипотез. Как правило, автоколебания скорости реакции наблюдаются в очень узкой области параметров, и их свойства (амплитуда, период, форма) сильно зависят от типа обратной связи. Построение математической модели в соответствии с предложенной кинетической схемой реакции, нахождение областей существования колебаний и изучение их свойств в зависимости от значений параметров позволяют подтвердить или опровергнуть существующую гипотезу о механизме автоколебаний. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент являются *инструментами теоретического познания и объяснения механизмов химических превращений*. Изучение автоколебаний и других явлений самоорганизации в корне изменило наши представления о механизмах протекания реакций и роли катализаторов.

Математической основой исследования автоколебаний в химических системах служит общая теория колебаний и теория бифуркаций. Образом автоколебаний в фазовом пространстве системы является предельный цикл – замкнутая изолированная траектория. Предельные циклы были открыты великим французским математиком А. Пуанкаре в конце XIX века.

Автоколебательные системы делятся на системы почти *гармонические* и *релаксационные*. Первые обладают высокой добротностью и встречаются в слабо открытых системах. Здесь за период колебания поступает относительно малое количество энергии, и энергия в колебательной системе перекачивается между элементами. В химических системах они наблюдаются редко, в основном вблизи точки бифуркации Андронова – Хопфа.

Релаксационные колебания в химических системах встречаются намного чаще, они имеют место в системах с сильно различающимися скоростями элементарных актов в кинетической схеме реакции.

Автоколебания в химических системах существуют в узком диапазоне внешних параметров, и, несмотря на усовершенствование экспериментальных методик, позволившим открыть десятки новых колебательных реакций в последние десятилетия, они являются экзотическим явлением. Как правило, в проточном химическом реакторе со временем устанавливается стационарная скорость реакции. Чтобы найти области существования автоколебаний, медленно изменяют параметры системы в соответствии с теоретическими представлениями. Если существуют все необходимые условия появления колебаний, то устойчивый стационарный режим, в котором идет химическая реакция, теряет свою устойчивость, и в системе возникают автоколебания. Они могут появиться *в мягком или жестком режиме*. В мягком режиме рождаются автоколебания малой амплитуды; и амплитуда колебаний постепенно увеличивается при изменении параметра. В жестком режиме колебания возникают резко при некотором критическом значении параметра и уже имеют большую амплитуду. При математическом описании мягкому режиму соответствует *сверхкритическая бифуркация Андронова–Хопфа*. Жесткий режим появления может описываться несколькими бифуркациями. Среди них наиболее распространенными являются *подкритическая бифуркация Андронова–Хопфа* и две бифуркации, связанные со стремлением периода автоколебаний в бесконечность. К ним относятся *бифуркация образования петли сепаратрисы седла* и *бифуркация петли сепаратрисы негрубой точки седло-узла*. В экспериментальных исследованиях вблизи этих точек бифуркаций наблюдается резкое увеличение периода автоколебаний при плавном изменении параметра, амплитуда колебаний и форма цикла в фазовом пространстве системы при этом практически не изменяется.

2.3.2. Бифуркация рождения цикла Андронова–Хопфа

Теорему о рождении предельного цикла из сложного фокуса для автономной системы ОДУ второго порядка доказал советский математик Андронов в 1928 г. Впоследствии немецкий математик Хопф обобщил эту теорему на случай системы ОДУ n -го порядка ($n > 2$). Приведем ее для системы ОДУ на плоскости [15]:

Теорема. Пусть система с параметром α

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= f_1(y_1, y_2, \alpha), \\ \frac{dy_2}{dt} &= f_2(y_1, y_2, \alpha). \end{aligned} \tag{2.54}$$

имеет стационарное состояние в начале координат, точке $(0,0)$, при всех значениях действительного параметра α , и собственные значения $\lambda_1(\alpha)$ и $\lambda_2(\alpha)$ матрицы Якоби \mathbf{A} на стационаре при $\alpha = \alpha_0$ являются чисто мнимыми. Если для действительной части собственных значений выполняется условие

$\left. \frac{d(\operatorname{Re}[\lambda_{1,2}(\alpha)])}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} > 0$, и начало координат – асимптотически устойчивая

стационарная точка при $\alpha = \alpha_0$, то справедливы следующие утверждения:

- 1) $\alpha = \alpha_0$ – точка бифуркации для системы;
- 2) существует интервал значений параметра (α_1, α_0) , $\alpha_1 < \alpha_0$, такой, что при $\alpha \in (\alpha_1, \alpha_0)$ начало координат – устойчивый фокус;
- 3) существует интервал значений параметра (α_0, α_2) , $\alpha_2 > \alpha_0$, такой, что при $\alpha \in (\alpha_0, \alpha_2)$ начало координат – неустойчивый фокус, окруженный предельным циклом, размер которого растет с возрастанием α как $\sqrt{\alpha - \alpha_0}$.

Родившийся цикл описывает колебания, близкие к гармоническим.

Наиболее трудно проверяемым условием теоремы является установление асимптотической устойчивости состояния равновесия при бифуркационном значении параметра, в котором линеаризованная система имеет стационарную точку – центр, и теорема о линеаризации не работает. Поэтому обычно пользуются альтернативной формулировкой теоремы Андронова–Хопфа, в которой требование асимптотической устойчивости точки покоя при $\alpha = \alpha_0$ заменяется на вычисление некоторого индекса $l_1(\alpha_0)$, называемого *первой ляпуновской величиной*. Знак первой ляпуновской величины определяет устойчивость периодического режима, родившегося в результате бифуркации Андронова–Хопфа. Значительно проще этот индекс вычисляется для автономных систем, приведенных к так называемой *нормальной форме Пуанкаре*. Поэтому сначала приводят систему к нормальной форме с помощью замены переменных, а потом вычисляют $l_1(\alpha_0)$.

Алгоритм вычисления первой ляпуновской величины для системы ОДУ (2.1) второго порядка состоит из следующих этапов:

- 1) линеаризуем систему (2.1) в окрестности стационарного состояния:

$$a_{i,j} = \frac{\partial f_i}{\partial y_j}(\bar{y}(\alpha)), \quad i, j = 1, 2;$$

- 2) вычислим собственные значения матрицы Якоби \mathbf{A} , и найдем бифуркационное значение параметра $\alpha = \alpha_0$, при котором она имеет чисто мнимые собственные значения $\lambda_{1,2} = \pm i\omega_0, \omega_0 > 0$.

- 3) если матрица \mathbf{A} при $\alpha = \alpha_0$ имеет вид:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & \omega_0 \\ -\omega_0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.55)$$

то это означает, что система находится в нормальной форме Пуанкаре. В противном случае находят неособую матрицу \mathbf{M} ($\Delta_M \neq 0$), такую, что матрица $\mathbf{J} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{M}$ имеет вид (2.55);

4) систему (2.34) при $\alpha = \alpha_0$ с помощью замены переменных $y = Mx$, преобразуют к виду:

$$\frac{dx_1}{dt} = F_1(x_1, x_2, \alpha), \quad \frac{dx_2}{dt} = F_2(y_1, y_2, \alpha); \quad (2.56)$$

5) находят частные производные правой части системы (2.56) по своим аргументам вплоть до третьего порядка и вычисляют величину:

$$l_1 = \omega_0 (F^1_{111} + F^1_{122} + F^2_{112} + F^2_{222}) + \\ + (F^1_{11}F^2_{11} - F^1_{11}F^1_{12} + F^2_{11}F^2_{12} + F^2_{22}F^2_{12} - F^1_{22}F^1_{12} - F^1_{22}F^2_{22}), \quad (2.57)$$

где $F^i_{jk} = \frac{d^2 F_i}{dx_j dx_k}$, $F^i_{jkl} = \frac{d^3 F_i}{dx_j dx_k dx_l}$ – частные производные, вычисленные в стационарной точке при $\alpha = \alpha_0$.

Если величина $l_1 < 0$ имеет отрицательный знак, то при $\alpha > \alpha_0$ появляется устойчивый предельный цикл. Если величина $l_1 > 0$, то цикл рождается при $\alpha < \alpha_0$, и он будет неустойчивым; неустойчивый цикл окружает устойчивое положение равновесия и служит границей области притяжения этого равновесия. При $l_1 < 0$ бифуркацию рождения цикла называют сверхкритической, при $l_1 > 0$ ее называют подкритической.

Эта теорема обобщается и на случай автономной системы ОДУ n -го порядка ($n > 2$). В точке бифуркации при $\alpha = \alpha_0$ система имеет асимптотически устойчивое состояние равновесия типа фокуса, а матрица Якоби A содержит пару чисто мнимых собственных значений, а остальные – действительные отрицательные. Родившийся цикл имеет форму эллипса и лежит в плоскости, а радиус его также растет как корень квадратный из закритичности: $\sqrt{\alpha - \alpha_0}$, где α – текущее значение параметра, а α_0 – бифуркационное.

Нахождение предельного цикла с помощью бифуркации Андронова–Хопфа рассмотрим на примере известной модели «брюселлятора».

2.3.3. Модель брюселлятора

Лефевром и Николисом в 1971 г. была предложена простая модель колебательных процессов в химических системах. Она была названа *брюселлятором* в честь брюссельской научной школы. Последовательность химических превращений описывается кинетической схемой:



Считается, что обратными реакциями можно пренебречь. Необратимость автоматически поддерживает систему в неравновесном режиме. Третья стадия носит автокаталитический характер и обеспечивает кубическую нелинейность, необходимую для возникновения автоколебаний. Концентрации исходных

веществ A и B поддерживаются в реакторе постоянными, а продукты реакции D и E удаляются из реактора.

Уравнения химической кинетики для концентраций x , y промежуточных продуктов X и Y приводятся к системе автономных уравнений вида:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a - (b+1)x + x^2 y, \\ \frac{dy}{dt} = bx - x^2 y, \end{cases} \quad (2.58)$$

где a и b – некоторые положительные параметры.

Исследование системы (2.58) начнем с изучения стационарных состояний. Для нахождения стационарных решений запишем систему:

$$\begin{cases} a - (b+1)x + x^2 y = 0, \\ bx - x^2 y = 0, \end{cases}$$

которая дает единственное стационарное состояние с координатами $x^s = a$, $y^s = b/a$. Линеаризация системы в этой точке имеет матрицу:

$$\mathbf{A} = \left[\begin{array}{cc} 2xy - b - 1 & x^2 \\ b - 2xy & -x^2 \end{array} \right]_{(a, b/a)} = \begin{bmatrix} b-1 & a^2 \\ -b & -a^2 \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

Определитель этой матрицы равен $\Delta_A = a^2$, так что устойчивость стационарной точки определяется следом: $S_A = b - 1 - a^2$. Неподвижная точка устойчива при $a^2 + 1 > b$ и неустойчива при $a^2 + 1 < b$. Если $a^2 + 1 = b$, то след равен нулю, и линеаризованная система имеет два чисто мнимых собственных значения. Характеристическое уравнение для определения собственных значений имеет вид:

$$\lambda^2 - S_A \lambda + \Delta_A = 0.$$

Отсюда получаем:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}(b - 1 - a^2 \pm \sqrt{(b - 1 - a^2)^2 - 4a^2}). \quad (2.60)$$

Линия нуля дискриминанта уравнения (3.60) отделяет узлы от фокусов.

$$(b - 1 - a^2) = 4a^2, \Rightarrow b = (1 - a)^2 \text{ и } b = (1 + a)^2.$$

Отсюда получаем, что система имеет:

- 1) в области I при $0 < b < (a - 1)^2$ – устойчивый узел;
- 2) в области II при $(a - 1)^2 < b < a^2 + 1$ – устойчивый фокус;
- 3) в области III при $a^2 + 1 < b < (a + 1)^2$ – неустойчивый фокус;

4) в области IV при $(a+1)^2 < b$ – неустойчивый узел.

Диаграмма стационарных состояний модели брюселлятора (2.58) на плоскости параметров a , и b изображена на рис. 2.5. Зафиксируем параметр a , и будем менять параметр b . Это соответствует вертикальному разрезу на диаграмме. При $b_0 = a^2 + 1$ собственные значения пересекают мнимую ось, причем $\left. \frac{d \operatorname{Re} \lambda}{db} \right|_{b=b_0} = 0,5 > 0$. Проверим, не соответствует ли точка $b = b_0$

бифуркации Андронова–Хопфа. Чтобы применить теорему Хопфа, сначала сместим состояние равновесия в начало координат, введя замену переменных: $x_1 = x - a$, $y_1 = y - b/a$. В новых переменных рассматриваемая система примет вид:

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = (b-1)x_1 + a^2 y_1 + 2ax_1 y_1 + b/ax_1^2 + x_1^2 y_1, \\ \dot{y}_1 = -bx_1 - a^2 y_1 - 2ax_1 y_1 - b/ax_1^2 - x_1^2 y_1. \end{cases} \quad (2.61)$$

Проверим асимптотическую устойчивость стационарного состояния в точке бифуркации при $b_0 = a^2 + 1$. Матрица линеаризации системы (2.61) в этом случае имеет вид, не соответствующий канонической форме (2.55):

$$A = \begin{pmatrix} a^2 & a^2 \\ -a^2 - 1 & -a^2 \end{pmatrix}.$$

Для приведения системы (2.61) к каноническому виду сделаем замену переменных:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 \\ -a^2 & a \end{pmatrix}.$$

Действительно, для системы в переменных x_2 , y_2 матрица линеаризации \mathbf{J} удовлетворяет равенству:

$$\mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} a^2 & a^2 \\ -a^2 - 1 & -a^2 \end{pmatrix} \mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & a \\ -a & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{J},$$

а приведенная система имеет вид:

$$\begin{cases} \dot{x}_2 = ay_2 + (1-a^2)ax_2 + 2a^2x_2y_2 - a^4x_2^3 + a^3x_2^2y_2, \\ \dot{y}_2 = -ax_2. \end{cases}$$

Теперь можно вычислить ляпуновский показатель по формуле (2.57). Так как только F_{111}^1 и $F_{11}^1 F_{12}^1$ не равны нулю, то

$$l_1 = -2a^5 - 4a^3 < 0.$$

Отсюда следует, что, когда параметр b возрастает и проходит через критическое значение $b_0 = a^2 + 1$, в системе (2.58) возникает устойчивый предельный цикл, окружающий стационарную точку $x^s = a$, $y^s = b/a$.

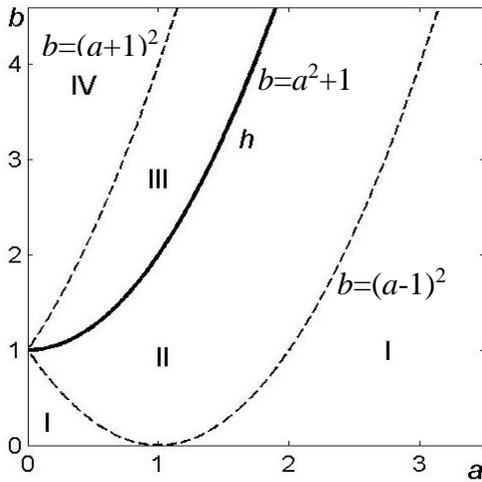


Рис. 2.5. Параметрический портрет модели бруселлятора: в обл. I и II – единственное устойчивое стационарное состояние; в обл. III и IV – единственное неустойчивое стационарное состояние, которое окружает устойчивый предельный цикл; h – линия бифуркации Андронова–Хопфа

Таким образом, на рис. 2.5 кривая $b = a^2 + 1$ является линией бифуркации Андронова–Хопфа h .

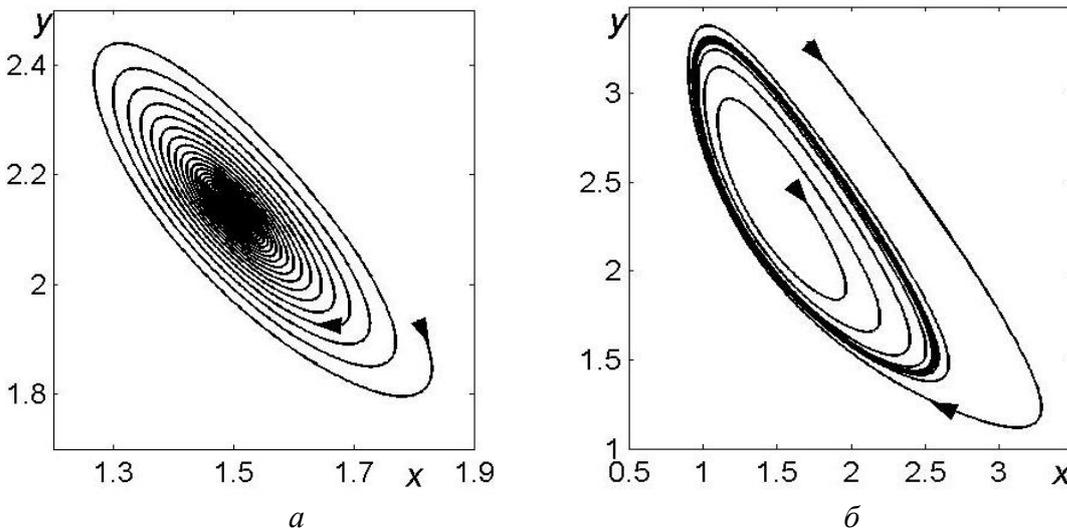


Рис. 2.6. Фазовый портрет системы до и после прохождения параметром бифуркации Андронова–Хопфа:
 a – устойчивый фокус $a=1,5$, $b=3,2$; b – устойчивый предельный цикл, окружающий неустойчивый фокус $a=1,5$, $b=3,4$

На рис. 2.6 изображены фазовые портреты системы бруселлятора (2.58) до и после прохождения параметром бифуркации рождения цикла. На рис. 2.6, b жирной линией отмечен предельный цикл, а тонкими линиями – траектории, которые на него «наматываются» изнутри и снаружи.

2.3.4. Построение линии нейтральности

Вычисление ляпуновского показателя в точке бифуркации Андронова–Хопфа представляется в общем случае трудоемкой задачей. Однако зачастую вычислять его нет необходимости. Поскольку бифуркация рождения

цикла – это локальная бифуркация, то фазовый портрет системы изменяется только в окрестности стационарного состояния. Если стационарное состояние в системе является единственным и теряет устойчивость при переходе собственных значений в точке бифуркации через мнимую ось, то это в большинстве случаев означает появление устойчивого предельного цикла в окрестности стационарной точки. Такая ситуация имеет место и в рассмотренной выше модели брюсселятора.

Таким образом, для поиска областей автоколебаний необходимо строить линию нейтральности, на которой система имеет два чисто мнимых характеристических числа, а остальные имеют отрицательную действительную часть, и линию кратности – границу области множественности. Взаимное расположение этих линий на плоскости двух параметров позволяет найти области единственности и неустойчивости стационара, и тем самым определить возможную область автоколебаний.

Система ОДУ при $n=2$. Для системы второго порядка линия нейтральности, на которой система имеет $\lambda_{1,2} = \pm iw$, задается уравнением:

$$S_A = a_{11} + a_{22} = 0, \quad \Delta_A > 0 \quad (2.62)$$

Для построения линии нейтральности на плоскости двух параметров надо решить систему:

$$\begin{aligned} f_1(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2) &= 0, \\ f_2(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2) &= 0, \\ S_A(y_1, y_2, \alpha_1, \alpha_2) &= 0. \end{aligned} \quad (2.63)$$

В общем случае эта задача решается с помощью вычислительных алгоритмов продолжения по параметру. Однако в некоторых простых случаях она может быть решена аналитически. Методика построения линии нейтральности на плоскости двух параметров по аналитическим формулам полностью аналогична методике построения линии кратности. Сначала из уравнений стационарности исключаем одну из переменных

$$y_1 = \phi(y_2, \alpha_1, \alpha_2), \quad f(y_2, \phi(y_2, \alpha_1, \alpha_2), \alpha_1, \alpha_2) = 0$$

и находим явное выражение одного из параметров через координаты точки и другой параметр:

$$\alpha_1 = \phi_1(y_2, \alpha_2).$$

Из условия нейтральности (2.62) также выразим один из параметров через координаты точки и другой параметр, получим:

$$\alpha_1 = \phi_2(y_2, \alpha_2), \quad (2.64)$$

И, приравняв $\phi_1(y_2, \alpha_2) = \phi_2(y_2, \alpha_2)$, найдем зависимость параметра α_2 от переменной y_2 :

$$\alpha_2 = \varphi(y_2). \quad (2.65)$$

Теперь для каждого значения фазовой переменной y_2 по формуле (2.65) найдем значение параметра α_2 , по формуле (2.64) – значение α_1 . Отмечая найденные точки на плоскости (α_1, α_2) , построим линию нейтральности, которая является границей устойчивости стационарного состояния типа фокуса и возможной границей области автоколебаний.

Система ОДУ при $n=3$. Рассмотрим теперь систему ОДУ третьего порядка. Характеристический многочлен для нахождения собственных значений матрицы Якоби A на стационаре имеет вид:

$$\lambda^3 + p\lambda^2 + q\lambda + r = 0, \quad (2.66)$$

$$p = -S_A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33});$$

$$q = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix};$$

$$r = -\Delta_A;$$

Линия нейтральности, на которой $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$, задается уравнением:

$$R = pq - r = 0. \quad (2.67)$$

При выполнении условий

$$p > 0, \quad q > 0, \quad r > 0,$$

уравнение (2.67) описывает необходимые условия бифуркации рождения цикла: $\lambda_{1,2} = \pm iw$, $\lambda_3 < 0$.

Линия нейтральности и линия кратности на плоскости двух параметров для системы ОДУ 3-го порядка описываются соответственно следующими системами уравнений:

$$\begin{cases} f_1(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ f_2(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ f_3(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ R(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} f_1(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ f_2(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ f_3(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \\ \Delta_A(y_1, y_2, y_3, \alpha_1, \alpha_2) = 0. \end{cases} \quad (2.68)$$

В общем случае с помощью вычислительных алгоритмов продолжения по параметру можно построить эти линии. Для некоторых простых моделей эти линии удастся построить по аналитическим формулам. В этом случае из систем (2.68) возможно последовательно исключить две переменные и один параметр и получить зависимость одного из параметров от одной из переменных, например:

$$\alpha_1 = \phi_1(y_1). \quad (2.69)$$

Используя формулы, полученные при исключении, и проходя их в обратном порядке, можно найти зависимость второго параметра от остальных переменных:

$$\alpha_2 = \phi_2(y_1, \alpha_1, y_2(y_1, \alpha_1), y_3(y_1, \alpha_1)). \quad (2.70)$$

Далее для всех допустимых значений переменной y_1 сначала по формуле (2.69) вычисляем параметр α_1 , а затем по формуле (2.70) – параметр α_2 , и на плоскости (α_1, α_2) строим бифуркационную линию. Анализ расположения этих линий помогает найти области автоколебаний. (Будет показано ниже на конкретных примерах.)

2.3.5. Релаксационные автоколебания

Как правило, в химических системах встречаются релаксационные колебания, поскольку скорости элементарных актов, составляющих химическую реакцию, сильно различаются. Здесь существенную роль играют диссипативные силы; в колебательной системе имеется один накопитель энергии, то запаасающий ее, то рассеивающий. Период релаксационных колебаний может быть разделен на этапы, резко отличающиеся скоростью изменения состояния системы. Граница между релаксационными и гармоническими автоколебаниями размытая; гармонические колебания становятся все более и более релаксационными по мере удаления от точки бифуркации рождения цикла.

Рассмотрим часто встречающийся механизм возникновения релаксационных колебаний и методы поиска релаксационных колебаний на примере системы ОДУ второго порядка. Как правило, релаксационные колебания имеют место в системах с малым параметром. Пусть одна из скоростей элементарных реакций в кинетической схеме намного превосходит остальные. Разделив уравнения математической модели на эту скорость, систему можно привести к виду [10]:

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} = f(x, y), \quad \frac{dx}{dt} = g(x, y), \quad (2.71)$$

где $0 < \varepsilon \ll 1$ – малый параметр.

Наряду с системой ОДУ (2.71) рассмотрим систему дифференциально-алгебраических уравнений, которая получается из (2.71) при $\varepsilon=0$:

$$f(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0, \quad \frac{d\tilde{x}}{dt} = g(\tilde{x}, \tilde{y}). \quad (2.72)$$

Система с малым параметром (2.72) по отношению к системе (2.71) является *сингулярно-возмущенной*, а система (2.72) по отношению к системе (2.71) называется *вырожденной*. Эти системы имеют разные фазовые пространства. Действительно, для однозначного определения состояния системы (2.71) нужно задать два дополнительных условия ($y(0) = y^0$, $x(0) = x^0$), а для системы (2.72) – только одно ($\tilde{x}(0) = \tilde{x}^0$).

Поведение решений сингулярно-возмущенной системы описывается *теоремой Тихонова*, в которой утверждается, что при определенных условиях решения системы (2.71) стремятся к решениям вырожденной системы (2.72) и существенно отличаются от них только на малом промежутке времени порядка ε . Этот участок называется *пограничным слоем*.

Допустим, что нам удалось найти решение алгебраического уравнения из системы (2.72):

$$f(\tilde{x}, \tilde{y}) = 0, \Rightarrow \tilde{y} = \varphi(\tilde{x}). \quad (2.73)$$

Подставляя его во второе уравнение системы (2.72), получаем:

$$\frac{d\tilde{x}}{dt} = g(\tilde{x}, \tilde{y}(\tilde{x})) = G(\tilde{x}), \quad \tilde{x}(0) = \tilde{x}^0,$$

и находим решение этой вырожденной системы: $\tilde{x}(t), \tilde{y}(t) = \varphi(\tilde{x}(t))$.

Теперь рассмотрим так называемую *присоединенную систему*:

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} = f(x, y), \quad y(0) = y^0, \quad (2.74)$$

в которой правая часть зависит от параметра x . Физически эта система описывает изменение «быстрой» переменной y на временах порядка ε , «медленная» переменная x при этом практически не успевает измениться. Если стационарное решение (2.73) системы (2.74) асимптотически устойчиво, то при выполнении условий существования и единственности соответствующих дифференциальных уравнений решение исходной сингулярно-возмущенной системы (2.71) стремится к решению вырожденной системы:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} x(t, \varepsilon) &= \tilde{x}(t), \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} y(t, \varepsilon) &= \tilde{y}(t) = \varphi(\tilde{x}(t)). \end{aligned}$$

В этом заключается теорема Тихонова. Эта теорема обобщается и на случай большего числа уравнений, тогда x и y являются векторами некоторой размерности n и m .

Посмотрим, что она дает в случае автоколебаний. Рассмотрим простую модельную систему второго порядка с малым параметром ε при производной:

$$\varepsilon \frac{dy}{dt} = y - y^3 - x, \quad \frac{dx}{dt} = y - \alpha, \quad (2.75)$$

где α – параметр. Исследуем фазовую плоскость системы (2.75). Сначала нарисуем главные изоклины системы. Изоклина горизонтальных наклонов, где $dy/dt = f_1(x, y) = 0$, имеет характерный S - или S -образный вид, а изоклина вертикальных наклонов, где $dx/dt = f_2(x, y) = 0$, представляет собой прямую $y = \alpha$ (рис. 2.7). Функция $f_1(x, y) < 0$ для всех точек плоскости, которые лежат выше изоклины, и соответственно, $f_1(x, y) > 0$ для точек плоскости, лежащих ниже изоклины. Таким образом, верхняя и нижняя ветви S -образной изоклины

являются притягивающими, а ветвь, лежащая между ними, – отталкивающей. Притягивающие ветви кривой $x = y - y^3$ находятся в интервалах $x \in (-\infty, -1/\sqrt{3})$, $x \in (1/\sqrt{3}, \infty)$, а отталкивающая ветвь заключена в интервале $x \in (-1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3})$. Изоклины пересекаются в единственной стационарной точке $E = (\tilde{x}, \alpha)$, где $\tilde{x} = \alpha - \alpha^3$. Величина α выбирается так, чтобы изоклина $f_2(x, y) = 0$ пересекла S -образную изоклину в ее неустойчивой части, лежащей между точками поворота B и D . Откуда получаем, что $-1/\sqrt{3} < \alpha < 1/\sqrt{3}$.

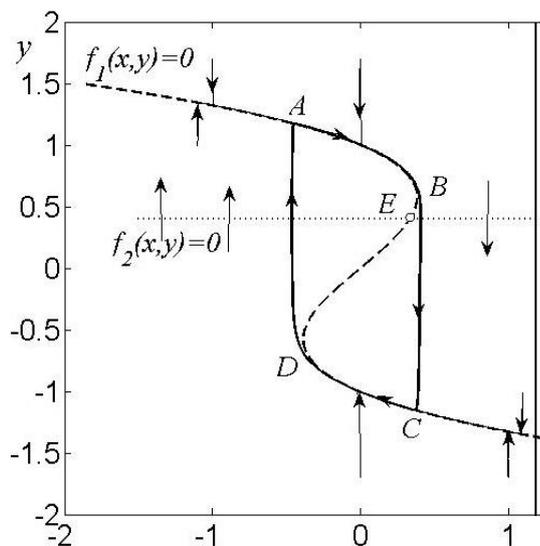


Рис. 2.7. Фазовая плоскость системы (2.75); $ABCD$ – предельный цикл

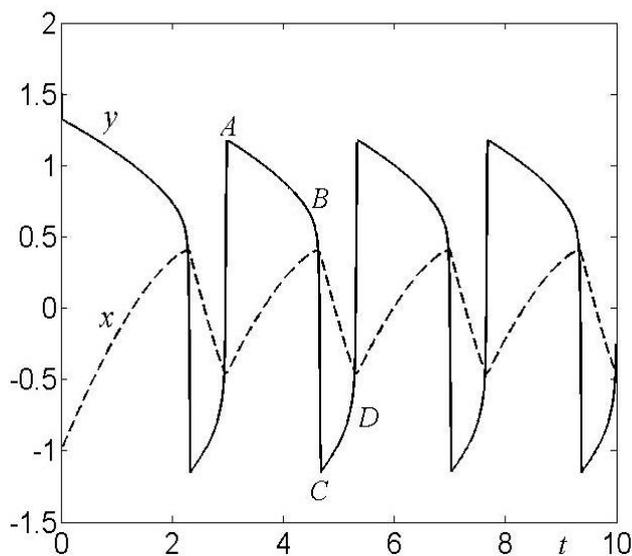


Рис. 2.8. Вид релаксационных колебаний при $\varepsilon=0,01$, $\alpha=0,4$

Рассмотрим систему (2.75). Переменная y – это быстрая переменная, характерное время ее изменения имеет порядок ε , а x – медленная переменная. Если на фазовой плоскости взять точку, находящуюся далеко от изоклины $f_1(y, x) = 0$ (например, выше нее), то, как видно из первого уравнения системы, скорость изменения y будет очень велика, и изображающая точка будет сначала быстро приближаться к притягивающей ветви изоклины, а затем будет медленно двигаться вдоль этой ветви, приближаясь к точке поворота B (рис. 2.7). Если изображающая точка лежит вблизи отталкивающей части изоклины, то она будет быстро удаляться от нее, приближаясь к притягивающей ветви. Таким образом, быстрое движение происходит почти параллельно направлению оси y , а медленное движение происходит в близкой окрестности кривой $x = y - y^3$ и описывается вырожденной системой. Достаточные условия, при которых решение возмущенной системы стремится к решению вырожденной системы при $\varepsilon \rightarrow 0$, дает теорема А.Н. Тихонова.

Линеаризация системы (2.75) в точке E имеет вид:

$$\begin{bmatrix} dy/dt \\ dx/dt \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - 3\alpha^2 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y \\ x \end{bmatrix}.$$

Определитель и след матрицы линеаризации \mathbf{A} соответственно равны: $\Delta_A = 1$, $S_A = 1 - 3\alpha^2$, откуда следует, что если $|\alpha| > 1/\sqrt{3}$, то точка E – асимптотически устойчива ($\Delta_A > 0$, $S_A < 0$), а если $|\alpha| < 1/\sqrt{3}$, то неустойчива ($S_A > 0$). В выбранном случае стационарная точка является неустойчивой, и, следовательно, движения изображающей точки по траекториям в системе происходит, как показано на рис. 2.7. В начале изображающая точка быстро приближается к той или иной устойчивой ветви изоклины в зависимости от начальных данных и далее следует вдоль нее вплоть до точки поворота, где изображающая точка срывается на другую устойчивую ветвь, и опять движется вдоль нее вплоть до точки поворота, где опять происходит срыв. Таким образом, в системе возникает устойчивый предельный цикл, состоящий из медленных и быстрых движений, то есть имеющий релаксационный характер. Период цикла определяется временем медленных движений вдоль устойчивых ветвей S -образной изоклины. На рис. 2.8 показан вид релаксационных автоколебаний системы (2.75) при $\varepsilon = 0,01$ ($\alpha = 0,4$). Буквами обозначены фазы колебаний переменной y , при которых происходит переход от быстрых движений к медленным. Эти точки соответствуют точкам на предельном цикле на фазовой плоскости (рис. 2.7).

Таким образом, в системе, в которой может существовать три стационарных состояния, и одна из изоклин имеет S -образный характер, возможно возникновение автоколебаний. Для этого необходимо чтобы второе уравнение имело бы изоклину, пересекающую первую изоклину в неустойчивой части.

2.3.6. Модель химической реакции Филда–Кереша–Нойеса

В качестве примера рассмотрим модель химической реакции Филда–Кереша–Нойеса (упрощенная модель реакции Белоусова–Жаботинского) [5]. В основе модели лежит система двух уравнений с малым параметром ε , описывающая изменение со временем концентраций $y(t)$ и $x(t)$:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{dy}{dt} &= y(1-y) - \frac{x(y-a)}{(y+a)}, \\ \frac{dx}{dt} &= by - x, \end{aligned} \tag{2.76}$$

где $0 < a < 1$, $0 < b$, $\varepsilon \ll 1$ – параметры. При этом значении a изоклина первого уравнения имеет S -образный характер, причем две полубесконечные ветви ее являются притягивающими, а средняя ветвь, лежащая между точками поворота, – отталкивающей. Изоклина второго уравнения представляет собой прямую. При определенном наклоне прямой изоклины пересекаются в неустойчивой части изоклины первого уравнения, как показано на рис. 2.9, и, следовательно, в этом случае система имеет единственную неустойчивую стационарную точку, вокруг которой возникает предельный цикл релаксационного характера.

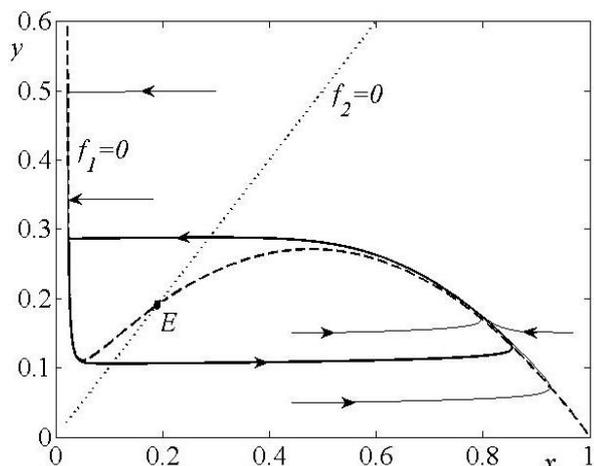


Рис. 2.9. Фазовая плоскость системы (2.76). Жирной линией показан предельный цикл. E – неустойчивый стационар

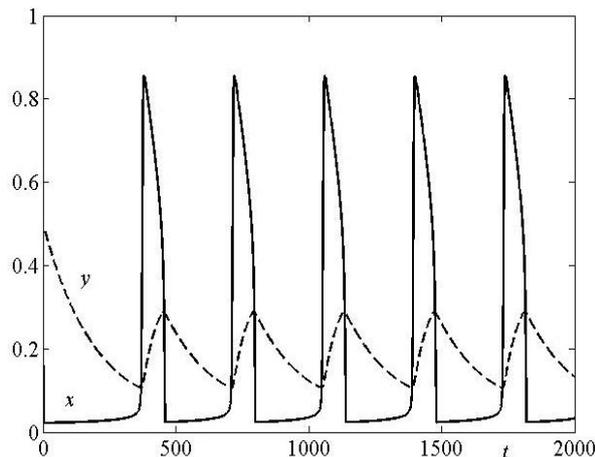


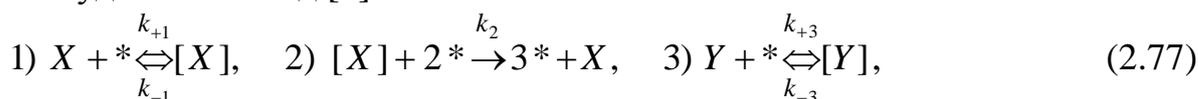
Рис. 2.10. Вид релаксационных колебаний при $\varepsilon=0,01$; $a=0,02$; $b=1$

На рис. 2.9 представлена фазовая плоскость реакционной системы Филда–Кереша–Нойеса, а на рис. 2.10 показан вид соответствующих релаксационных колебаний.

2.3.7. Простейший автокаталитический осциллятор с буферной стадией

Обратимся к модели реакции (2.40), описывающей автокаталитический триггер. В основе этой модели лежит одно нелинейное дифференциальное уравнение с кубической нелинейностью. Усложним механизм реакции (2.39), добавив еще одно вещество и одну стадию.

Кинетическая схема рассматриваемой гетерогенно-каталитической системы будет иметь вид [2]:



где $*$ – свободный адсорбционный центр на поверхности; $[X]$ и $[Y]$ – адсорбированные частицы веществ X и Y . По сравнению со схемой (2.39) здесь добавлена еще одна стадия 3, которая является буферной, поскольку вещество Y в других стадиях не участвует. Однако вещество Y занимает адсорбционные центры на поверхности и тем самым препятствует адсорбции вещества X и его десорбции по второму механизму (стадия 2). Таким образом, имеет место конкуренция между веществами X и Y за свободные центры на поверхности, которая и приводит к колебаниям поверхностных концентраций.

Схеме (2.77) отвечает математическая модель, описывающая изменение концентраций адсорбированных веществ $[X]$ и $[Y]$, x и y :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 z^2 x, \\ \frac{dy}{dt} &= k_3 z - k_{-3} y. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Здесь $k_1 = k_{+1}P_X$, $k_3 = k_{+3}P_Y$; $z = 1 - x - y$ – концентрация свободных мест.

Справедливы ограничения: $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x + y \leq 1$.

Система (2.78) в зависимости от значений параметров может иметь от одного до трех стационаров и демонстрировать автоколебания. Построим параметрический портрет системы. Проведем линии кратности и нейтральности на плоскости любых двух параметров, например, (k_1, k_{-1}) .

Стационарные состояния находятся из уравнений:

$$\begin{aligned} k_1(1-x-y) - k_{-1}x - k_2x(1-x-y)^2 &= 0, \\ k_3(1-x-y) - k_{-3}y &= 0. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Из второго уравнения (2.79) выразим y через x и подставим в первое уравнение, из которого получим зависимость параметра k_1 от других параметров и переменной x :

$$y(x) = (1-x) \frac{k_3}{k_3 + k_{-3}}, \quad k_1 = \frac{k_{-1}x + k_2x(1-x-y)^2}{(1-x-y)}. \quad (2.80)$$

Выпишем элементы матрицы Якоби \mathbf{A} , ее след S_A и определитель ΔA :

$$\begin{aligned} a_{11} &= -k_1 - k_{-1} - k_2(1-x-y)^2 + 2k_2x(1-x-y); \\ a_{12} &= -k_1 + 2k_2x(1-x-y); \\ a_{21} &= -k_3; \quad a_{22} = -k_3 - k_{-3}. \end{aligned} \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} \Delta A = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} &= k_{-3}(k_1 + k_{-1} + k_2(1-x-y)^2 - 2k_2x(1-x-y)) + \\ &+ k_3(k_{-1} + k_2(1-x-y)^2), \end{aligned}$$

$$S_A = -k_1 - k_{-1} - k_2(1-x-y)^2 + 2k_2x(1-x-y) - k_{-3} - k_3.$$

Подставим функцию $y(x)$ (2.81) в уравнения, определяющие линию нейтральности ($S_A = 0$) и линию кратности ($\Delta A = 0$), и тоже выразим параметр k_1 через другие параметры и переменную x , и приравняем поочередно к функции $k_1(k_{-1}, x)$ на стационаре (2.80). Из полученных равенств найдем зависимости $k_{-1}(x)$ на линиях кратности и нейтральности:

$$S_A = 0 \Rightarrow \tilde{k}_{-1} = \frac{(1-x-y(x))[k_2(1-x-y(x))(2x+y(x)-1) - k_3 - k_{-3}]}{(1-y(x))}, \quad (2.82)$$

$$\Delta A = 0 \Rightarrow \tilde{k}_{-1} = \frac{k_2(1-x-y(x))^2[x\alpha - (1-x-y(x))]}{[\alpha x + (1-x-y(x))]}, \quad (2.83)$$

где $\alpha = k_{-3}/(k_{-3} + k_3)$.

Теперь, изменяя переменную x в диапазоне от 0 до 1 с некоторым шагом, найдем соответствующие значения $y(x)$ из (2.80), и вычислим по формулам (2.82) и (2.83) значения параметра $k_{-1}(x)$ на линиях кратности и нейтральности.

Затем, используя формулу (2.80) найдем значения параметра $k_1(k_{-1}, x)$. Отмечая на плоскости (k_1, k_{-1}) найденные точки, построим линии кратности и нейтральности и проанализируем их взаимное расположение.

Параметрический портрет системы (2.78) представлен на рис. 2.11. Автоколебания система имеет в области III (внутри «петли»), где существует единственное неустойчивое стационарное состояние. Область колебаний ограничена линией сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа h . Область множественности стационарных состояний расположена ниже области автоколебаний. В области II существует три стационарных состояния, два из которых устойчивы, в области II⁺ также существует три состояния, одно из них устойчиво. Границами области множественности являются линии седло-узловой бифуркации sn_1, sn_2 , которые сливаются в точке C – точке бифуркации ко-размерности 2 «трехкратное равновесие». Линия sn_2 на диаграмме 2.11 практически сливается с линией нейтральности h . Пересечение этих линий происходит в точке TB – точке бифуркации ко-размерности 2 Такенса–Богданова, где матрица Якоби A имеет два нулевых собственных значения, и где заканчивается линия нейтральности.

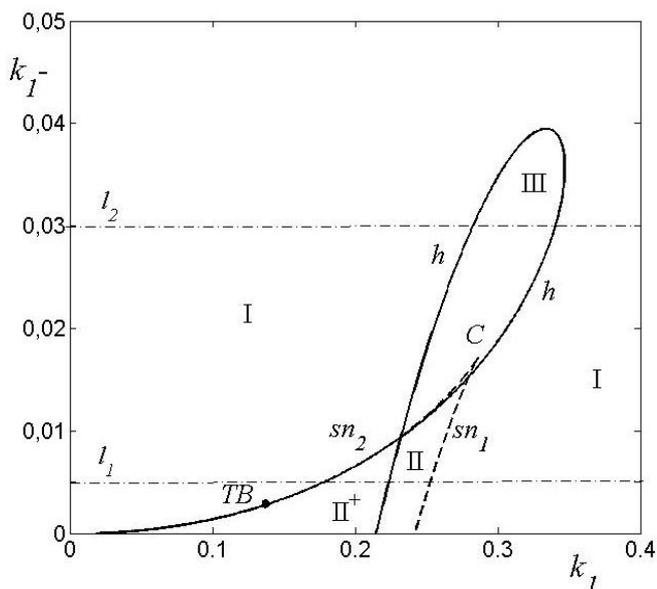


Рис. 2.11. Параметрический портрет системы (2.34) ($\kappa_2=2$; $\kappa_3=0,003$; $\kappa_3=0,0032$):

sn_1, sn_2 – линии седло-узловой бифуркации, C – точка бифуркации ко-размерности 2 трехкратное равновесие; TB – точка бифуркации ко-размерности 2 Такенса–Богданова

На рис. 2.12 приведены результаты однопараметрического исследования при изменении параметра k_1 для двух значений параметра k_{-1} , соответствующих разрезам по прямым l_1 и l_2 на диаграмме. Одна из этих прямых (l_1) пересекает область множественности, другая (l_2) – область автоколебаний. В первом случае мы видим существование области множественности стационарных состояний. Она находится между двумя точками седло-узловой бифуркации sn_1, sn_2 . Вычисляя по формулам (2.81) след и определитель матрицы Якоби на стационаре, определим устойчивость каждого стационарного состояния. В точках бифуркации, обозначенных через h (рис. 2.12, а), пара комплексно-сопряженных собственных чисел проходит через мнимую ось. Однако, в данном случае эти бифуркации не являются

сверхкритическими бифуркациями Андронова–Хопфа, и не приводят к возникновению устойчивых автоколебаний.

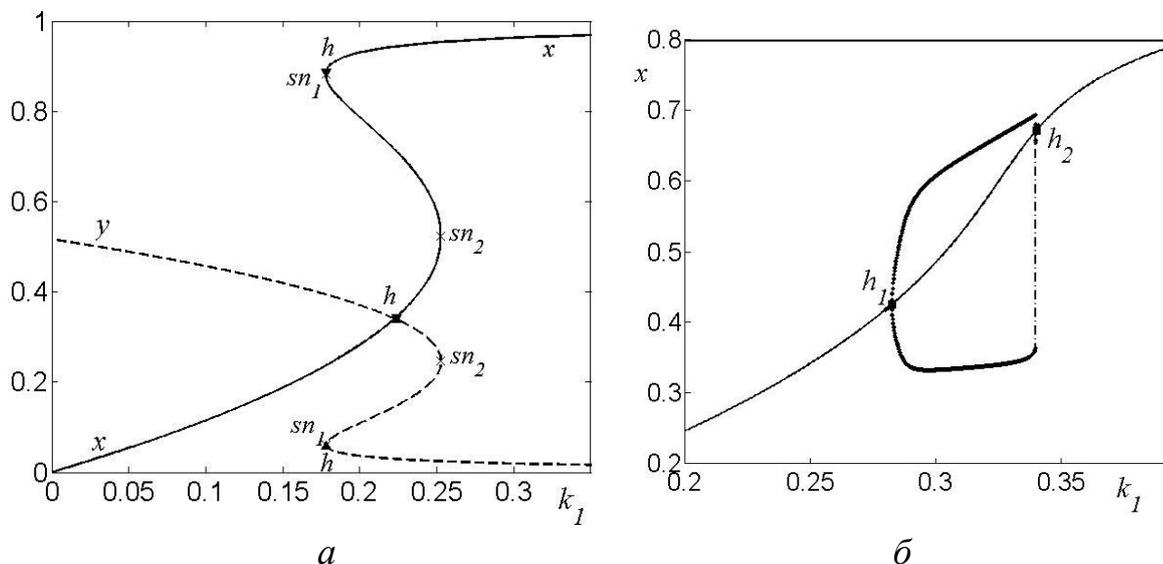


Рис. 2.12. Зависимость стационарных состояний от параметра k_1 ($\kappa_2=2$; $\kappa_3=0,003$; $\kappa_3=0,0032$):
 a – вдоль l_1 , $\kappa_{-1}=0,005$; b – вдоль l_2 , $\kappa_{-1}=0,03$

На рис. 2.12, b показана зависимость стационара x от параметра k_1 , отмечены минимумы и максимумы переменной x в автоколебаниях. Точки h_1 и h_2 соответствуют точкам мягкой сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа, однако, из-за наличия в системе малого параметра и особого расположения изоклин, амплитуда родившихся колебаний растет очень резко с изменением параметра, особенно вблизи правой точки бифуркации h_2 . Такую бифуркацию называют иногда *взрывной*.

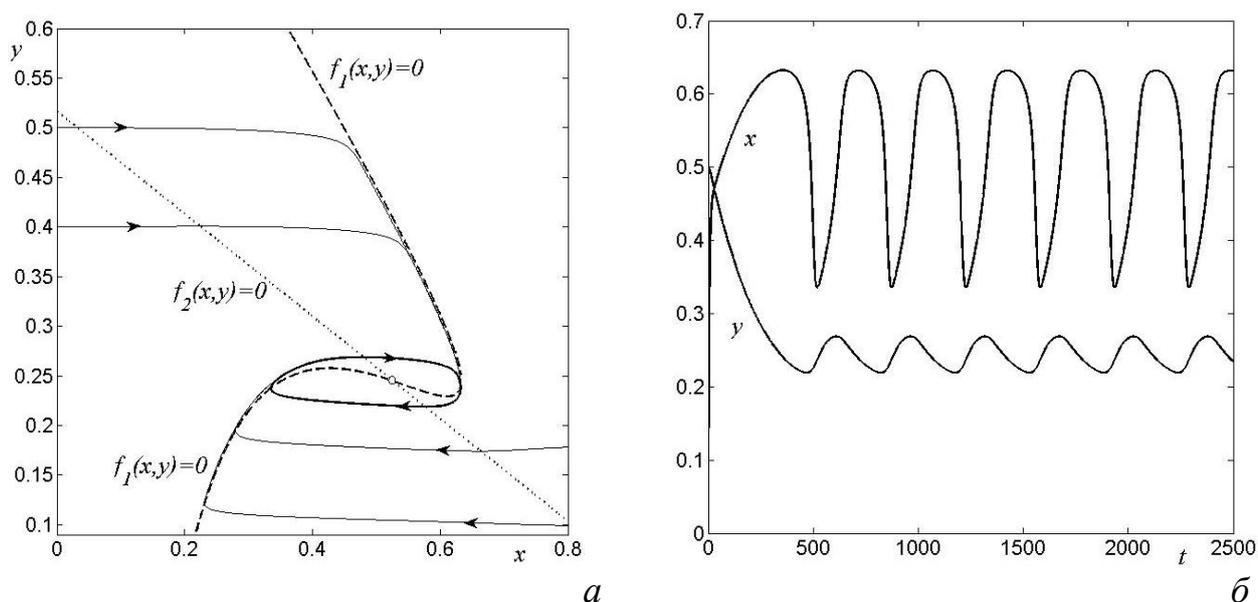


Рис. 2.13. Динамика системы (2.78) при $\kappa_2=2$; $\kappa_3=0,003$; $\kappa_3=0,0032$; $\kappa_{-1}=0,03$; $\kappa_{-1}=0,3$:
 a – фазовый портрет системы в области автоколебаний; b – релаксационные колебания

На рис. 2.13, a показан фазовый портрет рассматриваемой системы в области автоколебаний. Пунктирными линиями проведены изоклины, тонкими

линиями отмечены некоторые траектории, предельный цикл показан жирной линией. Мы видим, что одна из изоклин имеет S -образный характер, а вторая изоклина пересекает первую в неустойчивой части. Форма цикла характерна для систем с малым параметром. Вид релаксационных колебаний представлен на рис. 2.13, б.

Рассмотренная модель простейшего автокаталитического осциллятора с буферной стадией (2.77), в которой наблюдаются автоколебания, отвечает закону действующих масс (поверхностей). Однако она является малореалистичной. Нереалистичной является главная стадия 2 механизма, задающая необходимую нелинейность для возникновения автоколебаний. В более реальных моделях химических реакций, демонстрирующих автоколебания, как было сказано выше, необходимо учитывать дополнительные взаимодействия, не вытекающие из закона действующих масс. Ниже будут рассмотрены несколько моделей гетерогенно-каталитических реакций, в которых колебания возникают благодаря различным механизмам отрицательной обратной связи.

2.4. Параметрические портреты автоколебательных гетерогенных каталитических реакций

2.4.1. Модель идеального адсорбционного слоя

Сначала рассмотрим *модель идеального адсорбционного слоя*. Эта модель основывается на следующих предположениях:

- а) поверхность катализатора является энергетически однородной;
- б) свойства поверхности катализатора не изменяются в ходе реакции;
- в) отсутствуют взаимодействия между адсорбированными частицами в слое адсорбата;
- г) скорость поверхностной диффузии адсорбированных веществ намного превосходит скорости элементарных реакций в кинетической схеме, так что в каждый момент времени адсорбционный слой является хорошо перемешанным и может характеризоваться средними заполнениями, или поверхностными концентрациями частиц, участвующих в реакции.

Модель идеального адсорбционного слоя представляет собой наиболее простую и распространенную модель гетерогенных каталитических процессов. Однако сравнение результатов математического моделирования на основе моделей идеального адсорбционного слоя с экспериментальными данными показало, что они имеют узкую область применимости и ограничиваются малыми значениями плотностей заполнения поверхности (малыми концентрациями). Реальные гетерогенные каталитические реакции происходят при средних значениях заполнения поверхности адсорбированными частицами. При этом существенную роль играют взаимодействия между адсорбированными частицами в слое адсорбата, то есть не выполняется первый постулат в модели идеального адсорбционного слоя. Зачастую не выполняются

и другие постулаты идеальной модели. Реальные поверхности не являются энергетически однородными. Кроме того, поверхности катализаторов могут перестраиваться в ходе реакции и изменять свои свойства. Реальные модели гетерогенных каталитических реакций должны учитывать латеральные взаимодействия в слое адсорбата, возможность окисления поверхности и (или) ее перестройку, ограниченную подвижность частиц (скорость диффузии) в адсорбционном слое и другие физико-химические факторы. Все эти факторы определяют обратные связи в химической системе, вносят дополнительные нелинейности в математическую модель и являются основными причинами появления автоколебаний.

Рассмотрим несколько наиболее известных неидеальных математических моделей автоколебательных гетерогенных каталитических реакций, которые можно назвать *базовыми*.

2.4.2. Изотермические автоколебания, вызванные зависимостью скорости реакции от концентрации адсорбированных веществ

Рассмотрим реакцию окисления СО на металлах платиновой группы. В зависимости от типа катализатора и условий проведения эксперимента она демонстрирует различные виды автоколебаний, вызванные разными причинами.

В основе этой реакции лежит кинетическая схема Лэнгмюра–Хиншельвуда, состоящая из трех стадий (2.45). Как было показано выше, математическая модель идеального адсорбционного слоя (2.46), соответствующая этой схеме, может иметь от одного до трех стационарных состояний. Однако, как следует из критерия Бендиксона, идеальная модель ни при каких допустимых значениях параметров не имеет периодических решений на симплексе, поскольку след матрицы Якоби ΛS_A (2.52) на стационаре всегда отрицательный.

Рассмотрим простейшую неидеальную модель, учитывающую изменение константы скорости реакции от степени покрытия поверхности реагирующими веществами [7]. Пусть $k_3 = k_3^0 \varphi(x, y)$, где k_3^0 – коэффициент скорости реакции в идеальной модели ($k_3^0 = const$ при $T = const$), а функция $\varphi(x, y)$ описывает дополнительные взаимодействия. Тогда модель будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 z - k_{-1} x - k_3^0 \varphi(x, y) \cdot xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 z^2 - k_{-2} y^2 - k_3^0 \varphi(x, y) \cdot xy. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Модель (2.84) определена на фазовом множестве S_i , которое является треугольником

$$S_i: \{0 \leq x, 0 \leq y, x + y \leq 1\}. \quad (2.85)$$

Исследуем два вида обратной связи:

$$1) \quad \varphi_1(x) = (1-x)^\alpha; \quad (2.86)$$

$$2) \quad \varphi_2(y) = (1-y)^\alpha. \quad (2.87)$$

При $\alpha = 0$ мы получаем идеальную модель (2.46), которая не имеет автоколебаний. Выпишем элементы матрицы линеаризации \mathbf{A} системы (2.84), а также ее след и определитель:

$$a_{11} = -k_1 - k_{-1} - k_3^0 y \varphi - k_3^0 y x \varphi'_x;$$

$$a_{12} = -k_1 - k_3^0 x - k_3^0 x y \varphi'_y;$$

$$a_{21} = -2k_2(1-x-y) - k_3^0 y \varphi - k_3^0 x y \varphi'_x;$$

$$a_{22} = -2k_2(1-x-y) - 2k_2 y - k_3^0 x \varphi - k_3^0 x y \varphi'_y;$$

$$S_A = -(k_1 + k_{-1} + k_3^0 \varphi(x, y) y + k_3^0 \varphi'_x(x, y) x y + \\ + 2k_2(1-x-y) + 2k_{-2} y + k_3^0 \varphi(x, y) x + k_3^0 \varphi'_y(x, y) x y)$$

$$\Delta \mathbf{A} = a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}$$

Мы видим, что след S_A матрицы \mathbf{A} неидеальной модели может стать положительным за счет вклада функции φ'_x или φ'_y . Если при этом и определитель будет положительным, то в системе могут возникнуть автоколебания. Достаточным условием возникновения предельного цикла является единственность неустойчивого стационара типа узла или фокуса, в котором $S_A > 0$, $\Delta \mathbf{A} > 0$, поскольку ни одна фазовая траектория, начинающаяся на множестве Si , не покидает его. То, что все траектории, пересекающие границу симплекса, остаются все время внутри области Si , следует из анализа знаков производных $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ на границах треугольника.

Исследуем систему (2.84) сначала с первым типом обратной связи, а затем и со вторым. Построим параметрический портрет, для этого проведем линии кратности и нейтральности. Пусть $\varphi(x, y)$ задается выражением (2.86). Стационары находятся из системы уравнений:

$$k_1(1-x-y) - k_{-1}x - k_3^0(1-x)^\alpha xy = 0, \quad (2.88)$$

$$k_2(1-x-y)^2 - k_{-2}y^2 - k_3^0(1-x)^\alpha xy = 0.$$

Из первого уравнения выразим y через x и параметр k_1 :

$$y = \frac{k_1(1-x) - k_{-1}x}{k_1 + k_3^0(1-x)^\alpha}, \quad (2.89)$$

а из второго уравнения выразим параметр k_1 через x и остальные параметры. Получим:

$$k_2 = \frac{k_{-2}y^2 + k_3^0 xy(1-x)^\alpha}{(1-x-y)^2}. \quad (2.90)$$

Выражения (2.89) и (2.90) подставим в уравнение для линии нейтральности $S_A = 0$. Тогда получим квадратное уравнение относительно параметра k_1 , коэффициенты которого зависят от x :

$$A_1(x)k_1^2 + B_1(x)k_1 + C_1(x) = 0, \quad (2.91)$$

где $A_1(x)$, $B_1(x)$, $C_1(x)$ – полиномы относительно переменной x . Аналогично, исключая параметр k_2 и переменную y из уравнения для линии кратности $\Delta_A = 0$, придем также к квадратному уравнению:

$$A_2(x)k_1^2 + B_2(x)k_1 + C_2(x) = 0, \quad (2.92)$$

где $A_2(x)$, $B_2(x)$, $C_2(x)$ – полиномы относительно переменной x . Если квадратные уравнения (2.91) и (2.92) имеют действительные положительные корни в области S_i , то линии нейтральности и кратности существуют. Задача состоит в том, чтобы подобрать параметры k_{-1} , k_{-2} и α так, чтобы линия нейтральности пересекала линию кратности и проходила по области единственности стационарного состояния; тогда будет существовать область единственного неустойчивого стационара, в которой имеется, по крайней мере, один предельный цикл. (Значение параметра k_3^0 без ограничения общности можно положить равным 1, а все остальные параметры отнести к нему: $k_i = k_i / k_3^0$).

Квадратное уравнение имеет действительные корни, если $Di \geq 0$, где Di – дискриминант квадратного уравнения. Уравнение $Di(x, k_{-1}, k_{-2}) = 0$ задает поверхность, разделяющую области с действительными и комплексными корнями. Исключая из него переменную x , можно построить границу области на плоскости параметров (k_{-1}, k_{-2}) , в которой квадратное уравнение имеет действительные корни. Размер этой области зависит от значения параметра α .

Анализ уравнений (2.91) и (2.92) показал, что линия кратности существует при любом значении α , а линия нейтральности только при $\alpha \geq \alpha_{\min} > 0$. Для двух видов обратной связи $\varphi = \varphi_1(x)$ и $\varphi = \varphi_2(y)$ автоколебания возникают лишь при $\alpha \geq 12$ и $k_{-1} = 10^{-3} \div 10^{-4}$. Для системы (2.84) при $\varphi = \varphi_1(x)$ пересечение области $S_A > 0$ с областью $\Delta_A > 0$ достигается только при $k_{-2} = 10^{-9} \div 10^{-10}$. При втором типе связи система (2.84) имеет линию нейтральности, выходящую за линию кратности при значении параметра $k_{-2} \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$.

Таким образом, пятимерное пространство параметров k_1 , k_1 , k_{-1} , k_{-2} , α разбивается на три уровня: внешние параметры,

внутренние и параметры взаимодействия. На нижнем уровне находится параметр α , который характеризует взаимодействия. Для его определения нужны математическая модель и предположения о механизме протекания реакции. Он является подгоночным и подбирается из соображений наилучшего описания моделью экспериментальных данных. На втором уровне расположены внутренние параметры модели, такие как предэкспоненты и энергии активаций элементарных стадий реакции; они определяются из эксперимента, и их нельзя произвольно изменять. В рассматриваемой модели к ним относятся скорости элементарных актов k_{-1} , k_{-2} , которые вычисляются по закону Аррениуса. И, наконец, на третьем уровне находятся внешние параметры k_1 , k_2 , которые зависят от парциальных давлений P_{CO} , P_{O_2} и могут изменяться в эксперименте.

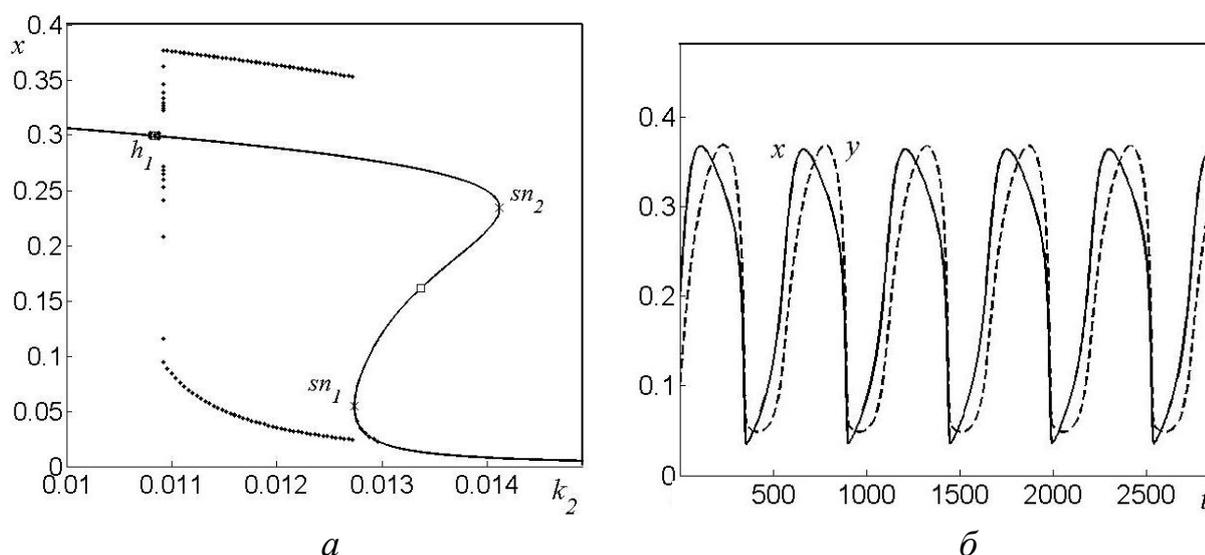


Рис. 2.14. Зависимость концентрации x в стационарном режиме и ее минимумов и максимумов в автоколебаниях (обозначены точками) от параметра k_2 в модели (2.84), (2.86) ($\alpha=18$; $k_1=0,012$; $k_{-1}=0,01$; $k_{-2}=10^{-9}$, $k_3=10$) (а); вид колебаний при $k_2=0,012$ (б)

На рис. 2.14, а приведены результаты однопараметрического анализа при изменении параметра k_2 для системы (2.84) со связью (2.86), а на рис. 2.15, а – со связью (2.87). Точками отмечены минимумы и максимумы значений x или y в автоколебаниях. Точки на графиках h_1 и h_2 соответствуют точкам бифуркации Андронова–Хопфа, а точки sn_1 , sn_2 – точкам седло-узловой бифуркации. Видно, что в обоих случаях область автоколебаний примыкает к области множественности стационаров. В первом случае предельный цикл возникает в результате бифуркации Андронова–Хопфа в точке h_1 , а заканчивается на петле сепаратрисы седло-узла в точке snl , совпадающей с точкой бифуркации sn_1 (рис. 2.14, а). При приближении к точке бифуркации snl период цикла стремится к бесконечности. Во втором случае колебания начинаются и заканчиваются в точках бифуркации Андронова–Хопфа h_1 и h_2 . В обоих случаях колебания имеют ярко выраженный релаксационный характер. Их вид представлен на рис. 2.14, б и 2.15, б.

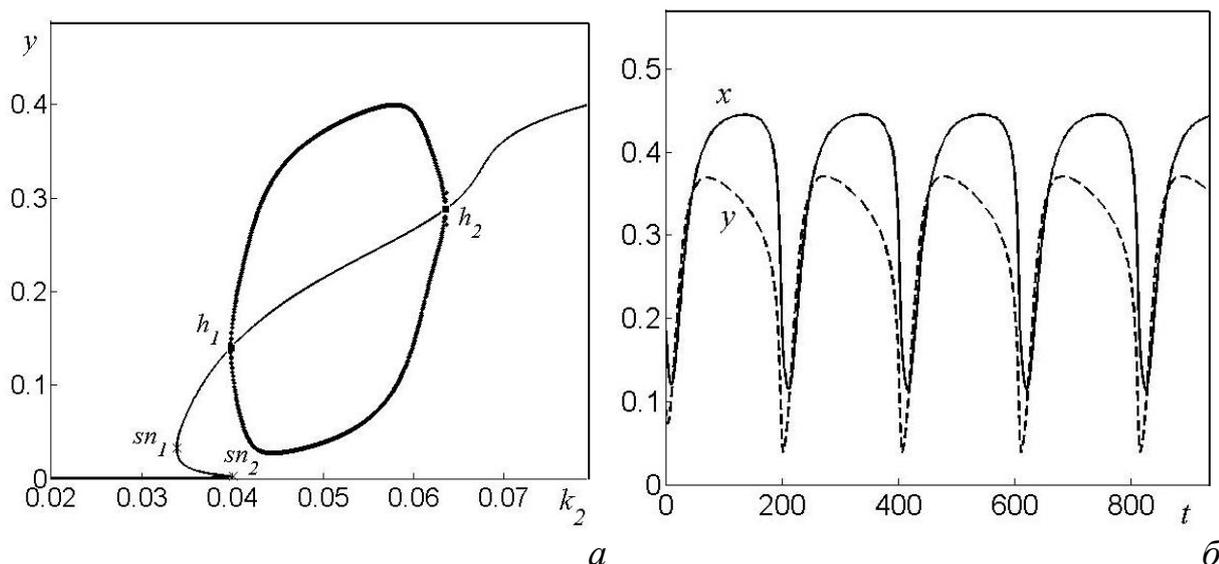
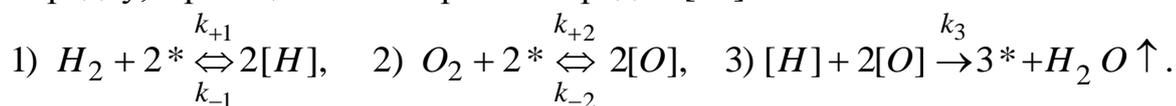


Рис. 2.15. Зависимость концентрации y в стационарном режиме и ее минимумов и максимумов в колебательном режиме (обозначены точками) от параметра k_2 в модели (2.84), (2.87) ($\alpha=16$; $\kappa_1=0,03$; $\kappa_{-1}=0,01$; $\kappa_{-2}=0,01$, $\kappa_3=10$) (а); вид автоколебаний при $k_2=0,05$ (б)

Из двух моделей более реалистичной является первая, с обратной связью $\varphi = \varphi_1(x)$, она может быть использована для описания экспериментальных данных при низких давлениях: $P_{CO}, P_{NO} \sim 10^{-2}$ мбар. В модели со вторым типом обратной связи автоколебания наблюдаются в условиях, когда константы скорости десорбции молекул CO и адсорбированных атомов кислорода являются величинами одного порядка, что не совпадает с экспериментальными оценками. Установлено, что при невысоких температурах (до 900 К) десорбция кислорода практически отсутствует.

Модель реакции с аналогичным видом обратной связи, отличающаяся от рассмотренной модели тем, что адсорбция обоих веществ происходит по второму порядку, дает похожие результаты [11]. Проведенные исследования показали, что в этом случае колебания могут возникнуть при $\alpha \geq \alpha_{\min} = 19,796$.

Модель реакции окисления водорода. Аналогичные результаты получены и для реакции окисления водорода на никелевых и платиновых катализаторах, в которой адсорбция обоих веществ происходит по второму порядку, а реакция имеет третий порядок [11]:



Математическая модель, описывающая изменение поверхностных концентраций атомов водорода [H] (x) и атомов кислорода [O] (y) и соответствующая приведенной кинетической схеме, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_{+1}P_{H_2}(1-x-y)^2 - k_{-1}x^2 - k_3xy^2, \\ \frac{dy}{dt} &= k_{+2}P_{O_2}(1-x-y)^2 - k_{-2}y^2 - 2k_3xy^2. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Легко видеть, что идеальная модель (2.93) не допускает существование автоколебаний на симплексе Si (2.85), поскольку след матрицы Якоби на всем множестве Si отрицательный. В этом случае при любых допустимых значениях параметров система (2.93) имеет единственное устойчивое стационарное состояние типа узла или фокуса. Для возникновения автоколебаний необходимо учесть отрицательную обратную связь, которая может быть выражена в модели через зависимость скорости активации реакции от степени покрытия поверхности катализатора кислородом и (или) водородом:

$$k_3 = k_3^0 \varphi(x, y).$$

Были исследованы разные типы функциональных зависимостей $\varphi(x, y)$ [11]. Так, для обратной связи вида $\varphi = \varphi(y) = e^{-\alpha y}$ было показано, что при $\alpha > 30$ след матрицы линеаризации на стационаре может стать положительным. Для того чтобы это стационарное состояние было бы единственным в области Si , а значит возникали автоколебания, достаточно выполнение условия: $2k_{-2} > k_{-1}(\alpha - 1)$.

Для возникновения автоколебаний в системе с $\varphi = \varphi(y) = (1 - y)^\alpha$ должно выполняться условие $\alpha > 20$, а с $\varphi = \varphi(y) = (1 + y)^{-\alpha}$ параметр α должен превышать 37.

2.4.3. Автоколебания, вызванные латеральными взаимодействиями в слое адсорбата

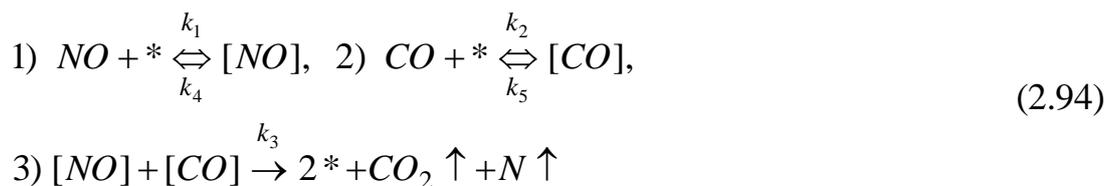
Рассмотренные выше модели реакций окисления угарного газа и водорода на платиновых катализаторах носят феноменологический характер. Они учитывают изменение константы скорости реакции с изменением концентраций адсорбированных веществ, однако не объясняют, какие взаимодействия в слое адсорбата отвечают за эти зависимости. Более точные математические модели должны строиться, исходя из процессов, происходящих на микроуровне, то есть на уровне отдельных атомов и молекул, и иметь точную микроскопическую трактовку.

Одной из возможных причин изменения констант скоростей элементарных стадий в ходе реакции может быть наличие латеральных взаимодействий в адсорбционном слое. Наиболее точно эти взаимодействия можно учесть для реакций, происходящих на поверхности граней монокристаллов благородных металлов, таких как платина, палладий, иридий и др. Такого рода катализаторы широко используются как в промышленности, так и в лабораторных экспериментах.

Узлы решетки являются центрами адсорбции веществ, вступающих в реакцию на поверхности катализатора. В идеальном адсорбционном слое вероятность осуществления того или иного элементарного акта в каком-либо узле (или узлах, если элементарный акт многоузельный), будь то адсорбция, десорбция, поверхностная реакция, и т.д., не зависит от того, заняты соседние узлы адсорбированными частицами или свободны.

В неидеальном адсорбционном слое имеет место влияние ближайших «соседей», обычно первых или вторых, на скорость протекания элементарного акта в рассматриваемом узле (или узлах). Это влияние может быть учтено с помощью энергетических параметров латеральных (боковых) взаимодействий ε_{ip} , где i – номер стадии в кинетической схеме, p – сорт адсорбированной частицы, участвующей в реакции. Если в каком-либо узле решетки (или узлах) происходит элементарный акт с номером i , то каждая частица сорта p , находящаяся на расстоянии первого соседства от этого узла (узлов), изменяет энергию активации E_i на величину ε_{ip} ; тем самым, она или облегчает данный элементарный процесс при отрицательных значениях ε_{ip} или препятствует ему при положительных ε_{ip} .

В качестве примера рассмотрим реакцию $\text{NO} + \text{CO}$, происходящую на грани монокристалла платины (100), в которой колебания возникают за счет обратной связи, обусловленной латеральными взаимодействиями [8]. Исследуем наиболее простую модель этой реакции, основанную на упрощенной кинетической схеме, состоящей из пяти элементарных стадий:



Здесь * – свободный адсорбционный центр на поверхности грани (100), [CO] и [NO] – адсорбированные молекулы CO и NO. Предполагается, что поверхностный слой монокристалла Pt(100) представляет собой квадратную решетку и не перестраивается.

Уравнения математической модели, описывающие изменение поверхностных концентраций адсорбированных частиц [NO] и [CO], запишем исходя из теории абсолютных скоростей реакции. Легко показать, что идеальная модель, соответствующая схеме (2.94), не имеет автоколебаний при любых допустимых значениях параметров. Для объяснения природы наблюдаемых в эксперименте автоколебаний построим неидеальную модель. Будем считать, что неидеальность адсорбционного слоя обусловлена наличием латеральных взаимодействий, которые учтем с помощью энергетических параметров ε_{ip} .

Математическая модель будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 P_{\text{NO}} z - k_4 I_1 x - k_3 I_3 xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 P_{\text{CO}} z - k_5 I_2 y - k_3 I_3 xy. \end{aligned} \quad (2.95)$$

Модель (2.95) определена на фазовом множестве Si (2.85). Здесь

$$I_1 = \left[z + x \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{1,NO}}{RT}\right) + y \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{1,CO}}{RT}\right) \right]^4, \quad (2.96)$$

$$I_2 = \left[z + x \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{2,NO}}{RT}\right) + y \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{2,CO}}{RT}\right) \right]^4, \quad (2.96')$$

$$I_3 = \left[z + x \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{3,NO}}{RT}\right) + y \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{3,CO}}{RT}\right) \right]^{6(10)}, \quad (2.96'')$$

Сомножители I_j , зависящие от энергетических параметров ε_{ip} , $i=1,2,3$ (где p – это или адсорбированная молекула [CO], или молекула [NO]) характеризуют влияние латеральных взаимодействий на скорости элементарных актов реакции. Показатель степени m в выражении для $I_j = [\dots]^m$ равен числу первых соседей. В рассматриваемом случае квадратной решетки $m=4$ для одноузельных процессов (стадии 4 и 5) и $m=6$ или 10 для двухузельных процессов (стадия 3). Если все $\varepsilon_{ip}=0$, то $I_j=1$, и система (2.95) описывает идеальный адсорбционный слой.

Параметры взаимодействия $\varepsilon_{i,NO}$, $\varepsilon_{i,CO}$ подбираются так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные. Латеральные взаимодействия задают те нелинейности в математической модели, которые играют решающую роль для адекватного описания нетривиального динамического поведения системы. Параметры модели приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Значения предэкспонент k_i^0 , энергий активации E_i элементарных стадий и параметров взаимодействий ε_{ip}

№	k_i^0, c^{-1}	$E_i, \text{ккал}$	$\varepsilon_{i,NO}, \text{ккал}$	$\varepsilon_{i,CO}, \text{ккал}$
1	$1,93 \cdot 10^5$	0	0	0
2	$1,93 \cdot 10^5$	0	0	0
3	$2,0 \cdot 10^{15}$	24,5	-2,0	-0,8
4	$2,0 \cdot 10^{15}$	37,0	1,8	2,2
5	$1,0 \cdot 10^{15}$	37,5	2,2	1,0

Внешние параметры, отвечающие лабораторным экспериментам, лежат в диапазонах: $P_{NO} \sim 10^{-7 \div -5}$ мбар, $P_{CO} \sim 10^{-7 \div -5}$ мбар, $P_{NO} > P_{CO}$, $T \sim 400-450$ К.

На множестве внешних параметров (температуры T и давлений P_{NO} и P_{CO}) построим параметрический портрет модели (2.95), (2.96). Для этого проведем бифуркационный анализ. Рассматриваемая неидеальная модель является достаточно сложной для исключения переменных и не позволяет выписать явные зависимости параметров от переменных для построения параметрического портрета по аналитическим формулам. Для проведения однопараметрического и двухпараметрического анализа модели были использованы численные алгоритмы продолжения по параметру.

Сначала проводился однопараметрический анализ; для этого продолжались по параметру стационарные и периодические решения модели (2.95) и анализировались значения определителя и следа матрицы Якоби на стационаре. Результаты однопараметрического исследования по температуре T представлены на рис. 2.16, *а*.

Проанализируем влияние температуры на динамику рассматриваемой модели. На рис. 2.16, *а* представлена бифуркационная диаграмма, показывающая, как зависят от температуры концентрации адсорбированных молекул $[\text{NO}]$ и $[\text{CO}]$ на стационаре и в точках максимумов и минимумов колебаний. При высоких значениях температуры система имеет единственное устойчивое стационарное состояние, характеризующееся низким значением концентрации $[\text{CO}]$ и высоким значением концентрации $[\text{NO}]$. При уменьшении температуры это стационарное состояние теряет устойчивость в результате сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа h . При этом в системе возникает малый устойчивый предельный цикл. При дальнейшем уменьшении температуры амплитуда колебаний и период увеличиваются.

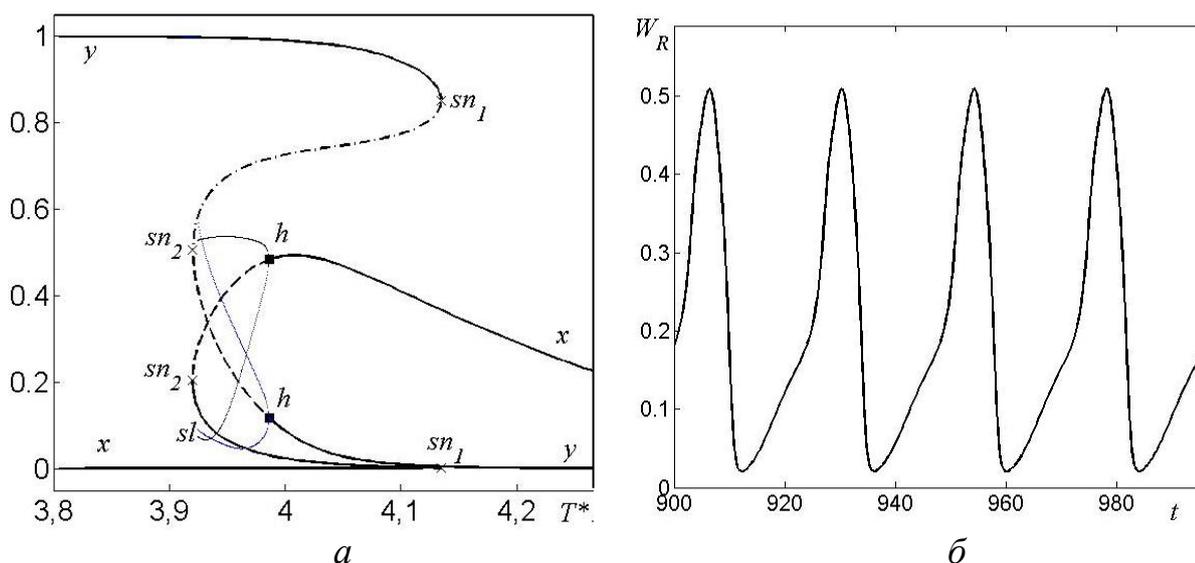


Рис. 2.16. Зависимость концентраций x и y в стационарном режиме и их минимумов и максимумов в колебательном режиме (обозначены точками) от температуры T^*100 ; $P_{\text{CO}}=3,0 \cdot 10^{-6}$ мбар; $P_{\text{NO}}=3,7 \cdot 10^{-6}$ мбар (*а*); вид колебаний скорости реакции при $T = 405$ К (*б*)

Вид колебаний скорости реакции $W_R = k_3 I_3 x y$ показан на рис. 2.16, *б*. Мы видим, что они далеки от гармонических колебаний. Как и в эксперименте, скорость реакции в автоколебаниях периодически резко возрастает, потом быстро падает почти до нуля, при этом слой адсорбата почти полностью удаляется с поверхности. Такое явление получило название поверхностного взрыва.

Колебания в системе прекращаются в результате бифуркации, петли сепаратрисы седла sl . При приближении к точке бифуркации период колебаний стремится в бесконечность, а амплитуда к некоторому конечному пределу. В точке бифуркации предельный цикл сливается с петлей сепаратрисы седла.

Бифуркационный анализ стационарных состояний выявил также две точки седло-узловой бифуркации sn_1 и sn_2 . Между этими точками sn_1 и sn_2 , исследуемая модель имеет три стационарных состояния. Колебания в данной системе существуют в области множественности стационарных состояний. При низких значениях температуры система имеет единственное устойчивое стационарное состояние с высоким значением концентрации молекул $[CO]$.

Найденные точки бифуркаций h , sn , sl в результате однопараметрического анализа позволили провести двухпараметрический анализ. Они явились начальными точками при построении на плоскости двух параметров линии нейтральности, линии кратности и линии бифуркации петли сепаратрисы седла соответственно.

На рис. 2.17 представлена бифуркационная диаграмма состояний рассматриваемой системы на плоскости (T, P_{NO}) при фиксированном значении $P_{CO} = 2,8 \cdot 10^{-6}$ мбар, в которой выделены четыре основных области с качественно различными фазовыми портретами. Линия кратности имеет вид криволинейного треугольника с вершинами в точках C_1 , C_2 , C_3 . Линия нейтральности h расположена внутри этого треугольника – в левом нижнем углу.

1. В области I существует единственное глобально устойчивое стационарное решение.

2. Область II – это область бистабильности, где существует три стационарных решения: два локально устойчивых и одно неустойчивое. В области II^+ также существуют три стационара, однако, здесь лишь один из них локально устойчив. Устойчивым является стационар с наибольшей поверхностной концентрацией $[CO]$ и низкой скоростью реакции.

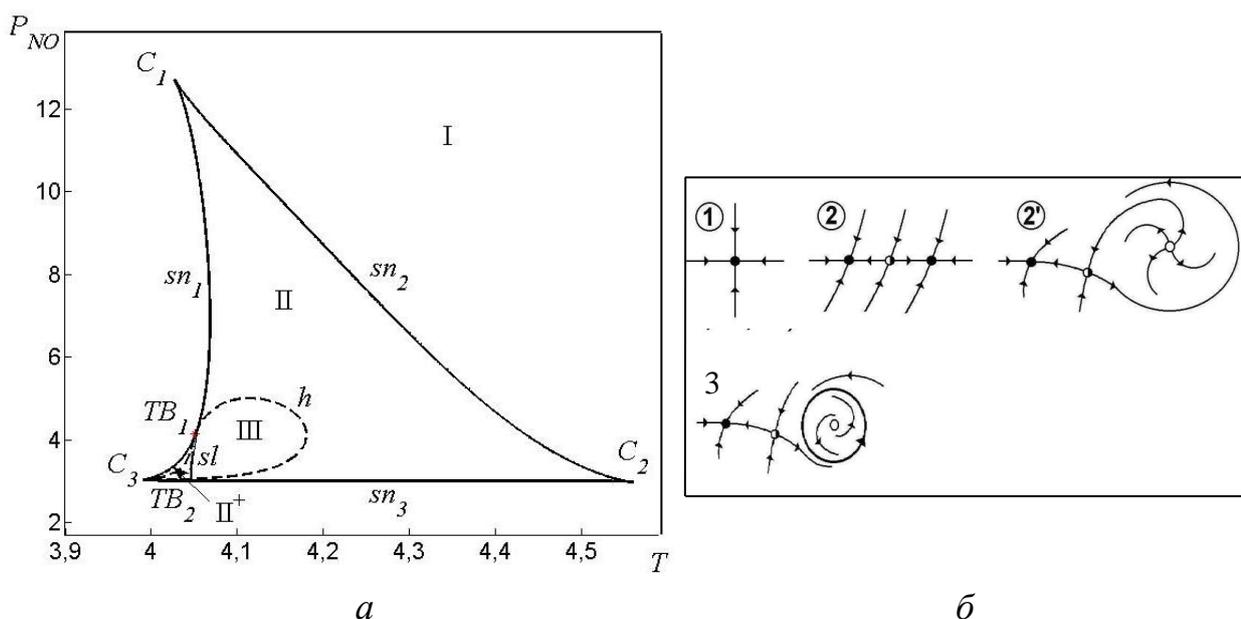


Рис. 2.17. Параметрический портрет реакции $NO+CO/Pt(100)$:

a – параметрический портрет на плоскости (T, P_{NO}) ; $P_{NO} \cdot 10^{-6}$ мбар, $T \cdot 100$ К;

$P_{CO} = 3 \cdot 10^{-6}$ мбар; $m=6$; b – схематические фазовые портреты в разных областях

3. В области III существуют три стационара и один устойчивый предельный цикл. Устойчив стационар с наибольшим покрытием поверхности [CO]. Устойчивый предельный цикл окружает неустойчивый стационар с наименьшим значением концентрации [CO] и с наибольшей скоростью реакции.

4. В результате бифуркационного анализа найден ряд точек координаты 2: $C_1, C_2, C_3, TB_1, TB_2$. В точках возврата линии седло-узловой бифуркации C_1, C_2, C_3 три стационара сливаются в один, и стационарное решение представляет собой трехкратный корень. В точках бифуркации Такенса–Богданова TB_1, TB_2 , где два собственных значения матрицы Якоби обращаются в нуль, сходятся линия нуля якобиана sn , линия бифуркации Андронова–Хопфа h и линия петли сепаратрисы седла sl .

5. Граница области существования автоколебаний состоит из а) линии бифуркации Андронова–Хопфа h , б) линии петли сепаратрисы седла sl .

Схематические фазовые портреты для каждой из областей: I(1), II(2), III(2'), III(3) показаны на рис. 2.17, б. Устойчивые и неустойчивые особые точки типа узла изображены соответственно закрашенными или не закрашенными кружками. Особые точки типа седла изображены наполовину закрашенными кружками. Устойчивые предельные циклы представлены окружностями. Стрелками указаны направления траекторий.

2.4.4. Модель STM. Автоколебания, вызванные процессами окисления и восстановления поверхности катализатора в ходе реакции

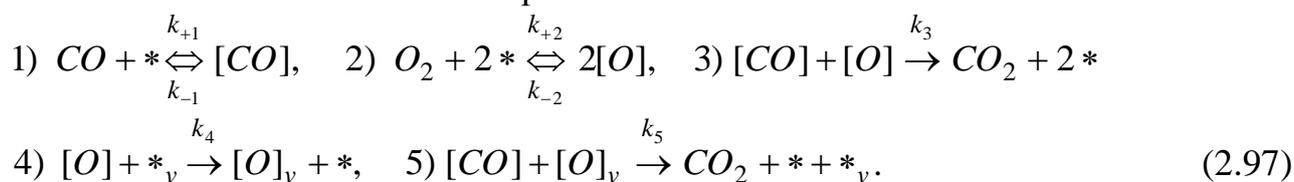
Экспериментальные исследования с помощью новейших методик и прецизионной техники (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ОЖЕ-спектроскопии и др.) обнаружили способность кислорода проникать в подповерхностные слои катализатора. Особенно хорошо он внедряется в рыхлые грани монокристаллов, такие как грань (110), грань(100) палладия, платины, иридия и поликристаллические поверхности, содержащие ступени и другие дефекты. Процесс проникновения кислорода в подповерхностные слои называется *окислением поверхности*, а процесс извлечения его оттуда называется *восстановлением поверхности*. Зачастую процессы окисления-восстановления поверхности в ходе окислительной реакции играют решающую роль в механизме возникновения автоколебаний.

В качестве примеров рассмотрим несколько моделей реакции окисления CO на катализаторах платиновой группы. Несмотря на некоторые противоречия, большинством исследователей признается тот факт, что существует несколько различных адсорбированных состояний кислорода, в зависимости от условий окисления и от кристаллографической ориентации поверхности катализатора. Эти формы имеют разную каталитическую активность. Так, на поверхности палладия в ходе гетерогенно-каталитической реакции кроме адсорбированного поверхностного кислорода может образовываться подповерхностный кислород на Pd(110); кислород, внедренный

в поверхность грани Pd(111); состояние, промежуточное между Pd и PdO на Pd(100) и Pd(111); PdO; и, наконец, устойчивый оксид.

Впервые механизм автоколебаний, вызванный процессами окисления-восстановления поверхности в ходе реакции, был предложен в работах авторов *Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B.* [21],[22], где исследовались кинетические колебания реакции окисления CO на палладиевой проволоке. Предполагалось, что атомы хемисорбированного на поверхности кислорода могут проникать в приповерхностный слой катализатора, образуя оксид. Формирование оксида влечет за собой переход поверхности из активного, высокорекреационного состояния в состояние с низкой реакционной способностью. В ходе реакции приповерхностного кислорода с адсорбированным CO поверхность медленно восстанавливается, опять переходя в активное состояние. В соответствии с предложенным механизмом авторами была построена и математическая модель реакции окисления CO, модель STM. Рассмотрим эту модель.

Кинетическая схема реакции строится на основе механизма Лэнгмюра–Хиншельвуда (2.45) и дополняется стадиями, отвечающими за окисление-восстановление поверхности:



Здесь * – свободный адсорбционный центр на поверхности; [CO] и [O] – адсорбированные молекула CO и атом кислорода, соответственно; *_ν и [O]_ν – вакантное место и атом кислорода в приповерхностном слое. Первые три стадии (1),(2),(3) отражают механизм реакции на поверхности, стадии (4),(5) описывают процессы окисления и восстановления поверхностного слоя катализатора.

Математическая модель STM представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций адсорбированных на поверхности веществ и приповерхностного кислорода, и имеет вид [22].

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= k_1(1-x-y-z) - k_{-1}x - k_3xy - k_5xz, \\
 \frac{dy}{dt} &= k_2(1-x-y-z)^2 - k_{-2}y^2 - k_3xy - k_4y(1-z), \\
 \frac{dz}{dt} &= k_4y(1-z) - k_5xz.
 \end{aligned} \tag{2.98}$$

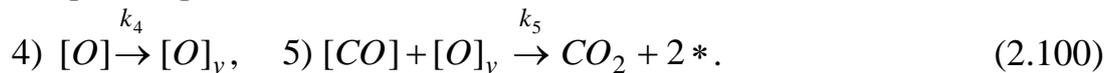
Модель определена на фазовом множестве S_i :

$$S_i: \{0 \leq x, 0 \leq y, 0 \leq z, z + x + y \leq 1\}. \tag{2.99}$$

Здесь $w = 1 - x - y - z$ – свободное место на поверхности катализатора, а $\nu = 1 - z$ – свободное место в подповерхностном слое катализатора. В этой

модели имеется некоторое противоречие, поскольку приповерхностный кислород находится и в подповерхностном слое, и одновременно занимает адсорбционный центр на поверхности. Так авторы учли влияние приповерхностного кислорода на процессы, происходящие на поверхности; с увеличением концентрации приповерхностного кислорода падает адсорбция CO и особенно уменьшается адсорбция кислорода, которая требует два соседних свободных места.

Рассмотрим математическую модель, близкую к модели STM, в которой заложен схожий механизм окисления-восстановления поверхности, и в которой устранено это противоречие:



Здесь считается, что приповерхностный кислород $[O]_v$ находится только на поверхности, но он, внедряясь глубже адсорбированного кислорода, по-другому прикрепляется к атому катализатора и имеет другую активность. Соответствующая модель, которую по-прежнему будем называть STM, имеет вид [19]:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(1-x-y-z) - k_{-1}x - k_3xy - k_5xz, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(1-x-y-z)^2 - k_{-2}y^2 - k_3xy - k_4y, \\ \frac{dz}{dt} &= k_4y - k_5xz. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Модель (2.101) определена на симплексе (2.99). Возьмем следующие значения констант скоростей элементарных стадий при $T = 550$ К:

$$k_1 = P_{CO} \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \text{ Torr}^{-1}, \quad k_{-1} = 3 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}, \quad k_2 = 4P_{O_2} \cdot 2,5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1},$$

$$k_{-2} = 0 \text{ c}^{-1}, \quad k_3 = 4 \cdot 2,5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}, \quad k_4 = 0,11 \text{ c}^{-1}, \quad k_5 = 4 \cdot 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1},$$

и проведем бифуркационный анализ зависимости стационарных и периодических решений системы (2.101) от основного внешнего параметра – давления P_{CO} в газовой фазе [9]. Рассмотрим систему для нахождения стационаров:

$$\begin{aligned} f_1 &= k_1(1-x-y-z) - k_{-1}x - k_3xy - k_5xz = 0, \\ f_2 &= k_2(1-x-y-z)^2 - k_3xy - k_4y = 0, \\ f_3 &= k_4y - k_5xz = 0. \end{aligned} \quad (2.102)$$

Из третьего уравнения переменную y выразим через x и z и подставим во второе и первое уравнения системы (2.102). Из первого уравнения выразим z через x и подставим во второе уравнение, получим:

$$y = \frac{k_5 x z}{k_4}, \quad z = \frac{k_1(1-x) - k_{-1}x}{k_1(1+k_5x/k_4) + k_5x(1+k_3x/k_4)},$$

$$A(x) \cdot k_1^2 - B(x) \cdot k_1 + C(x) = 0, \quad (2.103)$$

где

$$A = a_1(a_1 k_{-1} x - a_3); \quad B = a_3 a_2 - 2k_{-1} x a_1 a_2; \quad C = a_3^2 k_2 + k_{-1} x a_2^2$$

$$a_1 = 1 + k_5 x / k_4; \quad a_2 = k_5 x (1 + k_3 x / k_4); \quad a_3 = a_2 (1 - x) + k_{-1} x a_1.$$

Уравнение (2.103) является квадратным относительно параметра k_1 . Решая его, выпишем формулы зависимости k_1 от переменной x и остальных параметров. Проведем однопараметрический анализ стационарных состояний. Изменяя переменную x в пределах от 0 до 1, вычислим последовательно по формулам значения параметра k_1 и переменных z и y . Для исследования устойчивости стационара и проведения бифуркационного анализа, выпишем элементы матрицы Якоби A и вычислим в каждой точке определитель A , определитель матрицы Гурвица, след A и сумму главных миноров второго порядка:

$$a_{11} = -k_1 - k_{-1} - k_3 y - k_5 z, \quad a_{12} = -k_1 - k_3 x, \quad a_{13} = -k_1 - k_5 z,$$

$$a_{21} = -2k_2 w - k_3 y, \quad a_{22} = -2k_2 w - k_3 x - k_4, \quad a_{23} = -2k_2 w,$$

$$a_{31} = -k_5 z, \quad a_{32} = k_4, \quad a_{33} = -k_5 x;$$

$$p = -S_A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}) > 0;$$

$$q = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix};$$

$$r = -\Delta_A;$$

$$R = pq - r.$$

Отметим, что система (2.101) при любых значениях параметров имеет стационарное решение $x=0$, $y=0$, $z=1$, которое находится на границе симплекса реакции (2.99). Это решение имеет тип седла и не оказывает влияния на динамическое поведение системы, поэтому в дальнейшем мы его рассматривать не будем.

Результаты бифуркационного анализа модели (2.101) представлены на рис. 2.18. На интервале (P_{h_1}, P_{sn_1}) система имеет устойчивый предельный цикл, окружающий единственный в этой области неустойчивый стационар. Минимумы и максимумы колебаний концентрации $[CO]$ отмечены жирными линиями. Колебания начинаются в результате сверхкритической бифуркации Хопфа h_1 при $P_{CO} = P_{h_1}$ и закачиваются при $P_{CO} = P_{sn_1}$ в точке глобальной бифуркации, отвечающей петле сепаратрисы седло-узла, в которой период цикла обращается в бесконечность в момент появления на нем негрубой стационарной точки типа седло-узла. Область автоколебаний справа граничит с областью множественности стационарных состояний (P_{sn_1}, P_{sn_2}) , которая

находится между двумя точками седло-узловой бифуркации sn_1 и sn_2 . Здесь стационарное состояние, отвечающее наибольшей концентрации $[CO]$ (x), – устойчиво и имеет тип узла (за исключением крайне узкой окрестности точки h_2 , лежащей чуть правее точки sn_1), а два других неустойчивы.

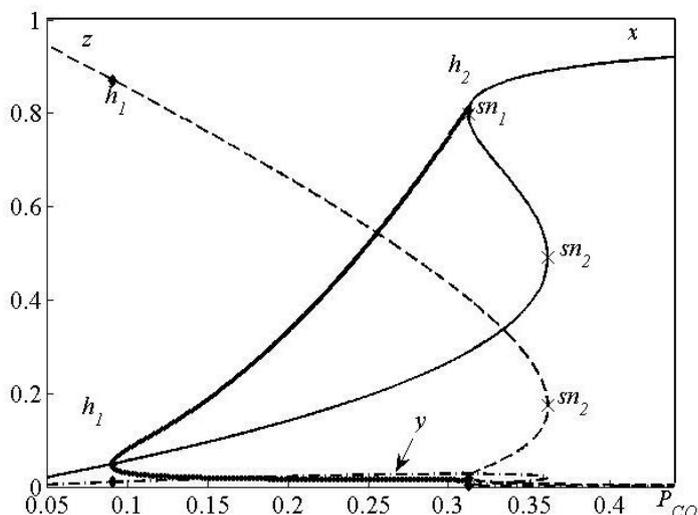


Рис. 2.18. Зависимость стационарных и периодических решений от значения давления P_{CO} (Торр)

Зафиксируем давление $P_{CO} = 0,25$ Торр из области колебаний и построим фазовый портрет системы (2.101). Проведем главные изоклины системы. Для этого из первого уравнения системы (2.102) выразим переменную y через x и z и подставим во второе и третье уравнения этой системы. Из полученных уравнений найдем z как функцию x . На рис. 2.19 изображены проекции предельного цикла $ABCD$, некоторых траекторий и главных изоклин модели на фазовую плоскость (z, x) . Стрелки указывают направления движения вдоль траекторий.

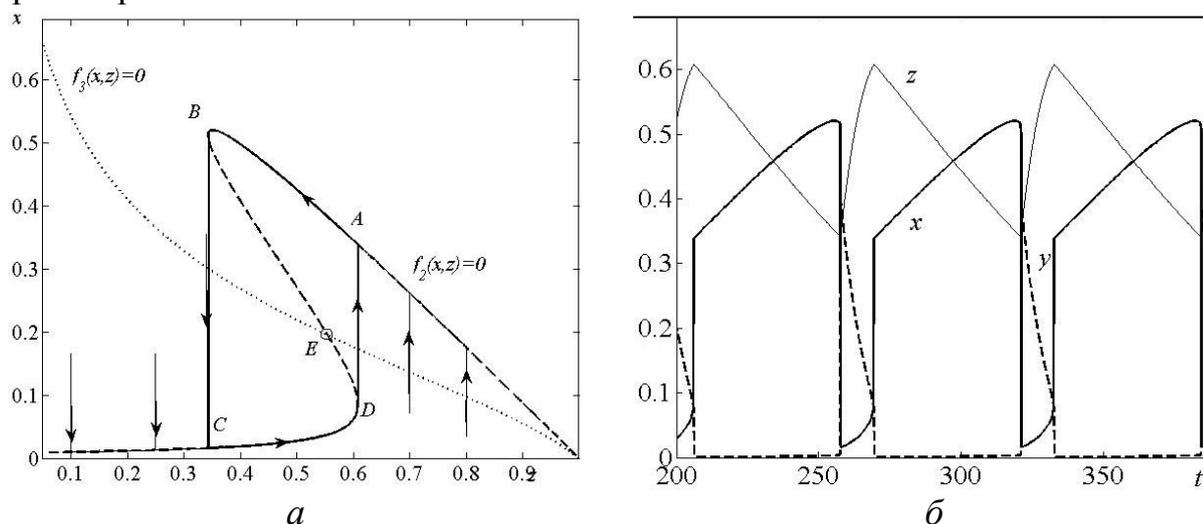


Рис. 2.19. Динамика модели STM:

a – фазовая плоскость модели; $ABCD$ – предельный цикл; b – вид релаксационных колебаний при $P_{CO}=0,25$ Торр

Изоклина второго уравнения имеет S-образный характер и пересекается с изоклиной третьего уравнения в единственной неустойчивой стационарной

точке E . Притягивающими ветвями S -образной изоклины будут верхняя и нижняя, отталкивающая ветвь расположена между ними. Жирной линией изображен предельный цикл $ABCD$, описывающий регулярные автоколебания химической системы. На рис. 2.18, б показан вид этих колебаний.

Это типичный фазовый портрет для системы с малым параметром, демонстрирующей релаксационные колебания. В данном случае малым параметром служит величина, обратная скорости реакции k_3 , которая входит в два первых уравнения модели; x и y являются быстрыми переменными, а z – медленной. Период колебаний определяется главным образом временем движения вдоль S -образной изоклины, когда идут медленные процессы окисления и восстановления поверхности, которые на 7–8 порядков медленнее скорости реакции k_3 . Переход от одной притягивающей ветви изоклины к другой происходит почти мгновенно.

2.4.5. Автоколебания, вызванные заполнением и освобождением подповерхностных слоев атомами кислорода

Исследования, проводимые в Институте Фрица Хабера в 90-х годах прошлого века на грани монокристалла Pd(110) показали, что кинетические колебания могут быть обусловлены медленными процессами заполнения и освобождения подповерхностных слоев палладия («bulk») атомами кислорода. Формирующийся при этом подповерхностный кислород не реагирует напрямую с адсорбированной молекулой CO. Кинетическая схема реакции имеет те же первые три стадии, описывающие механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда, но отличается стадиями окисления и восстановления поверхности [17],[20]:



В соответствии с предложенным механизмом была построена математическая модель этой реакции, которая качественно описала гистерезис скорости реакции и некоторые виды автоколебаний, наблюдаемых в эксперименте на грани монокристалла Pd(110) в условиях очень низких давлений. Математическая модель, описывающая изменение поверхностных концентраций [CO], кислорода [O] и концентрации кислорода $[O]_{\nu}$ в подповерхностном слое, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1^+ P_{CO}(1-x) - k_1^- x - k_3 xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2^+ P_{O_2} e^{-\alpha z} (1-x-y)^2 - k_2^- y^2 - k_3 xy - k_4 y(1-z) + k_{-4} z(1-y), \\ \frac{dz}{dt} &= k_4 y(1-z) - k_{-4} z(1-y). \end{aligned} \quad (2.105)$$

Модель (2.105) определена на симплексе (2.99). Параметры модели даны в табл.

2.2. В этой модели, в отличие от модели STM, подповерхностный кислород находится в подповерхностном слое и оказывает влияние на процессы, происходящие на поверхности, с помощью множителя $\exp(-\alpha z)$, входящего в член, описывающий скорость адсорбции кислорода. Параметр α является подгоночным. При увеличении концентрации подповерхностного кислорода скорость адсорбции кислорода начинает резко падать и при больших значениях z практически прекращается. Оставшийся на поверхности кислород быстро снимается за счет реакции с [CO]. Отсутствие адсорбированного кислорода на окисленной поверхности открывает возможность ее восстановления. Процессы восстановления поверхности преимущественно происходят при малой концентрации адсорбированного кислорода y , а процессы окисления – наоборот, когда концентрация y большая, а z низкая.

Таблица 2.2

Значения предэкспонент k_i^0 (с⁻¹) и энергий активации E_i (кал/моль)

№	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_{-2}	k_3	k_4	k_{-4}
k^0	$0,41 \cdot 10^6$	$0,435 \cdot 10^{14}$	$0,76 \cdot 10^6$	$0,1 \cdot 10^{13}$	$0,86 \cdot 10^{10}$	$0,30 \cdot 10^5$	$0,25 \cdot 10^{13}$
E	0	24000	0	45000	14000	10000	28000

Внешние параметры, отвечающие лабораторным экспериментам, лежат в диапазонах: $P_{O_2} \sim 10^{-6 \div -1}$ Торр, $P_{CO} \sim 10^{-8 \div -4}$ Торр, $P_{O_2} > P_{CO}$, $T \sim 340-400$ К.

Однопараметрический анализ в данной модели можно провести по аналитическим формулам, которые легко получить с помощью последовательного исключения переменных из уравнений для стационаров. Зависимости стационарных состояний концентраций x , y и z , а также максимумов и минимумов колебаний концентрации x [CO] представлены на рис. 2.20, а.

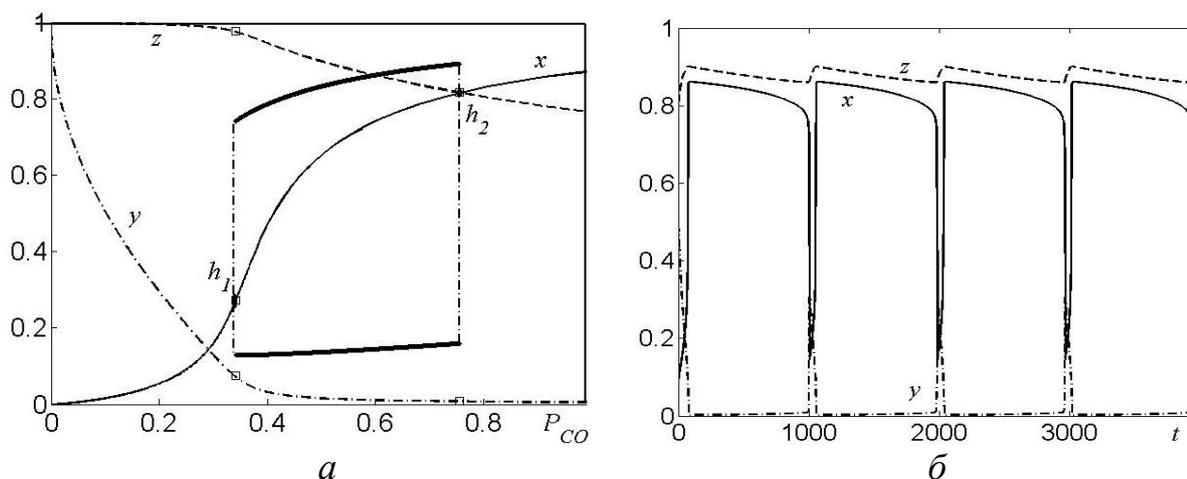


Рис. 2.20. Динамика модели (2.105) при $P_{O_2}=0,05$ Торр; $T=370,2$ К:
 а – зависимость стационарных и периодических решений от давления P_{CO} ($\cdot 10^{-5}$ Торр);
 б – вид колебаний при $P_{CO}=0,6 \cdot 10^{-5}$ Торр

Колебания начинаются и заканчиваются в результате сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа, в точках h_1 и h_2 . Однако, их появление не соответствует мягкому режиму из-за наличия малого параметра в системе. Амплитуда колебаний резко нарастает во взрывном режиме в окрестности точек бифуркаций. Вид автоколебаний представлен на рис. 2.20, б. Мы видим, что они имеют типичный релаксационный характер. Как и в модели STM, быстрыми переменными являются поверхностные концентрации [CO] и кислорода, а медленной переменной – концентрация подповерхностного кислорода. Именно медленные процессы заполнения и освобождения подповерхностных слоев рыхлой грани Pd(110) определяют период автоколебаний.

При более низких температурах и давлениях модель (2.105) имеет множественность стационарных состояний и демонстрирует гистерезис.

2.4.6. Автоколебания, вызванные процессами окисления и восстановления наночастиц катализатора

Рассмотрим модель реакции окисления CO, происходящей на поверхности микрокластера палладия (модель Е. С. Куркиной, М. М. Слинко [6]). Кластер представляет собой кристаллит палладия, имеющий грани с различной кристаллической ориентацией (в основном Pd(110) и Pd(111)). Средний размер кластера составляет 7÷15 нм. Рассматриваемая модель основана на модели реакции на Pd(110) (2.105) и модели STM. При этом она была модифицирована таким образом, чтобы описать некоторые виды регулярных колебаний, наблюдаемых на Pd-цеолитном катализаторе. Кинетическая схема реакции такая же, как и в исходной модели STM (2.99), однако вид уравнений несколько другой.

Математическая модель, представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентрации адсорбированных молекул [CO] (x), адсорбированных атомов кислорода [O] (y), и концентрации приповерхностного кислорода [O]_v (z). Она имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1^+ P_{CO} (1 - x - \delta y) - k_1^- x - k_3 xy - k_5 xz, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2^+ P_{O_2} \exp(-\alpha z) (1 - x - y)^2 - k_3 xy - k_4 y(1 - z), \\ \frac{dz}{dt} &= k_4 y(1 - z) - k_5 xz \end{aligned} \quad (2.106)$$

Модель (2.106) определена на симплексе (2.99). В этой модели, как и в модели STM, восстановление поверхности катализатора происходит за счет реакции [CO] с приповерхностным кислородом. Эффект сильного влияния приповерхностного кислорода на скорость адсорбции кислорода учитывается с помощью множителя $\exp(-\alpha z)$, как и в модели (2.105). Параметр δ отражает влияние адсорбированного кислорода на скорость адсорбции CO. Параметры α

и δ являются подгоночными и равны соответственно: $\alpha = 10$, $\delta = 0,6$. В табл. 2.3 указаны константы скоростей рассматриваемой модели реакции.

Таблица 2.3
Значения предэкспонент и энергий активации, скоростей элементарных стадий реакции при $T = 493$ К

№	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_3	k_4	k_5
k^0 (c^{-1})	80	$6 \cdot 10^9$	250	$4,752 \cdot 10^8$	0,5	1500
E (кал/моль)	0	20000	1000	14000	1000	10000
k (c^{-1})	80	7,93	89,95	289,6	0,18	0,0545

Внешние параметры, отвечающие лабораторным экспериментам, лежат в диапазонах: $P_{O_2} = 160$ Торр, $P_{CO} \sim 0,1 \div 5$ Торр, $T \sim 470 \div 500$ К.

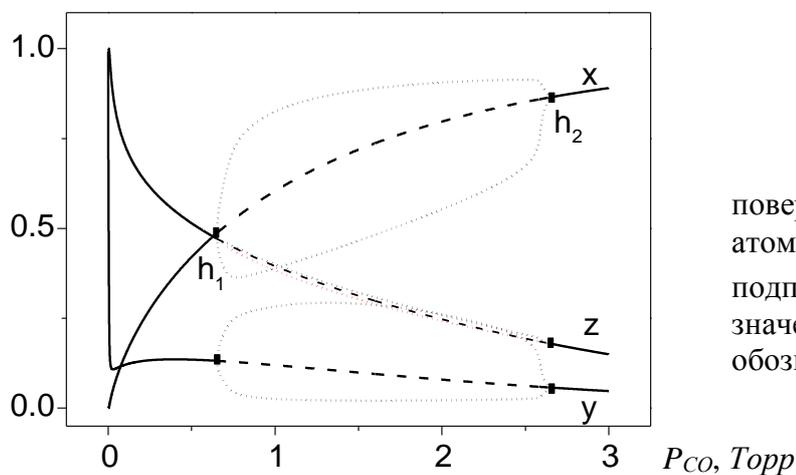


Рис. 2.21. Зависимость поверхностных концентраций $[CO]$ (x), атомарного кислорода $[O]$ (y) и подповерхностного кислорода (z) от значения давления CO . Точками обозначена амплитуда колебаний

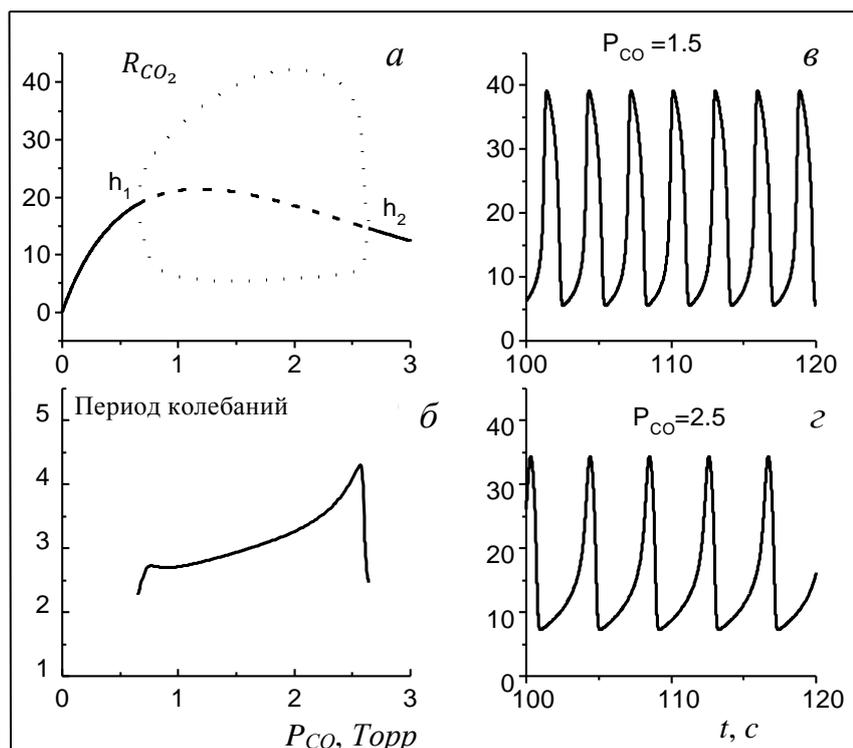


Рис. 2.22. Динамика модели реакции (2.106):
а – зависимость скорости R_{CO_2} реакции от P_{CO} ;
б – зависимость периода колебаний от давления P_{CO} ;
в, г – вид колебаний скорости R_{CO_2} при $P_{CO} = 1,5$ Торр и $P_{CO} = 2,5$ Торр

Однопараметрический анализ и в этой модели можно провести по аналитическим формулам. Бифуркационный анализ системы (2.106) при изменении активного параметра P_{CO} показал, что она имеет либо единственное устойчивое стационарное состояние, либо единственный устойчивый предельный цикл. Колебания в системе возникают и прекращаются в результате сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа (рис. 2.21). Необходимая для возникновения колебаний обратная связь осуществляется в результате сильной зависимости скорости адсорбции кислорода от концентрации растворенного кислорода. Период и амплитуда колебаний скорости реакции $R_{CO_2} = k_4xy + k_5xz$ возрастают с увеличением давления P_{CO} (рис. 2.22) и только вблизи правой точки бифуркации Хопфа резко уменьшаются.

Исследования показали, что колебания очень чувствительны к числу свободных мест на поверхности катализатора, а, следовательно, к значению параметра δ . От него сильно зависит и размер области колебаний, и их амплитуда и период. Из анализа условий Раусса–Гурвица матрицы Якоби на стационаре вытекает, что необходимое условие возникновения колебаний в данной системе имеет вид [23]:

$$D_p = k_{-1}x + k_1P_{CO}y(1 - \delta) - k_3xy(x - y) \leq 0.$$

Из неравенства следует, что увеличение значения δ должно приводить к расширению области колебаний, что и подтвердилось расчетами.

$T=100, K$

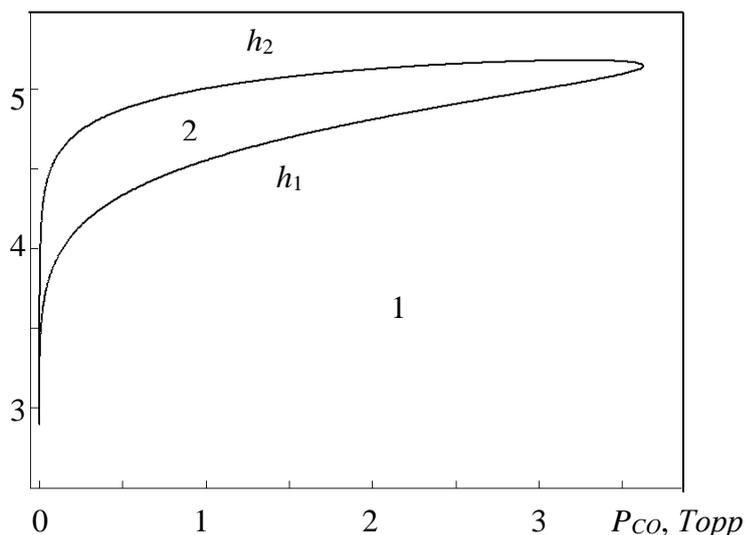


Рис. 2.23. Параметрический портрет модели (2.106):
1 – область с единственным устойчивым стационаром;
2 – область автоколебаний

Исследуемая модель (2.106) не имеет области множественности стационарных состояний при всех допустимых значениях температуры и давления CO. В этой модели существует либо единственное устойчивое стационарное состояние, либо единственный устойчивый предельный цикл. На рис. 2.23 на плоскости основных внешних параметров P_{CO} и T показан параметрический портрет реакции, полученный с помощью численных методов продолжения по параметру линии нейтральности. На графике можно выделить

две области: 1 – область с единственным стационарным решением, 2 – область автоколебаний, ограниченная линиями бифуркации Андронова–Хопфа.

2.4.7. Влияние реактора идеального смешения на характер кинетических колебаний

Все исследованные выше модели можно рассматривать как модели реакций, происходящих в реакторе идеального смешения при очень высокой скорости подачи реагентов, когда давление внутри реактора постоянно и равно внешнему давлению. Теперь учтем, что реагенты подаются в реактор с конечной скоростью прокачки F и добавим в систему (2.106) уравнение, описывающее изменение концентрации CO в реакторе. (Поскольку эксперименты проводились в избытке кислорода, можем считать, что давление кислорода в реакторе не изменяется в ходе реакции и равно внешнему давлению.) Исследуем влияние скорости потока на кинетические колебания. Система уравнений, описывающая реакцию окисления CO в реакторе идеального смешения (далее РИС) имеет вид [23]:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 P_{CO} (1 - x - \delta y) - k_{-1} x - k_3 x y - k_5 x z, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 P_{O_2} \exp(-\alpha z) (1 - x - y)^2 - k_3 x y - k_4 y (1 - z), \end{aligned} \quad (2.107)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_4 y (1 - z) - k_5 x z,$$

$$\frac{dP_{CO}}{dt} = \gamma (P_{CO}^0 - P_{CO}) - \sigma (k_1 P_{CO} (1 - x - \delta y) - k_{-1} x), \quad \gamma = \frac{F}{V}. \quad (2.107)'$$

Здесь P_{CO} и P_{CO}^0 – давление CO на входе и в самом реакторе; F – скорость потока; V_r – объем реактора; $\gamma = F/V_r$; $\sigma = S_{Pd} N_c R_g \tilde{T}/V$; S_{Pd} – общая площадь поверхности частиц палладия в слое катализатора; N_c – адсорбционная емкость Pd; V – объем слоя; \tilde{T} – температура газа в слое.

Главным фактором, определяющим поведение системы в реакторе, является степень превращения или амплитуда колебаний давления CO в реакторе. Она зависит от соотношения между скоростью реакции и скоростью потока. Очевидно, что при больших скоростях потока степень превращения CO незначительна, $P_{CO} \approx P_{CO}^0$ и динамика системы (2.107) практически не отличается от динамики кинетической модели (2.106). Однако при низких скоростях потока, когда степень превращения становится большой, свойства кинетических колебаний, возникающих на поверхности катализатора, существенно изменяются. На рис. 2.24 показаны колебания поверхностных концентраций [CO], кислорода, приповерхностного кислорода и давления CO в реакторе при высокой и низкой скоростях прокачки F . Если скорость потока большая ($F = 2500 \text{ см}^2/\text{с}$), то степень превращения незначительна, колебания давления CO в реакторе еле заметны, и решение системы (2.107) совпадает с

решением кинетической модели (2.106) (рис. 2.24, а). При уменьшении скорости прокачки степень превращения увеличивается, и в реакторе наблюдаются колебания давления СО большой амплитуды (рис. 2.24, б). Это приводит к значительному увеличению амплитуды и периода колебаний поверхностных концентраций.

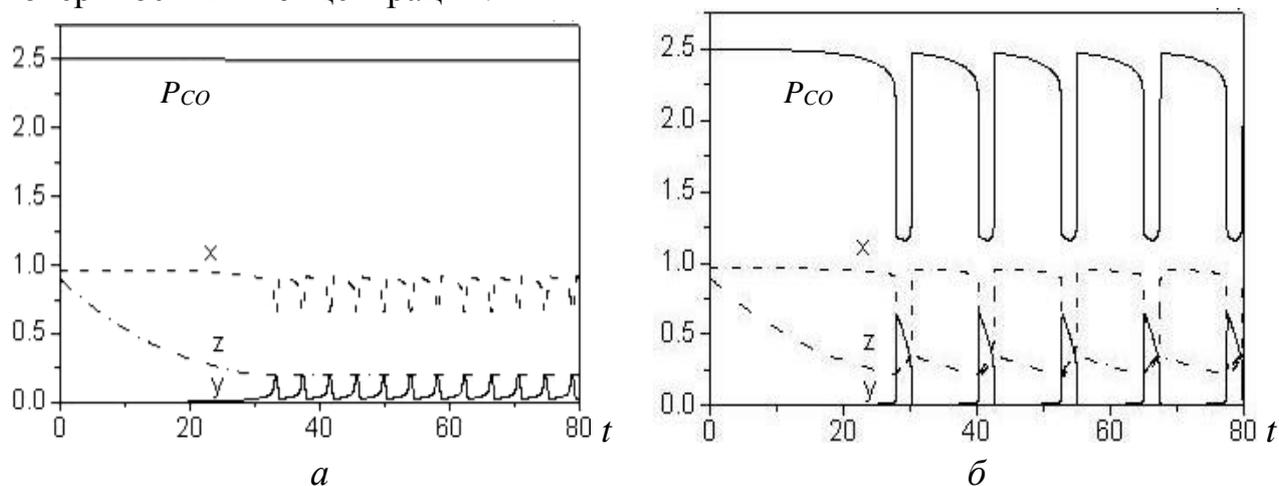


Рис. 2.24. Колебания поверхностных концентраций СО (x), кислорода (y), приповерхностного кислорода (z) и давления P_{CO} в реакторе при $P_{CO}^0 = 2,5$ Торр и скоростях прокачки F : а – $F = 2500 \text{ см}^2/\text{с}$; б – $F = 2,5 \text{ см}^2/\text{с}$

Это объясняется тем, что период колебаний в системе определяется медленными стадиями окисления и восстановления приповерхностного слоя катализатора. Чем больше амплитуда колебаний давления СО в реакторе, тем больше амплитуда изменения концентрации приповерхностного кислорода, и тем больше период колебаний.

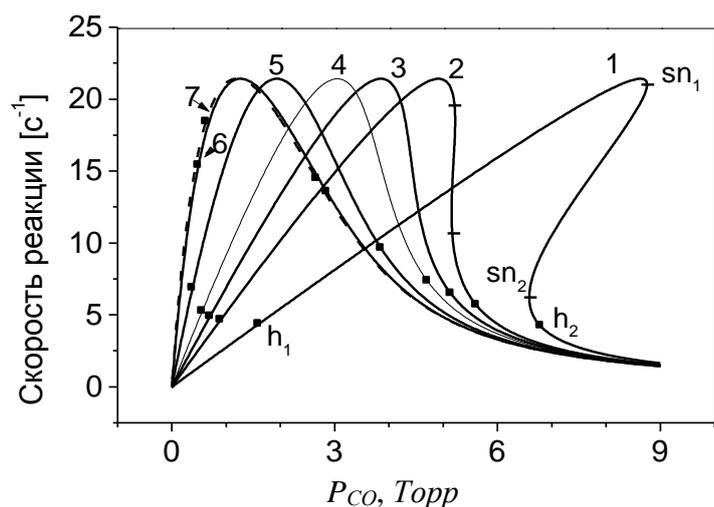


Рис. 2.25. Зависимость скорости реакции от давления P_{CO}^0 при разных значениях скорости прокачки F : 1 – $2,5 \text{ см}^3/\text{с}$; 2 – $5 \text{ см}^3/\text{с}$; 3 – $7 \text{ см}^3/\text{с}$; 4 – $10 \text{ см}^3/\text{с}$; 5 – $25 \text{ см}^3/\text{с}$; 6 – $250 \text{ см}^3/\text{с}$; 7 – $2500 \text{ см}^3/\text{с}$

На рис. 2.25 показана зависимость скорости реакции от давления на входе в реактор P_{CO}^0 при различных значениях скорости потока. Черными прямоугольниками отмечены точки бифуркации Хопфа. Расчеты показали, что при больших скоростях потока F (от 2500 до $250 \text{ см}^3/\text{с}$) степень превращения мала и динамика модели РИС совпадает с динамикой кинетической модели

(2.106) во всем интервале давлений P_{CO}^0 (кривые 6 и 7). При уменьшении скорости потока амплитуда колебания давления CO в реакторе увеличивается, степень превращения возрастает, и диаграмма смещается в область высоких температур; при этом область колебаний расширяется (кривые 3–5). При дальнейшем уменьшении скорости потока ($F \leq 5 \text{ см}^3/\text{с}$) в системе появляется множественность стационарных состояний, а область колебаний еще более расширяется в сторону высоких давлений (кривые 1 и 2).

Таким образом, при небольшой скорости потока реагентов в РИС может возникать множественность стационарных состояний. Для объяснения этого эффекта поступим следующим образом. Рассмотрим систему для стационарных состояний модели (2.107). Из первых трех уравнений возьмем зависимость скорости реакции от давления P_{CO} . Ее мы получили, проводя однопараметрический анализ модели (2.106). Зависимость скорости реакции от давления P_{CO} представлена на рис 2.26. В стационарном режиме для скорости реакции справедливо соотношение:

$$R_{CO_2} = k_4xy + k_5xz = k_1P_{CO}(1 - x - \delta y) - k_{-1}x. \quad (2.108)$$

Подставляя (2.108) в уравнение для изменения давления в реакторе (2.107)', получим, что на стационаре имеет место равенство:

$$R_{CO_2} = b(P_{CO}^0 - P_{CO}), \quad b = \frac{F}{V\sigma}. \quad (2.109)$$

Это равенство позволяет для каждого давления внутри реактора P_{CO} графически найти соответствующее давление P_{CO}^0 на входе в реактор. Для этого надо начертить прямую реактора до пересечения с графиком скорости реакции. Наклон прямой определяется коэффициентом b . Чем больше F , тем меньше прямая отклоняется от вертикали, и тем меньше P_{CO} отличается от P_{CO}^0 (рис. 2.26).

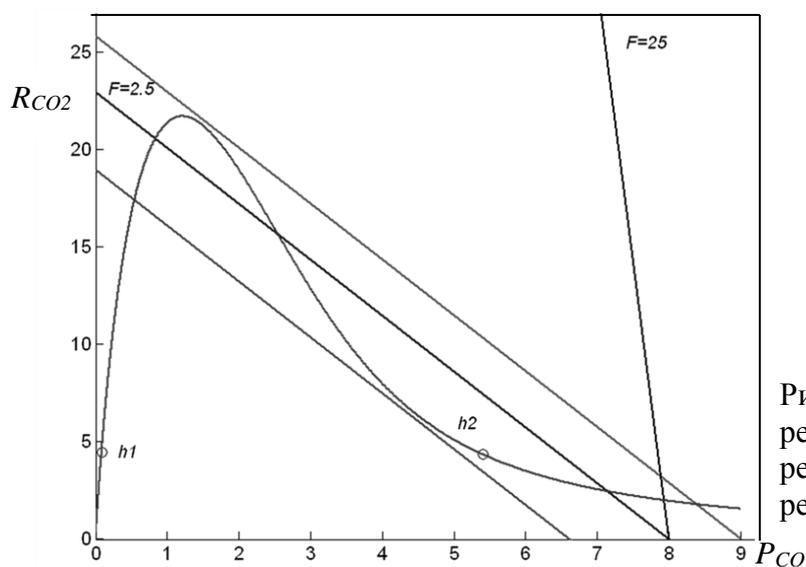


Рис. 2.26. Зависимость скорости реакции от давления внутри реактора; положение прямой реактора при разных F и P_{CO}^0

При больших скоростях F линия реактора пересекает кривую скорости реакции в одной точке (см. прямую реактора при $F=25$). При уменьшении потока наклон прямой увеличивается. При низких скоростях потока и больших значениях давления P_{CO}^0 линия реактора пересекает кривую скорости реакции уже в трех точках, то есть в системе появляется три стационарных состояния (см. прямую реактора при $F=2,5$).

Таким образом, динамика модели РИС (2.107) может качественно отличаться от динамики кинетической модели (2.106) при низких скоростях потока F .

2.4.8. Автоколебания в РИС, вызванные низкой скоростью прокачки

Учет конечной скорости потока в РИС может привести к появлению автоколебаний. Для этого в модели реакции без уравнения для реактора должна существовать множественность стационарных состояний, и кривая скорости реакции должна иметь S-образный вид. Тогда прямая реактора может пересечь график скорости реакции в неустойчивой части S-образной кривой. В этом случае в системе может возникнуть предельный цикл, окружающий единственную неустойчивую точку.

Построим такую модель. Рассмотрим систему Лэнгмюра–Хиншельвуда (2.46) и проведем однопараметрический анализ по давлению P_{CO} и по давлению P_{O_2} . На рис. 2.27, *a* и *б* изображены зависимости скорости реакции R_{CO_2} от параметра.

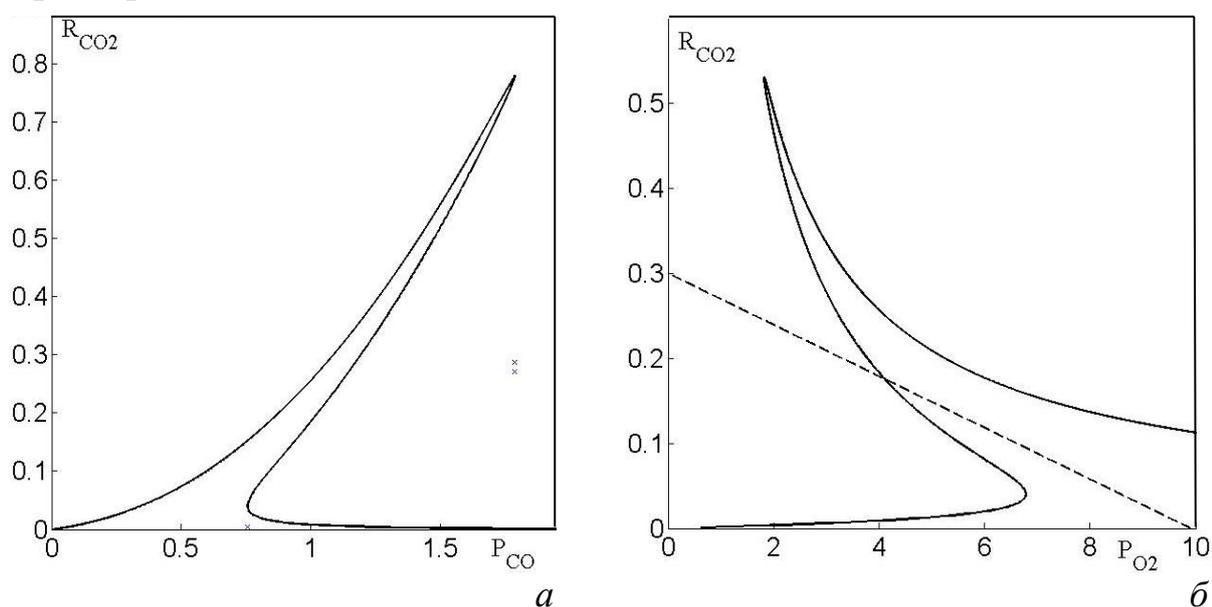


Рис. 2.27. Зависимость скорости реакции от давлений в системе Лэнгмюра–Хиншельвуда: *a* – от давления P_{CO} ; *б* – от давления P_{O_2} ; --- прямая реактора

Мы знаем, что система (2.46) может иметь множественность стационарных состояний, но не имеет автоколебаний, что и отражено на графиках. Множественность стационарных состояний находится в интервале давлений между двумя точками поворота кривой на графике, соответствующих

точкам седло-узловой бифуркации. Ветвь, описывающая средние значения скорости реакции – неустойчива. Поскольку прямая реактора всегда имеет отрицательный наклон, то только в случае б) (рис. 2.27) она может пересечь кривую зависимости R_{CO_2} в единственной неустойчивой точке.

Допишем к системе (2.46) уравнение для изменения давления кислорода в реакторе идеального смешения, получим:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= k_1 P_{CO} (1 - x - y) - k_{-1} x - k_3 xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 P_{O_2} (1 - x - y)^2 - k_{-2} y^2 - k_3 xy, \\ \frac{dP_{O_2}}{dt} &= \gamma (P_{O_2}^0 - P_{O_2}) - \sigma (k_2 P_{O_2} (1 - x - y)^2 - k_{-2} y^2).\end{aligned}\quad (2.110)$$

Если скорость прокачки кислорода невелика и лимитирующим процессом является подача кислорода в реактор, то в модели РИС (2.110) возникают автоколебания, представляющие собой периодические всплески скорости реакции.

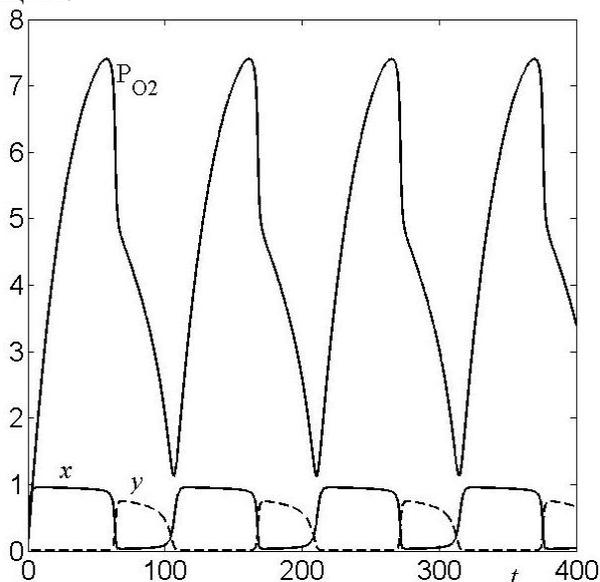


Рис. 2.28. Колебания поверхностных концентраций $[CO]$ (x), кислорода (y) и давления P_{O_2} в реакторе при $P_{O_2}^0=9,9$ Торр; ($k_1 P_{CO}=1$, $k_{-1}=0,04$, $k_{-2}=0,02$, $k_3=10$; $\gamma=0,1$; $\sigma=3,3$)

На рис. 2.28. изображен вид колебаний давления кислорода в РИС и концентраций адсорбированных веществ на поверхности. Мы видим, что степень превращения очень высокая, и реактор оказывает сильное воздействие на процессы, протекающие на поверхности.

2.4.9. Термокинетические автоколебания

Автоколебания могут возникнуть в случае экзотермической реакции при определенном соотношении между тепловыделением и теплооттоком. Здесь главной причиной возникновения колебаний является нелинейная зависимость скорости реакции от температуры, описываемая законом Аррениуса. В приближении реактора идеального смешения модели термокинетики представляют собой многопараметрические системы ОДУ, в которых одна из

фазовых переменных – температура. Впервые термокинетические модели были рассмотрены в рамках теории горения Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем и Д.А. Франк-Каменецким. Базовой моделью здесь служит модель Зельдовича–Семенова, для которой систему безразмерных параметров предложил Д.А. Франк-Каменецкий [2],[14]. В теории химических реакторов принята аналогичная модель РИС с другой системой безразмерных параметров.

Здесь мы рассмотрим простейшую модель экзотермической реакции первого порядка, происходящей в реакторе идеального смешения, которая при определенных условиях может демонстрировать как множественность стационарных состояний, так и автоколебания. Система уравнений модели для изменения концентрации x и температуры T внутри реактора имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \gamma(x^0 - x) - k \exp(-E/(RT)) \cdot x, \\ \frac{dT}{dt} &= \gamma(T^0 - T) + \beta \cdot k \exp(-E/(RT)) \cdot x + \alpha_1(T^s - T), \end{aligned} \quad (2.111)$$

$$\gamma = q/V, \quad \beta = \frac{-\Delta H}{c_p \cdot \rho}, \quad \alpha_1 = \frac{h \cdot S}{c_p \cdot \rho \cdot V},$$

где x^0 и T^0 – концентрация и температура на входе в реактор; q – скорость потока; T^s – температура стенок; V , S – объем и площадь стенок реактора; ρ , c_p – плотность и теплоемкость реакционной смеси; h – коэффициент теплоотдачи; $-\Delta H$ – тепловой эффект реакции.

Хотя введение в рассмотрение безразмерных переменных и параметров позволяет снизить число параметров, оказывающих существенное влияние на динамику процесса, но затрудняет понимание того, какой реальный физический параметр приводит к колебаниям или множественности. Поэтому мы не будем проводить обезразмеривание системы (2.111). Объединим во втором уравнении два линейных члена, описывающих теплоотток из реактора. Рассматриваемая система примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \gamma(x^0 - x) - k \exp(-E/(RT)) \cdot x, \quad \gamma = q/V, \\ \frac{dT}{dt} &= \alpha(T^0 - T) + \beta \cdot k \exp(-E/(RT)) \cdot x, \end{aligned} \quad (2.112)$$

где α – эффективный коэффициент теплоотдачи; β – эффективный коэффициент тепловыделения; T^0 – эффективная внешняя температура.

Понятно, что в изотермическом случае (при интенсивном теплообмене с внешней средой), когда температура в реакторе постоянная и равна внешней температуре, данная реакция демонстрирует единственное устойчивое стационарное состояние. Проведем параметрический анализ системы (2.112) и найдем области множественности стационарных состояний и автоколебаний. Из первого уравнения для стационаров исключим переменную x , получим:

$$x = \frac{\gamma \cdot x^0}{\gamma + k \exp(-E/(RT))}. \quad (2.113)$$

Из второго уравнения найдем зависимость какого-либо параметра от переменной T , например, $\alpha(T)$:

$$\alpha = \frac{\beta \cdot k \exp(-E/(RT)) \cdot \gamma \cdot x^0}{(\gamma + k \exp(-E/(RT)))(T - T^0)}. \quad (2.114)$$

Выберем некоторые значения параметров k и E , характеризующих реакцию, концентрацию x^0 на входе положим равной 0,5, скорость потока $\gamma > 5$, а внешнюю температуру – больше 400 К, чтобы скорость реакции не была мала. Ясно, что интересные нелинейные явления могут возникнуть только при достаточно большом тепловыделении, поэтому положим $\beta > 1000$. Базовый набор параметров будет иметь вид:

$$k = 10^7 \text{ с}^{-1}, \quad E = 14000 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}, \quad R = 1,987,$$

$$x^0 = 0,5, \quad T^0 = 450, \quad \beta = 1200, \quad \gamma > 5, \quad \alpha > \gamma$$

Выпишем элементы матрицы Якоби \mathbf{A} на стационаре:

$$a_{11} = -\gamma - k \exp(-E/(RT)) < 0, \quad a_{12} = -\frac{E}{RT^2} k \exp(-E/(RT)) x(T) < 0,$$

$$a_{21} = \beta \cdot k \exp(-E/(RT)) > 0, \quad a_{22} = -\alpha + \frac{E}{RT^2} \beta \cdot k \exp(-E/(RT)) x(T),$$

$$S_A = a_{11} + a_{22},$$

$$\Delta_A = \gamma \cdot \alpha + \alpha \cdot k \exp(-E/(RT)) - \gamma \frac{E}{RT^2} \beta \cdot k \exp(-E/(RT)) x(T) =$$

$$= -\alpha[-\gamma - k \exp(-E/(RT)) + \frac{\gamma}{\alpha} (-\frac{E}{RT^2} \beta \cdot k \exp(-E/(RT)) x(T) - \alpha + \alpha)] = \quad (2.115)$$

$$= -\alpha[a_{11} + \frac{\gamma}{\alpha} a_{22} + \gamma].$$

Приравнивая к нулю последовательно след S_A и определитель Δ_A матрицы \mathbf{A} , нетрудно найти параметрические зависимости для линии нейтральности и линии кратности на плоскости двух параметров. В качестве основных двух параметров возьмем коэффициенты α и γ . Из выражения для определителя (2.115) следует, что автоколебания могут возникнуть только при $\alpha > \gamma$. Действительно, предельный цикл окружает стационарную точку типа неустойчивого узла или фокуса, у которой $S_A > 0$, $\Delta_A > 0$. Но если $S_A > 0$, то, как видно из (2.115), при $\alpha \leq \gamma$ $\Delta_A < 0$, то есть стационарная точка имеет тип седла. Поскольку $a_{11} < 0$, то след S_A может стать больше нуля за счет элемента a_{22} , который может стать положительным при достаточно большом коэффициенте β .

Параметрические зависимости для линии кратности и линии нейтральности на плоскости параметров (γ, α) находим следующим образом.

Для каждого значения $T \in (T^0, 1000]$ последовательно вычисляем 1) для линии

кратности: а)
$$\gamma(T) = \frac{k \cdot \exp(-E/(RT))}{(E(T - T^0)/(RT^2) - 1)};$$

б) $x(\gamma, T)$ – по формуле (2.113) и в) $\alpha(\gamma, T)$ – по формуле (2.114).

2) Для определения линии нейтральности решаем квадратное уравнение:

$$A \cdot \gamma^2 + B \cdot \gamma + C = 0, \quad \text{где}$$

$$A = 1, \quad B = k \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left[2 + \beta \cdot x_0 \left(\frac{1}{T - T^0} - \frac{E}{RT^2}\right)\right], \quad C = k^2 \cdot \exp\left(-\frac{2E}{RT}\right)$$

и находим его корни: $\gamma_{1,2}(T) = 0,5(-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC})$.

Далее по формулам (2.113) и (2.114) соответственно вычисляем $x(\gamma_{1,2}, T)$ и

$\alpha(\gamma_{1,2}, T)$. Параметрический портрет реакции на плоскости (γ, α) представлен

на рис. 2.29. В области I существует единственное устойчивое стационарное состояние; в области II существует устойчивый предельный цикл, окружающий единственную неустойчивую стационарную точку; в областях III и IV система имеет три стационарных состояния. Часть линии нейтральности h , которая проходит внутри области множественности, заключенной между двумя ветвями линии кратности sn_1 и sn_2 , не является бифуркацией рождения цикла, а приводит лишь к потере устойчивости стационара. Так что в области III существует два неустойчивых стационара и один устойчивый, а в области IV – наоборот: один неустойчивый и два устойчивых стационара. C и TB – это точки бифуркации ко-размерности 2. Точка C соответствует трехкратному корню и является точкой возврата на линии кратности, а в точке TB пересекаются линии кратности и нейтральности и два собственных значения матрицы A обращаются в ноль.

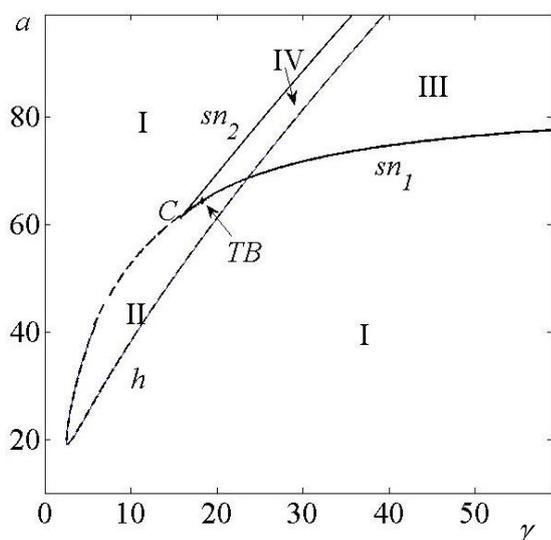


Рис. 2.29. Параметрический портрет модели (2.112) на плоскости (γ, α) :

II – область автоколебаний;
III, IV – области множественности стационарного состояния;
I – область единственности стационарного состояния

Зафиксируем параметр γ и сделаем вертикальный разрез на рис. 2.29 так, чтобы прямая разреза пересекала область автоколебаний II. Зависимость стационарных состояний от параметра α представлена на рис. 2.30, *а* и *б*. Колебания начинаются и заканчиваются в точках сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа h_1 и h_2 . Вид колебаний концентрации вещества X и температуры T внутри реактора для одного набора параметров показан на рис. 2.30, *в* и *г*.

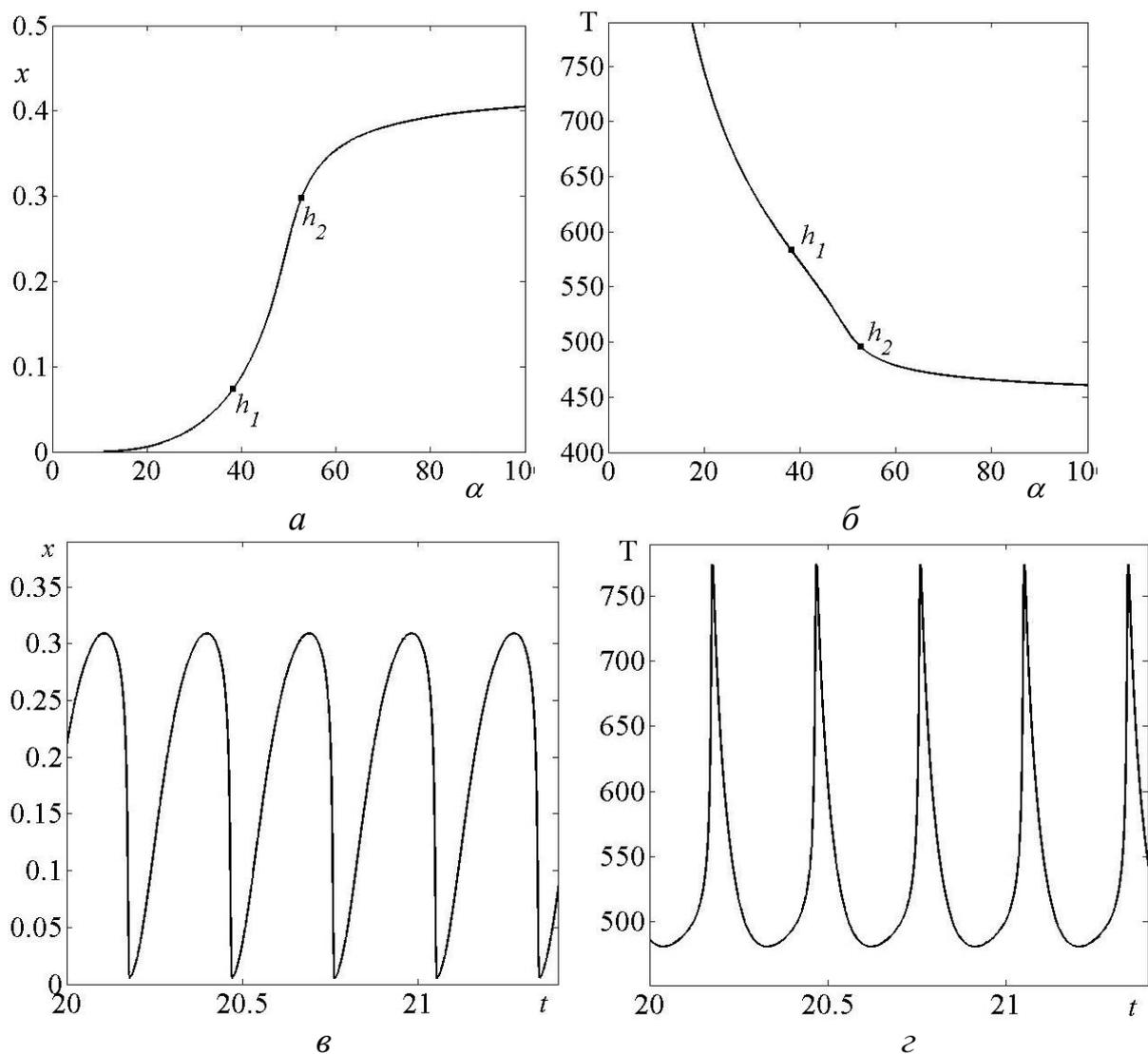


Рис. 2.30. Динамика модели (2.112) при $\gamma=10$:

а, *б* – зависимость стационарных значений концентрации x и температуры T внутри реактора от параметра α ; *в*, *г* – вид термокинетических колебаний при $\alpha=45$

Механизм термокинетических колебаний заключается в следующем. При высокой концентрации вещества X в реакторе и плохом теплоотводе начинает резко расти температура внутри реактора, при этом возрастает скорость реакции, а значит, и скорость расхода вещества X . Поскольку скорость потока невелика, то это приводит к тому, что в реакторе начинает падать концентрация x , с другой стороны при увеличении разности температур $T - T_0$ возрастает скорость теплоотвода, а значит, и температура начинает падать.

2.4.10. Сложные термокинетические колебания реакции окисления СО на палладиевом цеолитном катализаторе

Учет тепловыделения в химической реакции, демонстрирующей кинетические автоколебания, может привести к существенному усложнению динамики системы. Вблизи границ областей существования кинетических колебаний, где они резко появляются или исчезают, система очень чувствительна к изменению параметров. Изменение температуры в ходе реакции приводит к изменению скоростей элементарных стадий, а значит и параметров модели, что в свою очередь при определенных условиях приводит к появлению сложных квазипериодических и хаотических колебаний.

Рассмотрим реакцию окисления СО, происходящую на палладиевом цеолитном катализаторе. Палладиевый цеолитный катализатор представляет собой пористое вещество, состоящее из большого числа кристаллитов (радиус кристаллита $\sim 10^{-4}$ см) цеолита с внедренными в них кластерами Pd практически одного и того же размера (радиус кластера $\sim 10^{-6}$ см). Окись углерода и кислорода, диффундируя внутрь кристаллитов, адсорбируются на кластерах палладия и вступают в реакцию. Так как реакция идет с выделением тепла, то температура внутри матрицы цеолита может существенно отличаться от внешней температуры из-за плохого теплообмена.

Выше была исследована модель этой реакции, происходящей на поверхности микрокластера палладия, система (2.106). Было показано, что она имеет кинетические колебания, основанные на механизме окисления-восстановления поверхности катализатора. Математическая модель реакции окисления СО на палладиевом цеолитном катализаторе, учитывающая тепловые эффекты, получается добавлением к системе (2.106) еще одного уравнения для изменения температуры:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1^+ P_{CO} (1 - x - \delta y) - k_1^- x - k_3 xy - k_5 xz, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2^+ P_{O_2} \exp(-\alpha z) (1 - x - y)^2 - k_3 xy - k_4 y(1 - z), \end{aligned} \quad (2.116)$$

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= k_4 y(1 - z) - k_5 xz, \\ \frac{dT}{dt} &= -\alpha_T (T - T_{gas}) + \alpha_3 k_3 xy. \end{aligned} \quad (2.116)'$$

Здесь α_T – коэффициент обмена с внешней средой; α_3 – тепловой коэффициент реакции; $k_i = k_i(T)$ скорости элементарных стадий реакции (см. табл. 2.3), зависящие от температуры по закону Аррениуса; T и T_{gas} – температуры поверхности катализатора и внешняя температура, P_{CO} и P_{O_2} – парциальные давления газов. Положим $P_{O_2} = 160$ Торр, а $T = 473$ К.

от параметров теплообмена и тепловыделения. Расчеты системы ОДУ (2.116) при разных значениях α_T и α_3 позволили построить фазовую диаграмму состояний рассматриваемой системы (рис. 2.31). На ней приблизительно указаны границы областей с различным типом динамического поведения.

Фазовая диаграмма состояний модели. При больших значениях α_T имеет место быстрый теплообмен с внешней средой. Разница между внешней температурой и поверхностью кластера тем меньше, чем больше значение теплоотвода α_T , и поведение системы (2.116) близко к поведению изотермической системы (2.106). В области I на фазовой диаграмме исследуемая система (2.116) имеет единственное глобально устойчивое стационарное состояние, как и изотермическая система. При уменьшении теплоотвода α_T увеличивается разогрев кластера Pd, скорость реакции возрастает, и в системе возникают термокинетические колебания; h – линия сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа на диаграмме. При дальнейшем уменьшении теплообмена, как показали исследования, в системе появляется множественность стационарных состояний. При относительно небольших значениях α_T система (2.116) имеет три стационарных состояния, два из которых неустойчивы, а одно устойчивое.

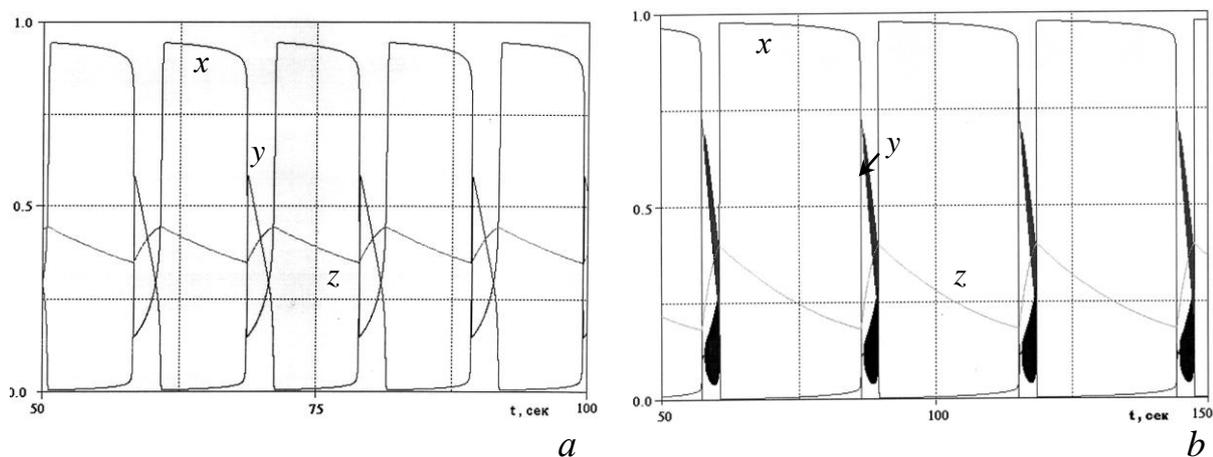


Рис. 2.32. Простые релаксационные и сложные «mixed-mode» колебания:
 $a - P_{CO}=0,85$ Торр; $b - P_{CO}=1,85$ Торр

При слабом теплоотводе разогрев становится очень сильным; скорость реакции и тепловыделение резко возрастают из-за зависимости константы скорости реакции от температуры. Поверхность катализатора не успевает охлаждаться. Высокая температура способствует тому, что адсорбирующиеся на поверхности частицы СО и кислорода тут же вступают в реакцию и снимаются с поверхности. При слабом теплоотводе колебания в системе прекращаются, и реакция идет в стационарном режиме (область V на диаграмме).

При значениях α_T , лежащих между этими диапазонами, в системе наблюдаются термокинетические колебания различного типа. Вблизи линии бифуркации Хопфа в узкой области II наблюдаются колебания с малой

амплитудой, которые при уменьшении значения α_T переходят в типичные релаксационные автоколебания (область III_a). При дальнейшем уменьшении параметра теплообмена, в системе появляются многовитковые колебания с разной амплитудой и разным периодом одного витка, так называемые «mixed-mode» колебания. «Mixed-mode» колебания в модели можно условно разделить на более простые, которые наблюдаются в области III_b и – более сложные – в области IV. При других значениях давления P_{CO} диаграмма выглядит аналогичным образом.

Вид простых релаксационных автоколебаний и сложных «mixed-mode» колебаний представлен на рис. 2.32, а и б. Проекция траекторий на фазовую плоскость (x, y) , описывающие разные типы автоколебаний, показаны на рис. 2.33, а – е. На рис. 2.33 а и б изображены предельные циклы для автоколебаний из области III_a ; следующие четыре фазовые плоскости на рис. 2.33, в – е соответствуют сложным «mixed-mode» колебаниям из области IV.

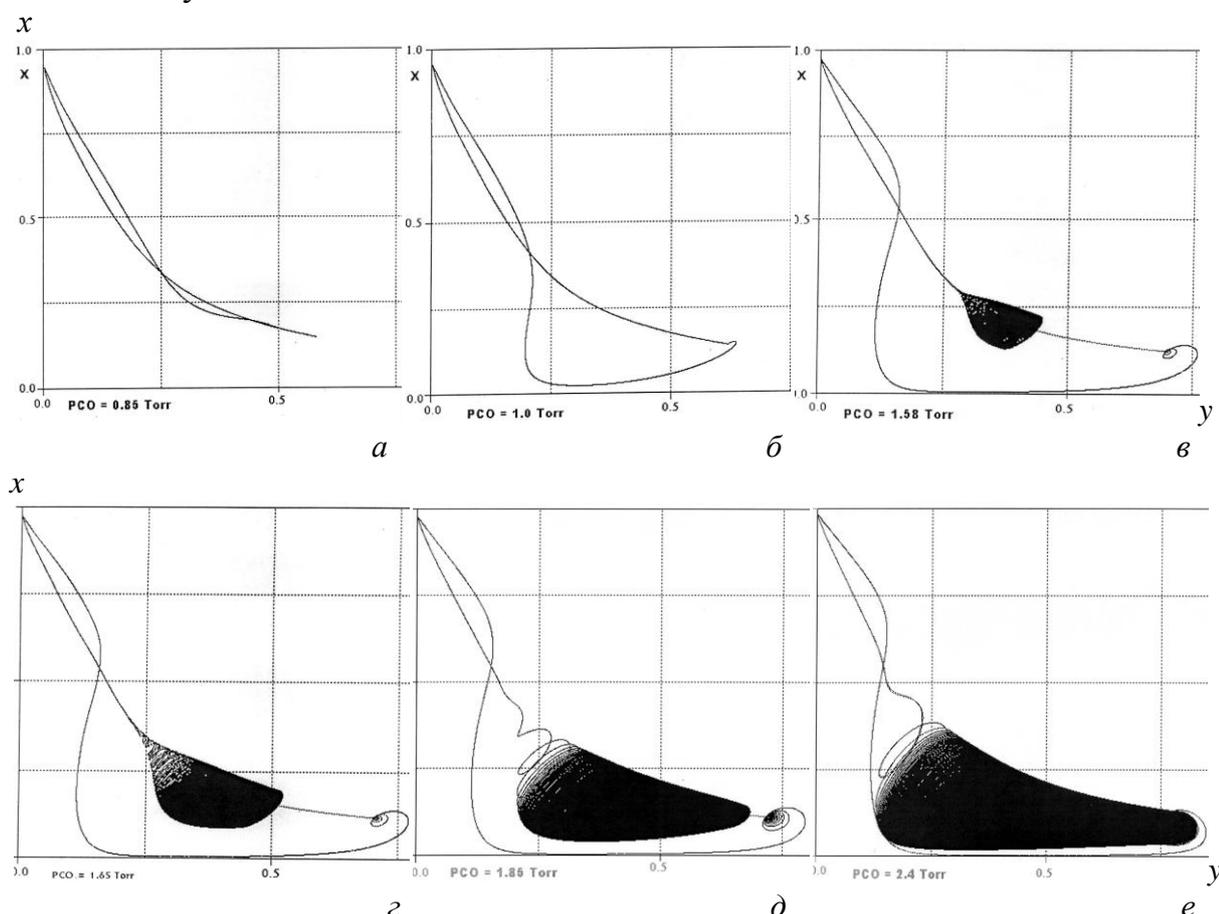


Рис. 2.33. Фазовые портреты, соответствующие различным типам автоколебаний при разных значениях давления P_{CO} [Торр] ($\alpha_3=1800$, $\alpha_T=2000$):
а – 0,85; б – 1,0; в – 1,58; г – 1,65; д – 1,85; е – 2,4

Каждый цикл сложных «mixed-mode» колебаний состоит из одного большого колебания и многих мелких колебаний, число которых может достигать до нескольких сотен и даже тысяч. При этом в фазовом пространстве системы формируется странное притягивающее множество, напоминающее вид осинового гнезда, вокруг которого вьется траектория. Размер этого «гнезда»

и количество оборотов, совершаемое траекторией, зависит от значений параметров. Когда мы находимся вблизи границ области IV, размер «гнезда» небольшой, и чем ближе к границе, тем оно меньше. Наоборот, при движении вглубь области, «гнездо» постепенно увеличивается в размерах, количество оборотов вокруг него растет. Наконец, образуется один большой «кокон» (рис. 2.33, e), который увеличивается по мере движения вглубь области.

При уменьшении давления CO или при увеличении внешней температуры T_{gas} область сложных колебаний IV сдвигается в сторону увеличения параметра α_3 . Наоборот, при увеличении P_{CO} , область IV сдвигается в сторону меньших значений α_3 . При еще большем увеличении давления траектория системы, вращающаяся вокруг сложного аттрактора, срывается и выходит на тот или иной стационар.

Бифуркационный анализ. Чтобы разобраться в столь сложном динамическом поведении модели (2.116) проведем ее параметрический анализ. Основным управляющим параметром будет давление монооксида углерода P_{CO} ; параметры теплоотвода и тепловыделения зафиксируем, положив $\alpha_3 = 1800$, $\alpha_T = 2000$.

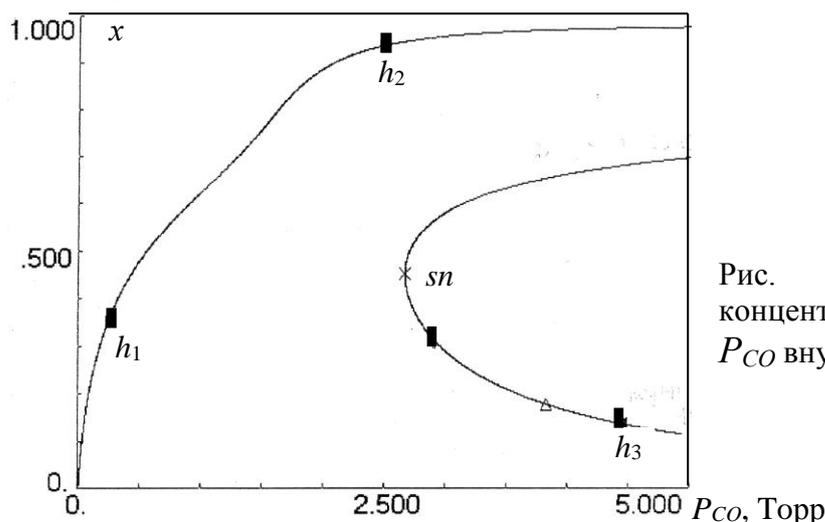


Рис. 2.34. Зависимость концентрации x от давления P_{CO} внутри реактора

Бифуркационный анализ стационарных состояний модели показал, что она может иметь от одного до трех стационаров, лежащих на разных ветвях (рис. 2.34). Первое стационарное состояние существует при всех допустимых значениях давления P_{CO} . Оно устойчиво при $P_{CO} < P_{CO}(h_1)$ и $P_{CO} > P_{CO}(h_2)$ ($P_{CO}(h_1) = 0,2428$; $P_{CO}(h_2) = 2,48043$) и неустойчиво при $P_{CO}(h_1) < P_{CO} < P_{CO}(h_2)$. Точки h_1 и h_2 являются точками сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа; в окрестности этих точек существуют устойчивые предельные циклы. Эта ветвь стационарных состояний соответствует реальным физическим решениям, поэтому назовем её *физической ветвью*.

Два других стационарных состояния образуют изолированную ветвь; она существует при $P_{CO} \geq P_{CO}(sn)$ ($P_{CO}(sn) \approx 2,67$). В точке седло-узловой бифуркации sn они сливаются (рис. 2.34). Одно из этих состояний неустойчиво при всех

значениях параметра и имеет тип седло-фокуса (верхняя часть ветви на диаграмме 2.34). Другое может быть как устойчивым, так и неустойчивым. Оно устойчиво при $P_{CO} > P_{CO}(h_3) = 4,4756$ Торр. При P_{CO} меньше этого значения в системе в результате сверхкритической бифуркации Андронова–Хопфа возникает малый устойчивый предельный цикл. Этот цикл устойчив в некотором диапазоне изменения параметра. При дальнейшем уменьшении давления P_{CO} этот цикл испытывает некоторые бифуркации и теряет свою устойчивость. В системе вплоть до $P_{CO}(h_2)$ единственным устойчивым стационаром является стационар, лежащий на физической ветви.

Стационарные состояния, принадлежащие изолированной ветви, не отвечают физически разумным решениям, поскольку как видно из рис. 2.34 концентрация CO на нижней ветке с увеличением давления падает, при этом скорость реакции и температура сильно растут. С физической точки зрения это не допустимо. Однако, нефизическая ветвь сильно влияет на динамику системы.

Система (2.106), представляющая собой первые три уравнения исследуемой модели, имеет единственное стационарное состояние. Причину возникновения множественности стационарных состояний в неизотермической модели (2.116) можно объяснить следующим образом. Из первых трех уравнений найдем зависимость скорости реакции от температуры в стационарном режиме и подставим в четвертое уравнение, получим:

$$R_{CO_2} = \frac{\alpha_T}{\alpha_3} (T - T_{gas}), \quad (2.117)$$

где $R_{CO_2} = k_3 x y$ – скорость реакции, а правая часть представляет собой прямую теплообмена, описывающую связь между внешней температурой и температурой в реакторе.

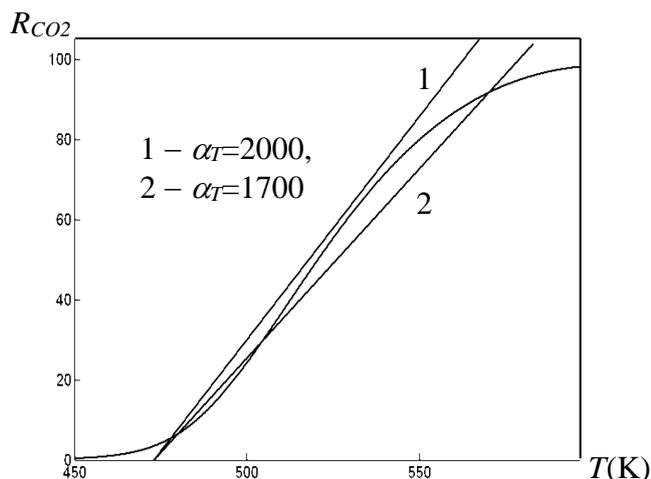


Рис. 2.35. Зависимость скорости реакции от температуры; влияние интенсивности теплообмена на появление области множественности; $P_{CO} = 2,4$ Торр, $\alpha_3 = 1800$

Решение уравнения (2.117) найдем графическим способом. На рис. 2.35 нарисованы графики зависимости скорости реакции и прямой теплообмена от значения температуры. Видно, что прямая теплообмена может пересекать график скорости реакции в одной или трех стационарных точках в зависимости от наклона, то есть от значения α_T . При $\alpha_T > 2000 \text{ c}^{-1}$ (при хорошем теплообмене с

окружающей средой) в системе наблюдается единственное стационарное состояние (прямая 1), – прямая пересекает график скорости в одной точке. При меньших значениях α_T теплообмен ухудшается, и возможно возникновение трех стационарных состояний (прямая 2).

На рис. 2.36 представлена бифуркационная диаграмма, показывающая зависимость концентрации поверхностного кислорода y на стационаре и локальных максимумов этой концентрации ($\max\{y\}$) в колебаниях от значения давления P_{CO} . Стационар и простой цикл характеризуются одной точкой на диаграмме. Чем больше разных локальных максимумов содержит периодическое решение, тем больше точек – на диаграмме. Сложные «mixed-mode» колебания, имеющие сотни и тысячи локальных максимумов, описываются сплошной черной вертикальной полосой, в которую сливаются максимумы.

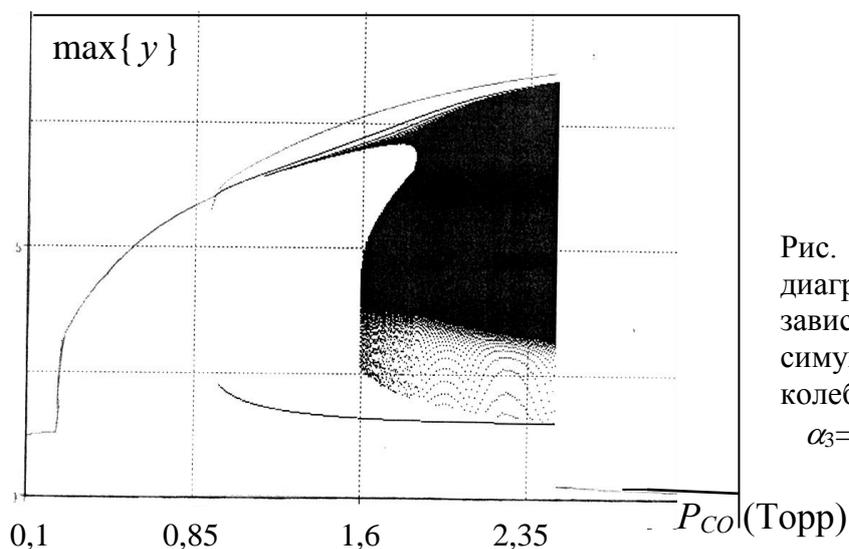


Рис. 2.36. Бифуркационная диаграмма, показывающая зависимость локальных максимумов концентрации y в колебаниях от давления P_{CO} ; $\alpha_3=1800$, $\alpha_T=2000$

Посмотрим, что происходит при изменении параметра P_{CO} . При низких давлениях P_{CO} в системе существует единственный устойчивый стационар. В точке бифуркации Андронова–Хопфа при $P_{CO}(h_1)=0,2428$ происходит рождение цикла, амплитуда которого быстро растет с увеличением давления («ступенька» на диаграмме). При дальнейшем увеличении давления сначала появляются дополнительные максимумы и простой цикл превращается в многовитковый цикл, описывающий «mixed-mode» колебания. Затем, при $P_{CO} \cong 1,58$ происходит рождение сложного притягивающего множества в фазовом пространстве системы (рис. 2.37). Траектория долго наматывается на него пока не выйдет из области его притяжения. При дальнейшем увеличении давления размер аттрактора увеличивается, и число витков возрастает. Аттрактор существует вплоть до значения $P_{CO} \cong 2,48038$, где он сталкивается с циклом, теряет свою устойчивость и исчезает (бифуркация обмен устойчивостью). Устойчивый цикл рождается в точке бифуркации h_2 и существует в очень узком диапазоне давления CO. При $P_{CO} > P_{CO}(h_2)$ в системе наблюдается устойчивый стационар (линия внизу на диаграмме).

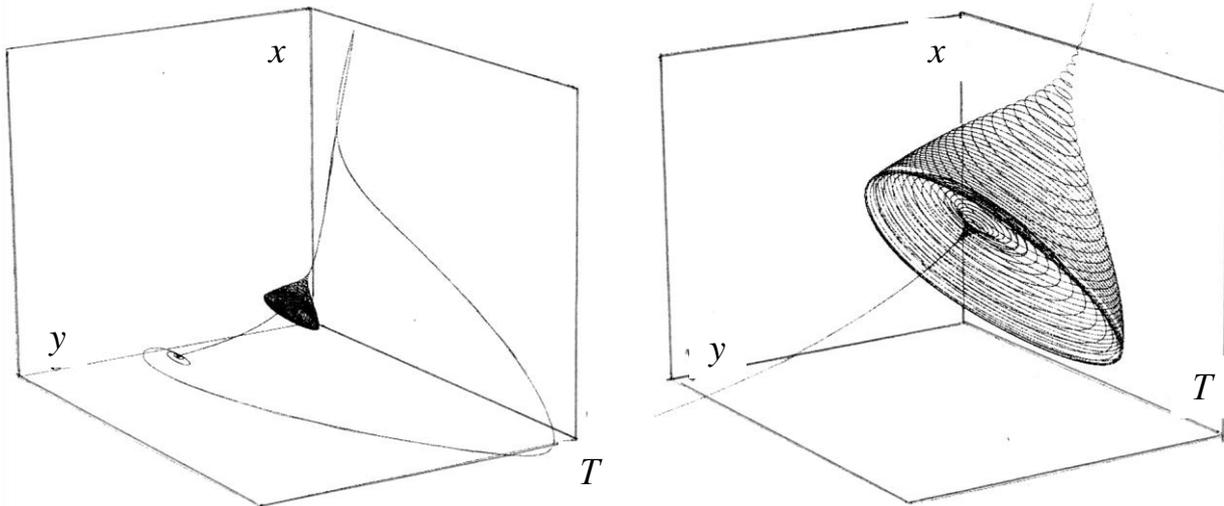


Рис. 2.37. Замкнутая траектория, описывающая сложные «mixed-mode» колебания в фазовом пространстве системы (слева) и ее фрагмент в более крупном масштабе (справа)

Скорее всего, что найденные «mixed-mode» колебания представляют собой квазипериодические решения системы ОДУ, а сложный аттрактор – это тор в четырехмерном фазовом пространстве системы. Точный ответ затруднен в связи с очень большой чувствительностью решения к параметрам численного метода и требованием огромной точности вычислений.

Глава 3. ЯВЛЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМАХ ТИПА РЕАКЦИЯ-ДИФФУЗИЯ

3.1. Стационарные диссипативные структуры

3.1.1. Структуры Тьюринга

В этой главе мы будем рассматривать явления пространственно-временной самоорганизации, которые возникают в нелинейных открытых реакционных системах с диффузией. И начнем мы с изучения *стационарных диссипативных структур*, или *стационарных пространственно-неоднородных состояний*. Подобно тому, как однородные по пространству стационары в точечной модели реакции могут служить аттракторами, стационарные диссипативные структуры могут описывать установившиеся режимы эволюции реакционной системы. Неоднородные структуры наблюдаются в реакциях Белоусова–Жаботинского, в лабораторной плазме, в бареттере и в некоторых гетерогенных каталитических реакциях на поверхности катализатора. Стационарные диссипативные структуры встречаются в физико-химических системах намного реже, чем различные автоволновые явления, но именно с них началось исследование пространственно-временной самоорганизации.

Еще в 1952 г. А. Тьюринг впервые поставил следующий принципиальный вопрос: могут ли в первоначально однородной среде, где идет химическая реакция и поддерживается постоянная температура, а перемешивание осуществляется за счет процессов диффузии, возникнуть и существовать

неоднородные по пространству распределения концентраций промежуточных продуктов. Другими словами, может ли в процессе эволюции происходить усложнение – *морфогенез*. Тьюрингом был сделан первый шаг в понимании механизмов химической эволюции; работа так и называлась: «Химические основы морфогенеза». Найденные им структуры стали называться *структурами Тьюринга* [16],[17].

В шестидесятых годах исследования структур Тьюринга было продолжено в Брюссельской школе И. Пригожина [14]. Здесь они получили название «диссипативные структуры», которое отражает термодинамический подход к проблеме. Диссипативные структуры возникают в реакционно-диффузионной системе за счет притока энергии и вещества из внешней среды.

Базовой моделью для изучения условий возникновения стационарных диссипативных структур является система двух дифференциальных уравнений с частными производными параболического типа:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1(x,t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + f_1(y_1, y_2, \vec{\alpha}), \\ \frac{\partial y_2(x,t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + f_2(y_1, y_2, \vec{\alpha}), \end{aligned} \quad 0 < x < L, \quad t > 0. \quad (3.1)$$

где x – пространственная координата; t – время. Неизвестные функции $y_1(x,t)$, $y_2(x,t)$ описывают распределение концентраций. Члены со второй частной производной описывают «диффузию» ($D_1 > 0$, $D_2 > 0$ – коэффициенты диффузии), а функции f_1 , f_2 задают «реакцию». Через вектор $\vec{\alpha}$ обозначены параметры.

Задача рассматривается на отрезке $0 < x < L$. На концах отрезка обычно задаются либо граничные условия первого рода (Дирихле):

$$y_i(0,t) = \bar{y}_i, \quad y_i(L,t) = \bar{\bar{y}}_i, \quad i = 1, 2, \quad (3.2)$$

или второго рода (Неймана):

$$\frac{\partial y_i(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial y_i(L,t)}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2. \quad (3.2')$$

Условия (3.2) означают, что на концах отрезка поддерживаются определенные концентрации веществ. А условия (3.2') описывают отсутствие потока промежуточных веществ через границы, то есть условия «не протекания».

В начальный момент времени определены начальные условия:

$$y_1(x,0) = y_1^0(x), \quad y_2(x,0) = y_2^0(x), \quad 0 \leq x \leq L. \quad (3.3)$$

Задача (3.1)–(3.3) может иметь ряд инвариантных решений, описывающих установившиеся режимы эволюции начальных данных. В этом разделе рассматриваются независимые от времени, стационарные решения.

Пространственно-однородные стационарные решения. Предположим, что функции f_1 , f_2 таковы, что задача (3.1)–(3.3) имеет при любых

допустимых значениях параметров $\vec{\alpha}$, по крайней мере, одно пространственно-однородное стационарное состояние (\bar{y}_1, \bar{y}_2) , $\bar{y}_1 \equiv const$, $\bar{y}_2 \equiv const$. Оно удовлетворяет уравнениям:

$$f_1(\bar{y}_1, \bar{y}_2) \equiv 0, \quad f_2(\bar{y}_1, \bar{y}_2) \equiv 0.$$

Пространственно-неоднородные стационарные решения, или диссипативные стационарные структуры. Стационарные диссипативные структуры являются решением $\tilde{y}_1(x)$, $\tilde{y}_2(x)$ системы (3.1), зависящим от пространственной координаты и не зависящим от времени. Они подчиняются системе нелинейных уравнений вида:

$$D_1 \frac{d^2 \tilde{y}_1}{dx^2} + f_1(\tilde{y}_1, \tilde{y}_2, \alpha) = 0,$$

$$D_2 \frac{d^2 \tilde{y}_2}{dx^2} + f_2(\tilde{y}_1, \tilde{y}_2) = 0,$$

$$0 < x < L.$$

и граничным условиями (3.2) или (3.2').

Эти решения могут существовать только при определенных условиях, накладываемых на свойства реакции (функции f_1 , f_2) и на коэффициенты матрицы диффузии \mathbf{D} . Определим эти условия.

3.1.2. Условия возникновения стационарных диссипативных структур. Бифуркация Тьюринга

Стационарные диссипативные структуры часто возникают в системе в результате бифуркации, получившей название *бифуркации Тьюринга*. А.Тьюринг на примере одной химической реакции, описываемой системой дифференциальных уравнений типа реакция-диффузия (3.1), показал, что «включение» диффузии может привести к парадоксальному результату – потере устойчивости пространственно-однородного состояния и возникновению пространственно-неоднородных стационарных распределений концентраций по пространству [10],[14],[17]. То есть устойчивый в точечной системе стационар становится неустойчивым в системе с диффузией (3.1). Выведем необходимые условия неустойчивости Тьюринга.

Устойчивость стационарных решений. Предположим, что в отсутствие диффузии пространственно-однородный стационар устойчив. Тогда выполняются следующие условия для элементов матрицы Якоби \mathbf{A} :

$$S_{\mathbf{A}} = a_{11} + a_{22} < 0, \quad (3.4)$$

$$\Delta \mathbf{A} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0, \quad (3.5)$$

где $S_{\mathbf{A}}$ – это след; а $\Delta \mathbf{A}$ – определитель матрицы \mathbf{A} .

Выясним, при каких условиях устойчивый в системе ОДУ пространственно-однородный стационар (\bar{y}_1, \bar{y}_2) теряет устойчивость в системе с диффузией (3.1), и от него ответвляется пространственно-неоднородное

стационарное решение. Для этого проведем линейный анализ устойчивости. Положим:

$$u_1(x,t) = \bar{y}_1 + u_1(x,t), \quad u_2(x,t) = \bar{y}_2 + u_2(x,t), \quad (3.6)$$

где функции $u_1(x,t)$, $u_2(x,t)$ описывают малые возмущения стационара. Подставляя представление (3.6) в систему (3.1) и ограничиваясь линейными членами при разложении в ряд Тейлора функций f_1 , f_2 , получим линейную систему относительно малых возмущений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1(x,t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + a_{11}u_1 + a_{12}u_2, \\ \frac{\partial u_2(x,t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + a_{21}u_1 + a_{22}u_2, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где a_{ij} – коэффициенты матрицы Якоби \mathbf{A} на стационаре (\bar{y}_1, \bar{y}_2) . На концах отрезка для функций $u_1(x,t)$, $u_2(x,t)$ поддерживаются однородные условия первого или второго рода.

Из теории линейных дифференциальных уравнений параболического типа известно, что частные решения системы (3.7) можно искать в виде:

$$u_1(x,t) = C_1 e^{\gamma t} \Psi(x), \quad u_2(x,t) = C_2 e^{\gamma t} \Psi(x), \quad (3.8)$$

где $\Psi(x) = \sin kx$ для граничных условий Дирихле и $\Psi(x) = \cos kx$ для граничных условий Неймана; $k = \pi n/L$, $n = 1, 2, \dots$; k – это волновое число; n – номер гармоники; γ – показатель скорости роста гармоники с номером n .

Общее решение линейной системы, отвечающее произвольным начальным возмущениям, представляет собой суперпозицию частных решений (3.8). Подставляя представление (3.8) в систему (3.7), получаем систему линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов C_j :

$$\begin{pmatrix} -k^2 D_1 + a_{11} - \gamma & a_{12} \\ a_{21} & -k^2 D_2 + a_{22} - \gamma \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.9)$$

Для того, чтобы однородная система (3.9) имела нетривиальное решение, необходимо, чтобы ее определитель был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} -k^2 D_1 + a_{11} - \gamma & a_{12} \\ a_{21} & -k^2 D_2 + a_{22} - \gamma \end{vmatrix} = 0. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) есть не что иное, как уравнение для определения собственных чисел γ матрицы \mathbf{B} , являющейся аналогом матрицы Якоби \mathbf{A} для уравнения с диффузией (3.1):

$$\mathbf{B} = \mathbf{A} - k^2 \mathbf{D}, \quad (3.11)$$

где \mathbf{D} – это диагональная матрица диффузии; а \mathbf{A} – матрица Якоби. Из (3.10) получаем уравнение для нахождения собственных значений γ матрицы \mathbf{B} :

$$\gamma^2 - S_{\mathbf{B}}\gamma + \Delta\mathbf{B} = 0, \quad (3.12)$$

где $S_{\mathbf{B}}$ – это след; а $\Delta\mathbf{B}$ – определитель матрицы \mathbf{B} :

$$S_{\mathbf{B}} = S_{\mathbf{A}} - (D_1 + D_2)k^2, \quad (3.13)$$

$$\Delta\mathbf{B} = \Delta\mathbf{A} - (D_1a_{22} + D_2a_{11})k^2 + D_1D_2k^4. \quad (3.14)$$

Решая уравнение (3.12), находим собственные значения матрицы \mathbf{B} :

$$\gamma(k^2) = 0.5 \left(S_{\mathbf{B}} \pm \sqrt{S_{\mathbf{B}}^2 - 4\Delta\mathbf{B}} \right).$$

Таким образом, показатели скорости роста гармоник γ определяются собственными числами матрицы \mathbf{B} . Они зависят от волнового числа k , а значит, и от номера гармоники n . Гармоники $\Psi_n(x)$ с разным номером n имеют разную скорость роста и со временем могут «расходиться»; одни растут быстро, другие медленно, третьи вообще затухают. Поэтому уравнение (3.12) для показателей роста называют *дисперсионным*. Оно определяет устойчивые или неустойчивые моды.

Если для любой гармоники n оба характеристических числа $\gamma_1(n)$ и $\gamma_2(n)$ имеют отрицательные действительные части, то возмущение стационара затухает (функции $u_1(x,t)$, $u_2(x,t)$ (3.8) стремятся к нулю), тогда стационар – устойчив. Если хотя бы для одной гармоники с номером n^* одно из характеристических чисел будет иметь положительную действительную часть, то стационар будет неустойчивым.

Условия устойчивости матрицы \mathbf{B} задаются неравенствами:

$$S_{\mathbf{B}}(n) < 0, \quad \forall n = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.15)$$

$$\Delta\mathbf{B}(n) > 0, \quad \forall n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.16)$$

Границами области устойчивости матрицы \mathbf{B} являются либо $S_{\mathbf{B}} = 0$, либо $\Delta\mathbf{B} = 0$. В первом случае действительная часть пары комплексно сопряженных собственных чисел обращается в ноль: $\text{Re } \gamma_{1,2}(n^*) = 0$, $\gamma_{1,2}(n^*) = \pm iw$, а во втором случае одно действительное собственное число обращается в ноль: $\gamma_1(n^*) = 0$, $\gamma_2(n^*) < 0$.

Из (3.13) следует, что, так как $S_{\mathbf{A}} < 0$, то и $S_{\mathbf{B}} < 0$ для $\forall n$, а значит, условие устойчивости (3.15) выполняется. То есть наличие диффузии усиливает стабилизацию стационарного состояния по этому критерию, и чем больше номер n , тем устойчивее гармоника.

Рассмотрим теперь возможность нарушения условия устойчивости однородного стационара (3.16), то есть возможность выполнения неравенства:

$$\Delta\mathbf{B} = \Delta\mathbf{A} - (D_1a_{22} + D_2a_{11})k^2 + D_1D_2k^4 \leq 0. \quad (3.17)$$

Уравнение (3.17), описывающее зависимость определителя матрицы \mathbf{B} от волнового числа k , является биквадратным. На рис. 3.1 представлено несколько графиков биквадратной функции $\Delta\mathbf{B}(k^2)$ при разных значениях параметров. В случае 1 для всех гармоник выполняется условие устойчивости (3.16). В случае 2 существует единственное значение k_c^2 : $\Delta\mathbf{B}(k_c^2) = 0$. В случае 3 имеется интервал значений k^2 : $k_1^2 \leq k^2 \leq k_2^2$, для которых выполняется условие неустойчивости (3.17).

Из (3.17) следует, что необходимым условием неустойчивости является выполнение неравенства:

$$D_1 D_2 k^4 - (D_1 a_{22} + D_2 a_{11}) k^2 < 0,$$

или

$$\frac{a_{11}}{D_1} + \frac{a_{22}}{D_2} > k^2 > 0. \quad (3.18)$$

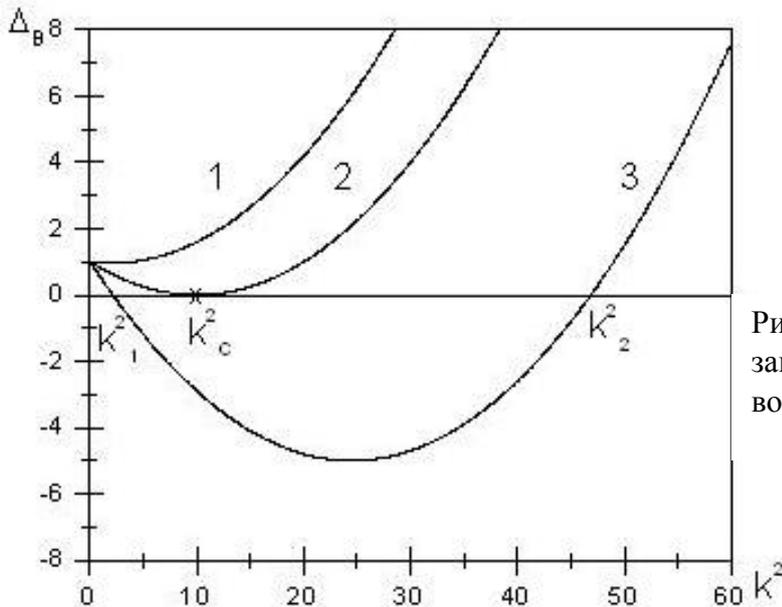


Рис. 3.1. Возможные виды графиков зависимости определителя $\Delta\mathbf{B}$ от волнового числа k

Напомним, что условие (3.18) должно выполняться совместно с неравенством (3.4): $S_{\mathbf{A}} = a_{11} + a_{22} < 0$. Отсюда получаем, что для возникновения неустойчивости Тьюринга необходимо, чтобы:

$$1) \text{sign } a_{11} \neq \text{sign } a_{22}, \quad (3.19)$$

$$2) D_1 \neq D_2. \quad (3.20)$$

Условие (3.19) означает, что одно из чисел a_{jj} матрицы Якоби \mathbf{A} , стоящее на диагонали, должно быть положительным, а другое отрицательным, так чтобы их сумма была бы отрицательной. То есть положительное число должно быть по модулю меньше отрицательного. Положительное число a_{jj} означает наличие положительной обратной связи в системе, что в химической системе соответствует автокатализу. Неравенство (3.20) говорит, что неустойчивость

Тьюринга может возникать только при неравных коэффициентах диффузии, причем меньший коэффициент диффузии отвечает той компоненте реакции, по которой идет автокатализ, это следует из условий (3.18) и (3.4).

Пусть для определенности $a_{11} > 0$, а $a_{22} < 0$, тогда $D_1 < D_2$, и, как следует из (3.18), по крайней мере, должно выполняться неравенство:

$$\frac{D_1}{D_2} < \frac{a_{11}}{|a_{22}|}. \quad (3.21)$$

Более точное минимально необходимое отношение коэффициентов диффузии для возникновения неустойчивости Тьюринга можно найти, анализируя неравенство (3.17), что и будет сделано ниже для конкретной модели.

Заметим, однако, что выполнение условия неустойчивости (3.17) для одного значения k_c^2 или некоторого интервала значений k^2 : $k_1^2 \leq k^2 \leq k_2^2$ еще не означает, что однородный стационар потеряет устойчивость. Для потери устойчивости необходимо, чтобы длина отрезка, на котором идет реакция, была бы достаточно большой, такой чтобы там помещалась хотя бы одна самая простая структура, соответствующая неустойчивой первой гармонике $n=1$. То есть существует критическая длина L^* :

$$L^* = \frac{\pi}{\tilde{k}}, \text{ где либо } \tilde{k} = k_c, \text{ либо } \tilde{k} = k_2. \quad (3.22)$$

При $L > L^*$ существует одна или несколько неустойчивых гармоник n_j , у которых положительные показатели роста γ . Эти неустойчивые гармоники начинают расти, и система выходит из состояния однородного равновесия. Однако из-за наличия нелинейных отрицательных обратных связей неустойчивости не развиваются до бесконечности, и система стабилизируется в пространственно-неоднородном состоянии (возникает структура Тьюринга), если не существует других аттракторов.

При $L < L^*$ пространственно-однородный стационар устойчив даже при выполнении условий неустойчивости (3.17) и (3.20).

Выводы. В отсутствие диффузии пространственно-однородное решение (\bar{y}_1, \bar{y}_2) , $\bar{y}_1 \equiv const$, $\bar{y}_2 \equiv const$ системы (3.1) является устойчивым стационаром, и условия (3.4) и (3.5) выделяют класс устойчивых матриц Якоби \mathbf{A} . Наличие диффузии может привести к неустойчивости, но не для всех матриц \mathbf{A} . Оказывается в классе устойчивых матриц \mathbf{A} можно выделить класс \mathbf{A}_S абсолютно устойчивых матриц, для которых не существует допустимой матрицы диффузии \mathbf{D} , которая бы привела к потере устойчивости стационара, и класс \mathbf{A}_N , для которого найдется такая матрица \mathbf{D} . Матрицы \mathbf{A}_S – это матрицы, у которых оба диагональных элемента a_{jj} меньше нуля, а у матриц \mathbf{A}_N – один из диагональных элементов a_{jj} больше нуля. Для таких матриц возможно возникновение неустойчивости Тьюринга, то есть найдутся такие

коэффициенты диффузии и начальные возмущения, при которых возникнет диффузионная неустойчивость.

3.1.3. Методика поиска областей существования структур Тьюринга

Итак, чтобы найти области существования стационарных диссипативных структур в распределенной модели, надо провести параметрический анализ соответствующей точечной (а не распределенной!) модели реакции. Стационарные диссипативные структуры нужно искать близи линии нейтральности системы ОДУ второго порядка, на которой $a_{11}+a_{22}=0$. Тогда в прилегающей области, где $a_{11}+a_{22}<0$, можно найти подобласти, в которых диагональные члены матрицы \mathbf{A} имеют разные знаки.

По методике продолжения по параметру, описанной в начале второй главы, надо провести однопараметрический анализ стационарных состояний. В каждой найденной стационарной точке $\bar{y}_1(\alpha), \bar{y}_2(\alpha)$ надо вычислить элементы матрицы Якоби на стационаре a_{ij} , ее след и определитель. Стационарные диссипативные структуры могут существовать в автокаталитических системах в области, где один из двух коэффициентов a_{jj} больше нуля и определитель $\Delta\mathbf{A} > 0$. А это имеет место вблизи области колебаний, вблизи бифуркации Андронова–Хопфа h . Действительно, в точке бифуркации h $\Delta\mathbf{A} > 0$, а след обращается в ноль $S_{\mathbf{A}} = 0$, поскольку отрицательный диагональный член матрицы Якоби становится равным по модулю положительному.

Изменяя параметр α , находим границу $a_{jj} = 0$ (пусть для определенности $a_{11} = 0, a_{22} < 0$). Теперь в области $a_{11} > 0$ найдем максимальное отношение коэффициентов диффузии $d_{\max} = \max(D_1/D_2)$, $D_1 < D_2$, удовлетворяющее формуле (3.21). По мере увеличения коэффициента a_{11} , при приближении к точке бифуркации Андронова–Хопфа, значение d_{\max} возрастает. Обычно из экспериментальных данных известны приближенные значения коэффициентов диффузии, во всяком случае, какой коэффициент больше и во сколько раз. Если отношение d удовлетворяет неравенству

$$d = \frac{D_1}{D_2} < d_{\max} = \frac{a_{11}}{|a_{22}|},$$

то делаем следующий шаг – находим точные границы неустойчивости Тьюринга. Для этого, выбрав и зафиксировав коэффициенты D_1, D_2 , исследуем уравнение для определителя матрицы \mathbf{B} :

$$\Delta\mathbf{B}(\alpha, k^2) = \Delta\mathbf{A} - (D_1 a_{22} + D_2 a_{11})k^2 + D_1 D_2 k^4 = 0.$$

Поскольку элементы матрицы \mathbf{A} зависят от параметра α , то это уравнение определяет неявную зависимость параметра от волнового числа. Решая его, находим:

$$k_{1,2}^2 = \frac{(D_1 a_{22} + D_2 a_{11}) \pm \sqrt{D_i}}{2D_1 D_2}, \quad (3.23)$$

$$\text{где } D_i = (D_1 a_{22} + D_2 a_{11})^2 - 4\Delta A D_1 D_2.$$

Меняя местами оси координат, рисуем график зависимости $\alpha(k^2)$, который задает границу неустойчивости Тьюринга. В области изменения параметра, включающей область $\Delta \mathbf{B} < 0$, могут возникнуть стационарные диссипативные структуры. Как правило, эта область включает и область существования автоколебаний. Выберем параметр α , где имеет место неравенство $\Delta \mathbf{B} < 0$, но стационар устойчив. По формуле (3.23) найдем нули определителя матрицы \mathbf{B} ; между ними лежат неустойчивые волновые числа.

Следующим этапом является нахождение минимальной длины отрезка из условия (3.22) и задание $L > L^*$.

Для выбранного набора параметров (α, D_1, D_2, L) построим дисперсионную кривую $\gamma_1(n)$ и найдем неустойчивые гармоники с максимальной скоростью роста.

Теперь остается построить набор диссипативных структур. Это можно сделать, численно решив задачу (3.1), (3.2) с разными начальными данными (3.3). Поскольку в выбранной области только структуры Тьюринга являются аттракторами, то с течением времени решение задачи сойдется к одной из этих структур. С наибольшей вероятностью возникнут структуры с числом максимумов, соответствующим номерам гармоник, лежащим вблизи максимума дисперсионной зависимости.

3.1.4. Условия возникновения стационарных диссипативных структур в трехкомпонентной системе типа реакция-диффузия

Стационарные диссипативные структуры могут возникать в многокомпонентных системах, содержащих больше чем две переменные. Условия неустойчивости Тьюринга, полученные для системы двух уравнений типа реакция-диффузия, могут быть обобщены на случай n уравнений. Покажем, как выводятся условия диффузионной неустойчивости для системы 3-х уравнений [2]:

$$\frac{\partial y_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + f_i(y_1, y_2, y_3, \alpha), \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.24)$$

$$0 < x < L, \quad t > 0.$$

Будем считать, что система (3.24) имеет единственный пространственно-однородный стационар $(\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3)$, который является устойчивым в системе без диффузии. Условия устойчивости стационара определяются условиями Раусса–Гурвица для матрицы Якоби \mathbf{A} :

$$p_A > 0, \quad q_A > 0, \quad r_A > 0, \quad R_A > 0,$$

$$\text{где } q_A = q_{A3} + q_{A2} + q_{A1};$$

$$q_{A3} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad q_{A2} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad q_{A1} = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix};$$

$$r_A = -\Delta_A;$$

$$R_A = p_A q_A - r_A.$$

Линеаризуем систему (3.24) в окрестности однородного стационара $(\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3)$ и разложим в ряд Фурье решения линеаризованного уравнения. Получим, для граничных условий Дирихле:

$$u_i(x, t) = C_i e^{\gamma^{(n)} t} \sin \frac{\pi n x}{L}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad i = 1, 2, 3,$$

для граничных условий Неймана:

$$u_i(x, t) = C_i e^{\gamma^{(n)} t} \cos \frac{\pi n x}{L}, \quad n = 0, 1, \dots, \quad i = 1, 2, 3.$$

Стационар $(\bar{y}_1, \bar{y}_2, \bar{y}_3)$ будет устойчивым в системе с диффузией (3.24) при выполнении условий Раусса–Гурвица для матрицы \mathbf{B} (3.11):

$$p_B > 0, \quad q_B > 0, \quad r_B > 0, \quad R_B > 0, \quad (3.25)$$

$$p_B = p_A - k^2 p_D, \quad p_D = D_1 + D_2 + D_3, \quad k = \frac{\pi n}{L},$$

$$q_B = q_A + k^4 q_D - k^2 (q_{AD} + q_{DA}); \quad (3.26)$$

$$q_D = D_1 D_2 + D_1 D_3 + D_2 D_3;$$

$$q_{AD} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ 0 & D_2 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ 0 & D_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ 0 & D_3 \end{vmatrix};$$

$$q_{DA} = \begin{vmatrix} D_1 & 0 \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_1 & 0 \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_2 & 0 \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix};$$

$$r_B = -\Delta_A + k^6 \Delta_D - k^4 \Delta_4 + k^2 \Delta_2; \quad \Delta_D = D_1 D_2 D_3; \quad (3.27)$$

$$\Delta_4 = \Delta_{ADD} + \Delta_{DAD} + \Delta_{DDA}, \quad \Delta_2 = \Delta_{AAD} + \Delta_{ADA} + \Delta_{DAA};$$

$$\Delta_{ADD} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ 0 & D_2 & 0 \\ 0 & 0 & D_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_{DAD} = \begin{vmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ 0 & 0 & D_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_{DDA} = \begin{vmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix};$$

$$\Delta_{AAD} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ 0 & 0 & D_3 \end{vmatrix}, \quad \Delta_{ADA} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ 0 & D_2 & 0 \\ a_{13} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad \Delta_{DAA} = \begin{vmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix};$$

$$R_B = R_A - k^6 R_D + k^4 R_4 - k^2 R_2; \quad R_D = p_D q_D + \Delta_D.$$

$$R_4 = p_A q_D + p_D (q_{AD} + q_{DA}) + \Delta_4; \quad R_2 = p_D q_A + p_A (q_{AD} + q_{DA}) + \Delta_2;$$

Неравенства (3.25) гарантируют, что для любой гармоники с номером n $\operatorname{Re} \gamma(n) < 0$, то есть она затухает со временем.

Границами области устойчивости однородного стационара относительно малых возмущений, соответствующих волновому числу k^* , являются:

$$1) r_B(k^*, \alpha) = 0, \quad p_B > 0, \quad q_B > 0; \quad (3.28)$$

$$2) R_B(k^*, \alpha) = 0, \quad p_B > 0, \quad q_B > 0; \quad (3.29)$$

В случае выполнения равенства (3.28) действительное собственное число матрицы \mathbf{B} $\gamma(k^*)$, соответствующее гармонике n^* , обращается в ноль, и от пространственно-однородного стационара \bar{y} в невырожденном случае ответвляется пространственно-неоднородное стационарное решение $\tilde{y}(x)$ с «ростком» вида $\sin \frac{\pi nx}{L}$ (или $\cos \frac{\pi nx}{L}$).

В случае (3.29) действительная часть $\operatorname{Re} \gamma(k^*)$ пары комплексно-сопряженных чисел матрицы \mathbf{B} , соответствующих гармонике n^* , обращается в ноль, и от стационара \bar{y} ответвляется либо пространственно-однородное периодическое решение, либо решение, соответствующее стоячей волне, либо решение, описывающее бегущую волну.

Рассмотрим условия существования границы (3.28) при условии $q_B > 0$, (условие $p_B > 0$ выполняется для любых устойчивых матриц \mathbf{A}). Как следует из биквадратного уравнения (3.26), неравенство $q_B > 0$ справедливо при условии

$$q_{AD} + q_{DA} < 2\sqrt{q_A q_D}.$$

Проанализируем бикубический полином $r_B(k^2)$ (3.27):

$$r_B = -\Delta_A + k^6 \Delta_D - k^4 \Delta_4 + k^2 \Delta_2; \quad \Delta_D = D_1 D_2 D_3 \geq 0, \quad -\Delta_A > 0; \\ \Delta_4 = a_{11} D_2 D_3 + a_{22} D_1 D_3 + a_{33} D_1 D_2; \quad (3.30)$$

$$\Delta_2 = q_{A1} D_1 + q_{A2} D_2 + q_{A3} D_3. \quad (3.30')$$

Функция $r_B(k^2)$ больше нуля при $k^2 = 0$ и при больших значениях k^2 . Для того, чтобы однородный стационар \bar{y} стал неустойчивым, функция $r_B(k^2)$ должна принимать отрицательные значения в некотором интервале k^2 : $k_1^2 < k^2 < k_2^2$; это возможно, когда дискриминант бикубического уравнения отрицательный. На границе области устойчивости функция $r_B(k^2)$ касается оси абсцисс в некоторой точке k_c^2 .

Явление диффузионной неустойчивости имеет место не для всех, а только для некоторых подклассов устойчивых матриц Якоби \mathbf{A} . Нетрудно доказать следующее утверждение:

Утверждение 3.1. Пусть матрица \mathbf{A} такова, что:

1) все элементы, стоящие на главной диагонали, неположительные:

$$a_{ii} \leq 0, \quad i = 1, 2, 3; \quad \exists i_0, \quad a_{i_0 i_0} < 0;$$

2) все главные миноры второго порядка неотрицательные:

$$q_{Ai} \geq 0, \quad i = 1, 2, 3; \quad \exists i_0, \quad q_{A i_0} > 0;$$

Тогда в системе с диффузией (3.24) однородный стационар устойчив.

Действительно, в этом случае все слагаемые уравнений для функций r_B, R_B положительные, а значит, и сами функции положительные; условия устойчивости Раусса–Гурвица выполняются.

Из выражений (3.27), (3.30), (3.30') следует, что для того, чтобы возникла неустойчивость Тьюринга, необходимо, чтобы, по крайней мере, либо 1) $\Delta_4 > 0$, либо 2) $\Delta_2 < 0$. Разберем оба случая более подробно.

1) В первом случае должны выполняться неравенства:

$$\Delta_4 > 0, \quad \Delta_2 > 0, \quad \Delta_4 > 2\sqrt{\Delta_2 \Delta_D},$$

$$a_{11}D_2D_3 + a_{22}D_1D_3 + a_{33}D_1D_2 > 2\sqrt{D_1D_2D_3(q_{A1}D_1 + q_{A2}D_2 + q_{A3}D_3)}.$$

Это означает, что хотя бы один из диагональных членов матрицы Якоби \mathbf{A} a_{ii} должен быть положительным (автокатализ по компоненте i), а диффузия этого компонента D_i должна быть мала. Это условие аналогично рассмотренному выше условию (3.19) для матрицы второго порядка.

2) Во втором случае должны выполняться неравенства:

$$\Delta_2 < 0, \quad \Delta_4 < 0, \quad \Delta_2 < -2\sqrt{\Delta_4 \Delta_A},$$

$$q_{A1}D_1 + q_{A2}D_2 + q_{A3}D_3 < -2\sqrt{\Delta_A(a_{11}D_2D_3 + a_{22}D_1D_3 + a_{33}D_1D_2)}.$$

В этом случае хотя бы один из миноров q_{Ai} второго порядка матрицы \mathbf{A} должен быть отрицательным, а соответствующая скорость диффузии компоненты i велика. Такой возможности потери устойчивости в двухкомпонентной системе не существует.

Наиболее просто условия Тьюринговской неустойчивости выглядят для системы, у которой отличны от нуля два коэффициента диффузии. Если отличен от нуля только один коэффициент D_i в системе (3.24), то, как показывает анализ, границы (3.28) не существует и стационарные диссипативные структуры не возникают.

Утверждение 3.2. Пусть в системе (3.24) отличны от нуля два коэффициента диффузии ($D_1 > 0, D_2 > 0, D_3 = 0$). Тогда граница (3.28) существует, если матрица \mathbf{A} принадлежит к одному из трех типов:

$$1) \quad q_{A2} < 0, \quad q_{A1} \geq 0, \quad a_{33} < 0, \quad s_{23} \leq 0, \quad s_{13} \leq 0;$$

$$2) \quad q_{A1} < 0, \quad q_{A2} \geq 0, \quad a_{33} < 0, \quad s_{23} \leq 0, \quad s_{13} \leq 0;$$

$$3) \quad q_{A1} < 0, \quad q_{A2} < 0, \quad a_{33} < 0, \quad s_{23} \leq 0, \quad s_{13} \leq 0;$$

(3.31)

где $q_{A1} = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$, $q_{A2} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}$, $s_{23} = a_{22} + a_{33}$, $s_{13} = a_{11} + a_{33}$

Другими словами, найдется такая гармоника с номером n^* , для которой будет выполнено равенство (3.28).

Если матрица принадлежит классу матриц (3.31), то тогда существуют такие коэффициенты диффузии, при которых возникает диффузионная неустойчивость однородного стационара.

Это утверждение следует из анализа функции $r_B(k^2)$, которая в рассматриваемом случае принимает вид:

$$\begin{aligned} r_B &= -\Delta_A - k^4 \Delta_4 + k^2 \Delta_2, \\ \Delta_4 &= a_{33} D_1 D_2 < 0, \quad \Delta_2 = q_{A1} D_1 + q_{A2} D_2 < 0. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Приравнявая дискриминант квадратного уравнения (3.32) к нулю, найдем минимальное отношение коэффициентов диффузии $d = \sqrt{D_2 / D_1}$, при котором возможно возникновение стационарных диссипативных структур.

Утверждение 3.3. Пусть матрица \mathbf{A} имеет тип 1 в классе матриц (3.31). Тогда существуют коэффициенты диффузии и такое число $1 < d_{\min}$:

$$d_{\min} = \frac{-\sqrt{\Delta_{\mathbf{A}} a_{33} \delta} - \sqrt{\Delta_{\mathbf{A}} a_{33} - q_{A1} q_{A2}}}{q_{A2}}, \quad \delta = 1,$$

зависящее только от элементов матрицы \mathbf{A} , что

1) при $\sqrt{D_2 / D_1} = d_{\min}$ существует единственное значение k^{*2} :

$$k^{*2} = \frac{\Delta_2}{2\Delta_4} > 0, \text{ для которого } r_B(k^{*2}) = 0. \text{ При } k^2 \neq k^{*2} \text{ } r_B(k^2) > 0;$$

2) при $0 < \sqrt{D_2 / D_1} = d_{\min}$ $r_B(k^2) > 0 \forall k^2$;

3) при $\sqrt{D_2 / D_1} > d_{\min}$ существует отрезок значений k^2 : $k_1^2 \leq k^2 \leq k_2^2$, для которых $r_B(k^2) \leq 0$. При $k^2 \notin [k_1^2, k_2^2]$, соответственно, $r_B(k^2) > 0$.

$$k_{1,2}^2 = \frac{-(D_1 q_{A1} + D_2 q_{A2}) \pm \sqrt{Di}}{-2a_{33} D_1 D_2},$$

$$Di = (D_1 q_{A1} + D_2 q_{A2})^2 - 4\Delta_{\mathbf{A}} a_{33} D_1 D_2 \delta.$$

То есть система имеет неустойчивые гармоники. Если при этом длина отрезка L превышает критическую длину L^* (3.22), то в системе (3.24) однородный стационар неустойчив, и возможно возникновение структур Тьюринга.

Общие выводы, сделанные для систем 2-х уравнений типа реакция-диффузия, справедливы и для систем большего числа уравнений. Для нахождения областей существования диссипативных структур надо исследовать систему ОДУ, и следить за элементами матрицы Якоби на стационаре. Если матрица Якоби принадлежит к классу матриц \mathbf{A}_s , описанному

в утверждении 3.1, то структуры Тьюринга не возникают, каковы бы ни были коэффициенты диффузии. Если матрица Якоби принадлежит к классу матриц \mathbf{A}_N , описанному в утверждении 3.2, то возникновение структур Тьюринга возможно при определенных коэффициентах диффузии, заданных в утверждении 3.3, и при длине отрезка, превышающей критическую.

3.1.5. Условия неустойчивости Тьюринга для реакций, происходящих на поверхности

В математических моделях гетерогенно-каталитических реакций диффузия адсорбированных по поверхности веществ описывается оператором:

$$\mathbf{D} = D_i \left(z \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 y_j}{\partial x^2} \right) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.33)$$

где y_i – поверхностные концентрации веществ; $z = 1 - \sum_1^n y_i$ – концентрация свободных мест; причем: $\{0 \leq y_i \leq 1, \sum_1^n y_i \leq 1\}$.

Для таких систем, так же, как и для систем с диагональной матрицей диффузии, можно выделить подкласс \mathbf{A}_S абсолютно устойчивых матриц по отношению к бифуркации Тьюринга и подкласс \mathbf{A}_N матриц \mathbf{A} , для которых возможна потеря устойчивости однородного стационара при определенных коэффициентах D_i . Выпишем условия существования неустойчивости Тьюринга для случая матриц \mathbf{D} третьего порядка, у которых отличен от нуля главный верхний минор:

$$\mathbf{D} = \begin{vmatrix} D_1(1 - y_2) & D_1 y_1 & 0 \\ D_2 y_2 & D_2(1 - y_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (3.33')$$

Для этих матриц диффузии справедливы утверждения, аналогичные утверждениям 3.1–3.3 [2], в которых надо δ положить равным $\delta = 1 - y_1 - y_2$, а q_{A1} и q_{A2} заменить на q_1 и q_2 , соответственно:

$$q_1 = (1 - y_2)q_{A1} - q_{A12}y_1, \quad q_2 = (1 - y_1)q_{A2} - q_{A21}y_2,$$

где $q_{A12} = a_{21}a_{33} - a_{31}a_{23}$, $q_{A21} = a_{12}a_{33} - a_{13}a_{32}$.

3.1.6. Структуры Тьюринга в модели «Брюселлятор»

Методы поиска и исследования диссипативных структур рассмотрим на примере модели химической реакции «Брюселлятор» [10],[14]. Эта модель встречалась ранее при изучении автоколебаний и бифуркации Андронова–Хопфа. Там мы считали, что реакция идет в малом сосуде с хорошим перемешиванием, так что концентрация реагирующих веществ в каждом малом объеме реактора одинакова, и можно использовать систему ОДУ

для описания изменения концентраций со временем. Теперь будем считать, что наша гипотетическая реакция проходит в тонкой длинной трубке, имеющей длину L , вдоль которой вещества Y_1 и Y_2 могут диффундировать, а запас веществ A и B равномерно распределен по длине трубки и практически не изменяется за время наблюдения. Торцы трубки и ее стенки считаются непроницаемыми для веществ, участвующих в реакции. Тогда уравнения, описывающие изменения концентраций веществ $y_1(x,t)$ и $y_2(x,t)$ будут иметь вид системы типа «реакция-диффузия» (3.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1(x,t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + a - (b+1)y_1 + y_1^2 y_2, \\ \frac{\partial y_2(x,t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + by_1 - y_1^2 y_2, \end{aligned} \quad t > 0, \quad 0 < x < L. \quad (3.34)$$

Условиям непроницаемости торцов трубки для веществ Y_1 и Y_2 соответствуют граничные условия Неймана:

$$\frac{\partial y_1(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial y_1(L,t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial y_2(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial y_2(L,t)}{\partial x} = 0. \quad (3.35)$$

Система (3.34) (3.35) имеет однородное стационарное решение:

$$\bar{y}_1(x,t) \equiv \text{const} = a, \quad \bar{y}_2(x,t) \equiv \text{const} = b/a,$$

которое находится из системы:

$$\begin{cases} a - (b+1)\bar{y}_1 + \bar{y}_1^2 \bar{y}_2 = 0, \\ b\bar{y}_1 - \bar{y}_1^2 \bar{y}_2 = 0, \end{cases}$$

Матрица \mathbf{A} на стационаре (\bar{y}_1, \bar{y}_2) имеет вид:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2xy - b - 1 & x^2 \\ b - 2xy & -x^2 \end{bmatrix} \Big|_{(a, b/a)} = \begin{bmatrix} b-1 & a^2 \\ -b & -a^2 \end{bmatrix}. \quad (3.36)$$

Ее собственные значения задаются формулой:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}(b-1-a^2 \pm \sqrt{(b-1-a^2)^2 - 4a^2}).$$

Условия устойчивости стационара (3.4) (3.5) для рассматриваемого случая принимают вид:

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{A}} &= a_{11} + a_{22} = b-1-a^2 < 0, \\ \Delta_{\mathbf{A}} &= a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = a^2 > 0, \end{aligned}$$

и задаются одним неравенством:

$$b < 1 + a^2. \quad (3.37)$$

Точечная модель этой реакции была рассмотрена в разделе 2.3.3. Было показано, что в системе без диффузии граница области устойчивости задается равенством $b = a^2 + 1$ и соответствует бифуркации Андронова–Хопфа, при которой устойчивое стационарное состояние типа фокуса теряет устойчивость, а вокруг него рождается устойчивый предельный цикл.

Пусть условие устойчивости (3.37) выполнено. Выясним, при каких условиях устойчивый однородный стационар (\bar{y}_1, \bar{y}_2) теряет устойчивость, и в системе с диффузией (3.34) формируются стационарные диссипативные структуры.

Во-первых, для возникновения диффузионной неустойчивости необходимо, чтобы один из коэффициентов a_{jj} матрицы \mathbf{A} был положительным. Из (3.36) с учетом (3.37) получаем интересующий нас интервал изменения параметра b :

$$1 < b < 1 + a^2.$$

Определитель матрицы \mathbf{B} (3.14), который определяет устойчивость однородного стационара в системе с диффузией (3.34), имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{B} &= \Delta \mathbf{A} - (D_1 a_{22} + D_2 a_{11})k^2 + D_1 D_2 k^4 = \\ &= a^2 - (D_2(b-1) - D_1 a^2)k^2 + D_1 D_2 k^4. \end{aligned}$$

Приравняв определитель к нулю ($\Delta \mathbf{B} = 0$) и выражая параметр b через остальные параметры, находим критическое значение параметра $b_c(k^2)$, при котором теряет устойчивость гармоника, отвечающая волновому числу k :

$$b_c(k^2) = 1 + \frac{a^2}{k^2 D_2} + \frac{D_1 a^2}{D_2} + D_1 k^2. \quad (3.38)$$

Из выражения (3.38) видно, что функция $b_c(k^2)$ имеет минимум при некотором значении $(k_c^2)^*$, которое легко найти, приравняв к нулю производную:

$$\frac{db_c}{dk_c^2} = -\frac{a^2}{D_2 k_c^4} + D_1 = 0.$$

Отсюда находим

$$(k_c^2)^* = \frac{a}{\sqrt{D_1 D_2}}. \quad (3.39)$$

Этому значению волнового числа соответствует минимальное критическое значение параметра, при котором теряет устойчивость всего одна гармоника:

$$\begin{aligned} b^*(k_c^2)^* &= 1 + \frac{a\sqrt{D_1 D_2}}{D_2} + \frac{D_1 a^2}{D_2} + D_1 \frac{a}{\sqrt{D_1 D_2}} = \\ &= 1 + 2a \frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_2}} + a^2 \frac{D_1}{D_2} = (1 + a\eta)^2, \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\text{где } \eta = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}} < 1. \quad (3.41)$$

Потеря устойчивости стационара может произойти при $b > b^*(k_c^2)^*$.

На рис. 3.2 изображен график функции $b_c(k^2)$ (3.38), описывающий границу области устойчивости однородного стационара при $a=1$ и разных значениях коэффициента диффузии D_1 . На графиках точками отмечены минимумы функции $b^*(k_c^2)^*$. Пунктирной линией проведена граница области устойчивости стационара в системе ОДУ: $b = 1 + a^2 = 2$. При $b > 2$ и в системе ОДУ, и в распределенной системе (3.34) существуют пространственно-однородные колебания. Если минимум функции $b_c(k^2)$ для заданного коэффициента диффузии находится выше пунктирной линии, то в системе (3.34) возможно возникновение и автоколебаний, и стационарных диссипативных структур. Тогда возникает вопрос, к какому аттрактору будет стремиться система (3.34) со временем. Это зависит от начальных условий.

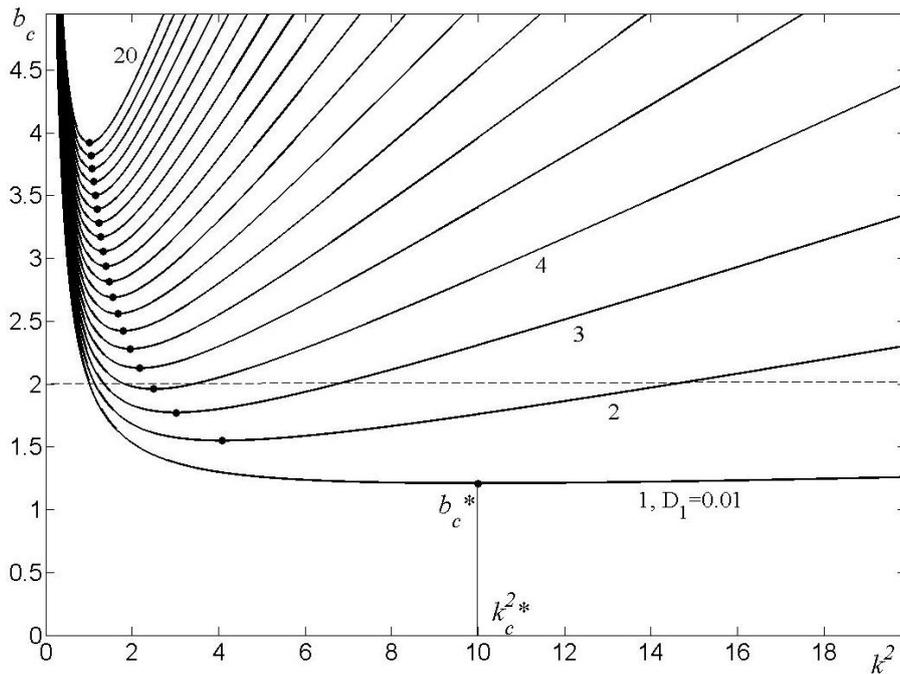


Рис. 3.2. Границы области устойчивости однородного стационара $b_c(k^2)$ при разных значениях $D_1=0,01, 0,06, \dots, 1; D_2=1, a=1$

Найдем максимальное значение отношения коэффициентов диффузии η (3.41), при котором критическое значение параметра b (3.40) совпадает с границей области автоколебаний. Для этого приравняем:

$$(1 + a\eta)^2 = 1 + a^2.$$

Отсюда получаем, что:

$$\eta \leq \sqrt{1 + a^{-2}} - a^{-1}. \quad (3.42)$$

Подведем итог наших исследований. Пусть коэффициенты диффузии таковы, что выполнено неравенство (3.42). Будем увеличивать параметр b . При $b < b^*(k_c^2) < 1 + a^2$ любая гармоника устойчива (действительные корни характеристического уравнения отрицательны для любого значения k^2), а, значит, однородный стационар устойчив. При $b = b^*(k_c^2)$ мода с волновым числом $k = k_c^*$ становится нейтрально устойчивой, и при дальнейшем малейшем изменении параметра теряет свою устойчивость. (Точнее, вследствие того, что спектр значений k^2 имеет дискретный характер ($k^2 = \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2$, $n = 1, 2, \dots$) теряет устойчивость ближайшая к значению $k = k_c^*$ мода $k_{n,c}$ при значении параметра $b^*(k_{n,c}^2)$.) В системе возникает неустойчивость, связанная с нарушением пространственной однородности, или неустойчивость Тьюринга. От однородного стационара ответвляется устойчивое пространственно-неоднородное решение, отвечающее волновому числу $k_{n,c}$. Однако, чтобы это имело место, длина отрезка должна превышать критический размер (3.22).

Построим структуры Тьюринга для конкретных значений параметров. Пусть $a = 1$, $D_1 = 0,01$, $D_2 = 1$, то есть необходимые условия, накладываемые на матрицу \mathbf{A} и коэффициенты диффузии, выполнены. По формулам (3.39) и (3.40) вычислим нейтрально устойчивую моду и критическое значение параметра b , получим: $k_c^{2*} = 10$, $b_c^* = 1.21$. График зависимости $\Delta \mathbf{B}(k^2)$ для этого случая представлен на рис. 3.2, кривая 1. Границы области устойчивости для действительных $\Delta \mathbf{B} = 0$ (сплошная линия) и комплексных корней $S_{\mathbf{B}} = 0$ (пунктирная линия) изображены на рис. 3.3.

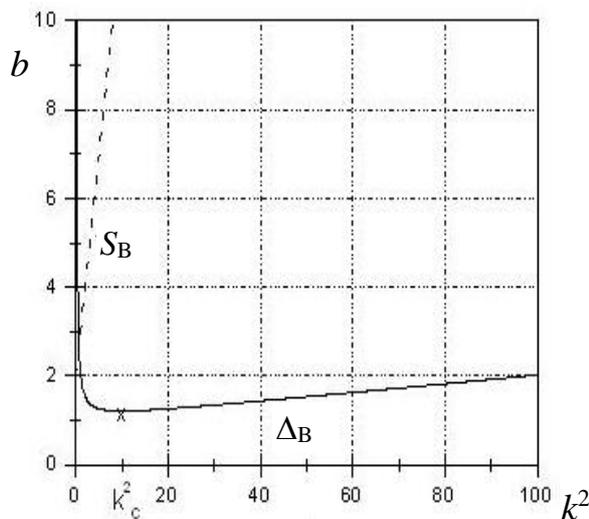


Рис. 3.3. Границы областей устойчивости для действительных и комплексных корней матрицы \mathbf{B}

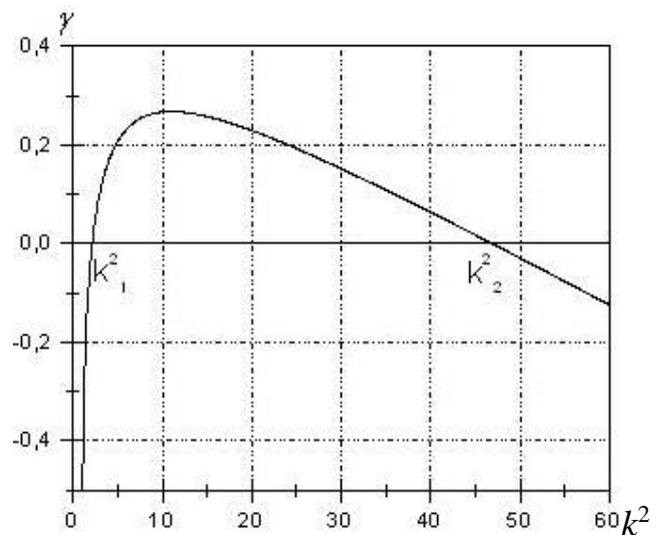


Рис. 3.4. Дисперсионная кривая для матрицы \mathbf{B}

Стационарные диссипативные структуры могут возникнуть в системе при $b > b_c^*$. Пусть $b = 1,5$. Из биквадратного уравнения ($\Delta \mathbf{V} = 0$) найдем неустойчивые моды, для которых $\Delta \mathbf{V} < 0$.

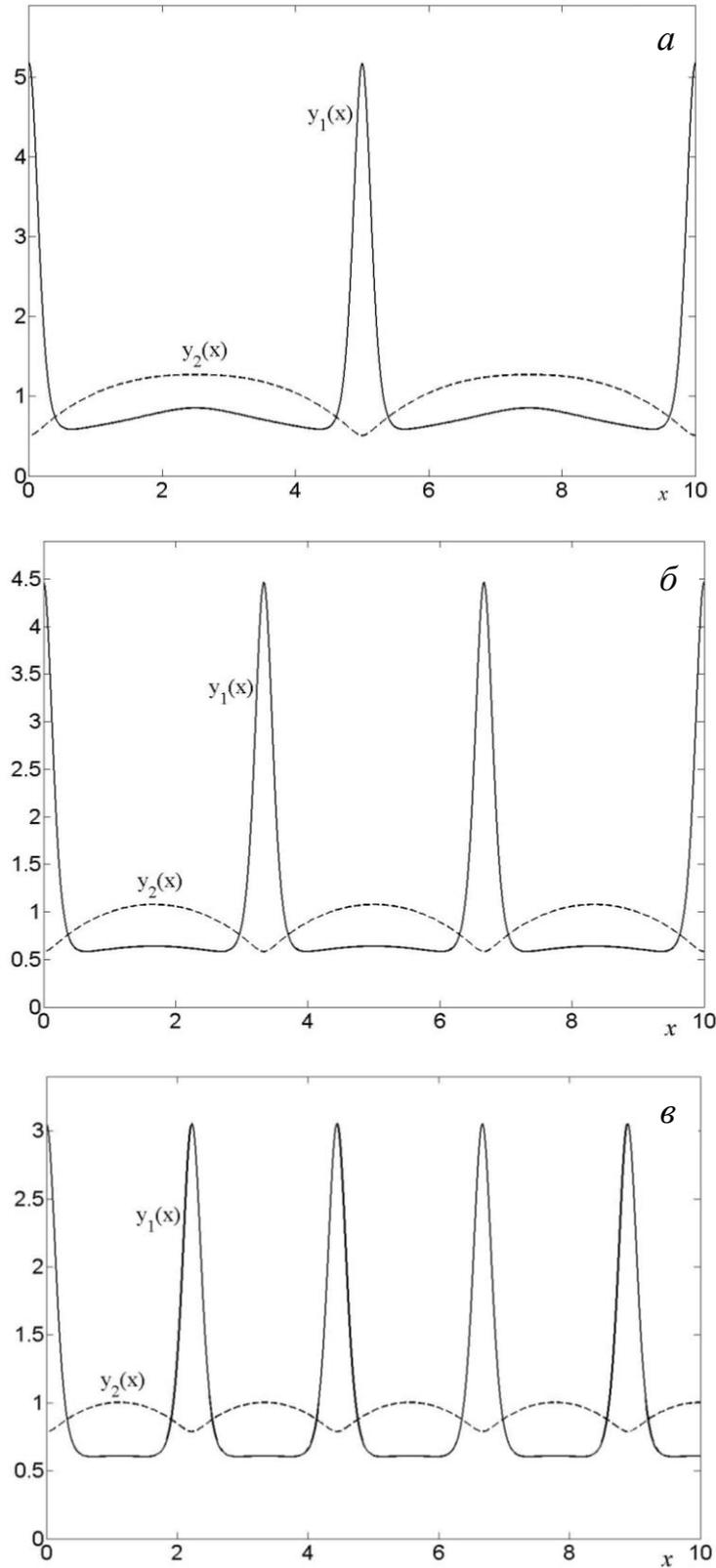


Рис. 3.5. Диссипативные структуры в модели «Брюсселятор», отвечающие: $a - n=4$, $б - n=6$, $в - n=9$

График зависимости $\Delta_{\mathbf{B}}(k^2)$ изображен на рис. 3.2, кривая 3. На рис. 3.4 представлена дисперсионная кривая $\gamma(k^2)$ матрицы \mathbf{B} , показывающая зависимость показателя скорости роста от волнового числа. Из этого графика видно, какие моды неустойчивые, и какие имеют наибольшую скорость роста. Они находятся в окрестности максимума функции $\gamma(k^2)$. Выберем длину отрезка $L > L^* = \frac{\pi}{k_2}$ (3.22), например, $L=10$, и найдем неустойчивые гармоники $n = Lk/\pi$. Они лежат в диапазоне: $10k_1/\pi < n < 10k_2/\pi$. Для рассматриваемого случая это целые числа $\{n\}: 4 - 20$. Исследуем формирование диссипативных структур для выбранных значений параметров. В качестве начальных данных возьмем функции

$$y_1(x,0) = a + \delta \cos(\pi x/L), \quad y_2(x,0) = b/a, \quad \delta \sim 0.1. \quad (3.43)$$

Решение задачи (3.34), (3.35), (3.43) будем искать численно. Спустя некоторое время, после перестройки начального профиля, наблюдается выход на ту или иную стационарную диссипативную структуру, в зависимости от начального распределения концентраций (3.43). На рис. 3.5 показан вид трех установившихся стационарных диссипативных структур.

3.1.7. Структуры Тьюринга в двухкомпонентной модели гетерогенной каталитической реакции

Методику поиска стационарных диссипативных структур применим к модели, описывающей неидеальную гетерогенную каталитическую реакцию $\text{CO} + \text{O}_2$, основанную на кинетической схеме Лэнгмюра – Хиншельвуда (см. раздел 2.4.2, модель (2.84)). Распределенная модель реакции, описывающая изменение концентраций адсорбированных молекул CO $y_1(x,t)$ и атомов кислорода O $y_2(x,t)$ на отрезке $0 < x < L$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= D_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + k_1(1 - y_1 - y_2) - k_{-1}y_1 - k_3^0 \varphi(y_1, y_2)y_1y_2, \\ \frac{dy_2}{dt} &= D_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + k_2(1 - y_1 - y_2)^2 - k_{-2}y_2^2 - k_3^0 \varphi(y_1, y_2)y_1y_2. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Из проведенного параметрического анализа следует, что если в качестве функции $\varphi(x, y)$, описывающей необходимую для возникновения автоколебаний дополнительную обратную связь, взять функцию $\varphi_1(x) = (1-x)^\alpha$, то коэффициент a_{11} становится больше нуля в некотором диапазоне параметров. Если же положить $\varphi = \varphi_2(y) = (1-y)^\alpha$, то коэффициент a_{22} может стать положительным. Поскольку подвижность кислорода намного

ниже подвижности молекул СО на поверхности катализатора ($D_2 < D_1$), то в качестве функции $\varphi(x, y)$ возьмем функцию $\varphi_2(y) = (1 - y)^\alpha$.

Результаты однопараметрического анализа по параметру k_2 , приведены на рис. 2.15, а гл. 2. Мы видим, что имеется широкая область автоколебаний. Неустойчивость Тьюринга будем искать вблизи области колебаний. Возьмем тот же набор параметров, и по аналитическим формулам продолжим по параметру $p = k_2$ стационарное решение. Вычисляя на стационаре отношение модулей коэффициентов a_{11} и a_{22} , убедимся, что для возникновения структур отношение коэффициентов диффузии D_2 / D_1 (3.21) должно быть меньше 0,01.

Положим $D_1 = 10$, $D_2 = 0,01$ и построим границу области тьюринговской неустойчивости $\Delta B(p, k^2) = 0$ (3.17) на плоскости (p, k^2) . График зависимости $p(k^2)$, полученной по аналитическим формулам (3.23), представлен на рис. 3.6.

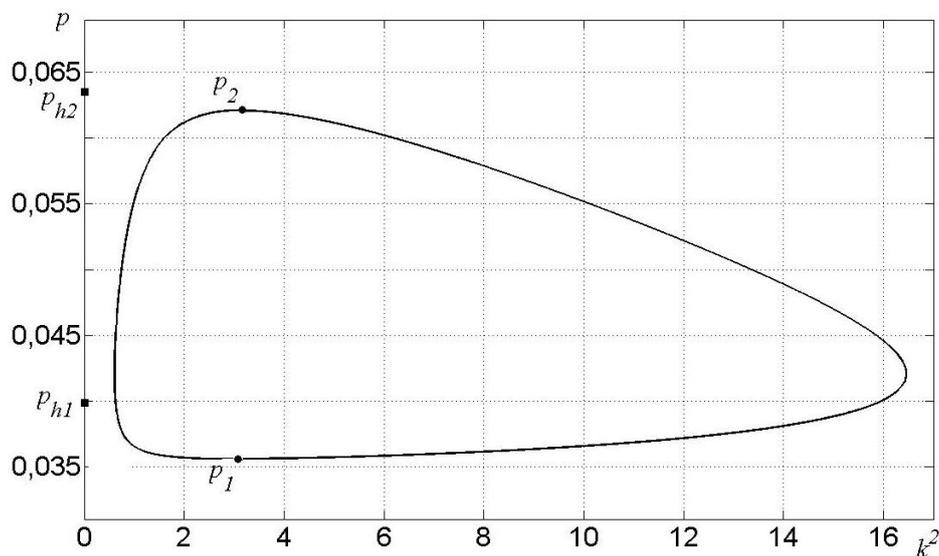


Рис. 3.6. Граница области тьюринговской неустойчивости,
 $\alpha=16$, $\kappa_1=0,03$, $\kappa_{-1}=0,01$, $\kappa_{-2}=0,01$, $\kappa_3=10$

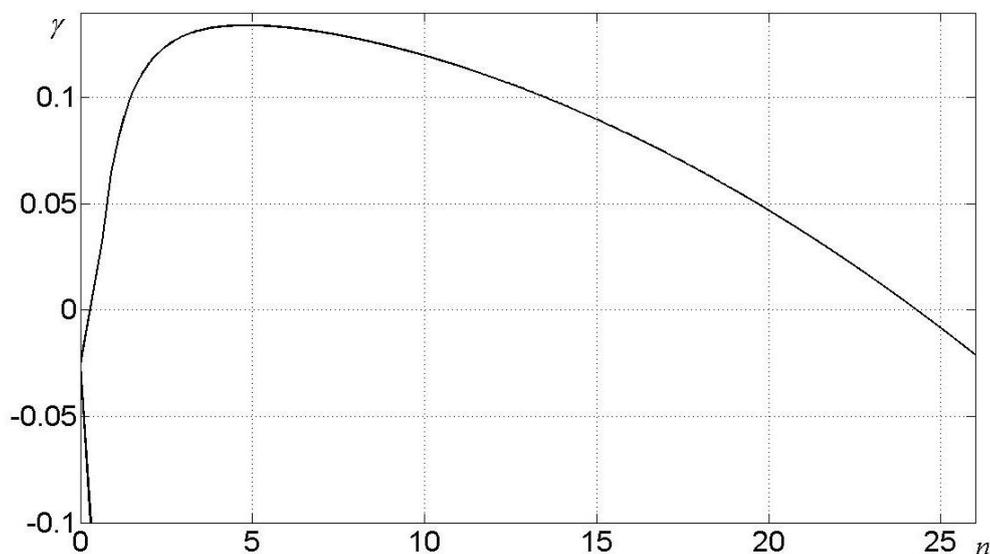


Рис. 3.7. Зависимость собственных значений матрицы \mathbf{B} от номера гармоники

Область, в которой могут возникнуть диссипативные структуры, лежит в диапазоне $p_1 < p < p_2$. В точках бифуркации p_1 и p_2 существует только одно нейтрально устойчивое волновое число. Область автоколебаний лежит между точками $p_{h1} < p < p_{h2}$ и перекрывается с областью существования структур Тьюринга. В диапазоне $p_1 < p < p_{h1}$ структуры Тьюринга существуют вне области автоколебаний. Выберем из этой области параметр $p = 0,038$. Возьмем $L > L^*$ (3.22); пусть $L = 20$. Для выбранного набора параметров (k_2, D_1, D_2, L) построим дисперсионную кривую. График зависимости $\gamma_{1,2}(n)$ изображен на рис. 3.7. Мы видим, что первые 24 гармоники неустойчивы, так как у них $\gamma(n) > 0$. Наибольшую скорость роста имеют гармоники с номерами 3–10.

Теперь для выбранного набора параметров исследуем формирование диссипативных структур. В качестве начальных данных возьмем функции:

$$y_1(x,0) = y_1^0 + \delta \cos(\pi n / L), \quad y_2(x,0) = y_2^0 - \delta \cos(\pi n / L), \quad (3.45)$$

$$y_1^0 = 0,156, \quad y_2^0 = 0,140, \quad \delta = 0,01, \quad n = 5$$

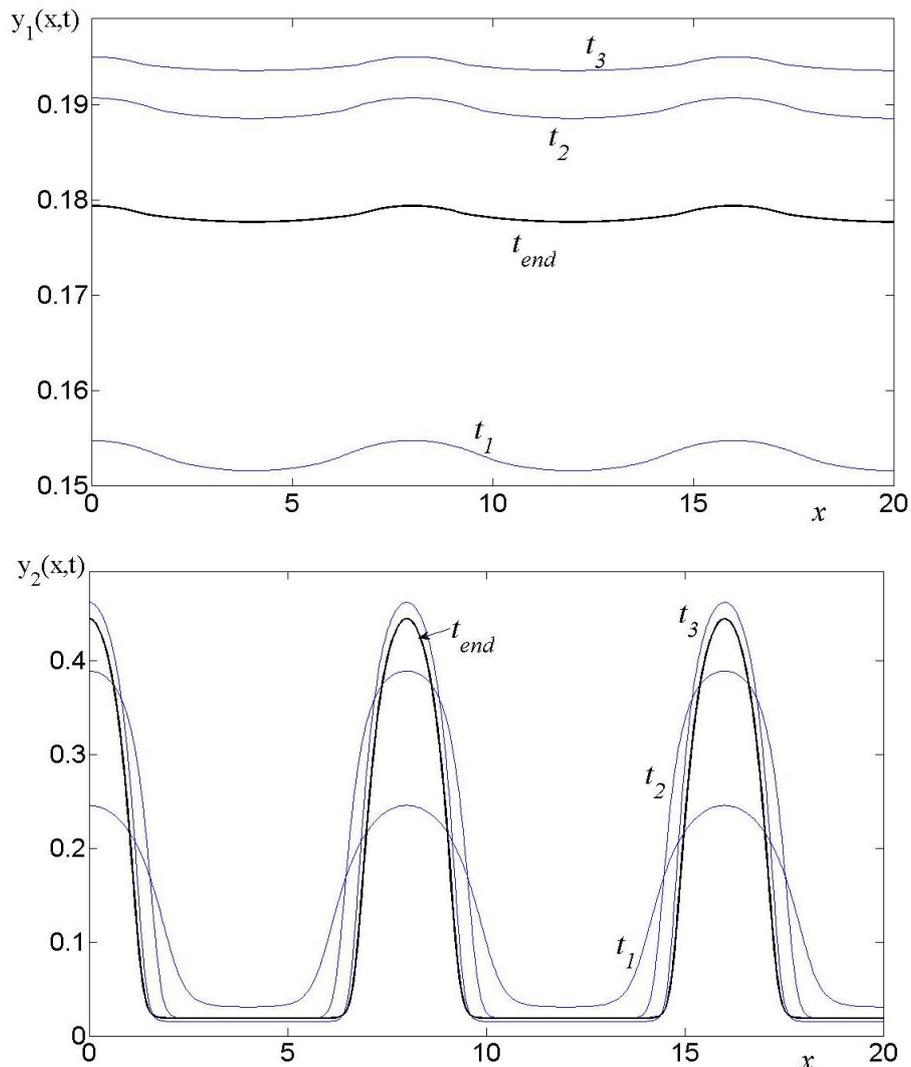


Рис. 3.8. Профили решений в моменты времени $t_1 < t_2 < t_3 < t_{end}$. В момент t_{end} изображена установившаяся стационарная диссипативная структура.

На рис. 3.8 и 3.9 представлены результаты расчетов задачи (3.44), (3.45) и граничных условий Неймана (3.2'). Распределения концентраций $y_1(x,t)$ и $y_2(x,t)$ на отрезке в разные моменты времени изображены на рис. 3.8. А на рис. 3.9 показано, как происходит выход на структуру Тьюринга на пространственно-временной диаграмме. Мы видим, что довольно быстро в системе устанавливается стационарная диссипативная структура, отвечающая $n=5$.

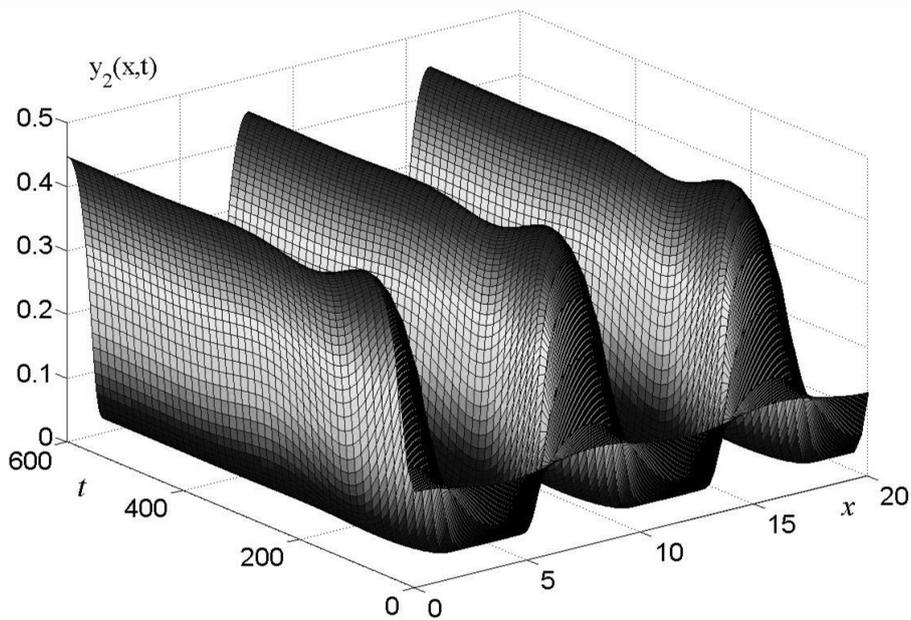


Рис. 3.9. Выход начального распределения на структуру Тьюринга

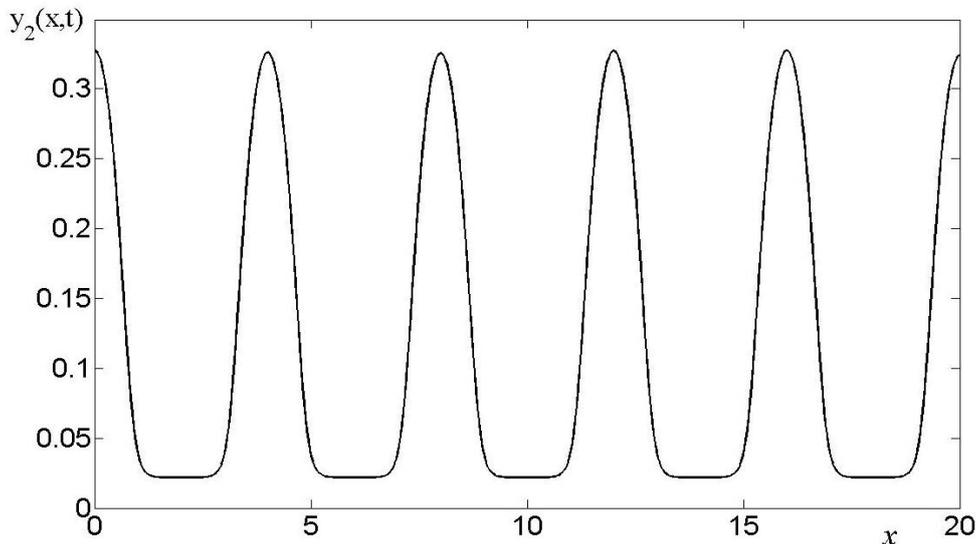


Рис. 3.10. Стационарная диссипативная структура, соответствующая $n=10$

На рис. 3.10 представлен вид еще одной структуры Тьюринга, состоящей из десяти полуволн. Она получилась в расчетах при использовании начальных данных вида (3.45) при $n=10$.

3.1.8. Структуры Тьюринга в трехкомпонентной модели реакции NO+CO на грани монокристалла платины (100)

Рассмотрим известную трехкомпонентную модель гетерогенной каталитической реакции NO+CO, происходящую на поверхности грани монокристалла платины (100) [21]. Точечная модель этой реакции имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{dt} &= k_1 P_{CO} z - k_2 y_1 - k_3 y_1 y_2 = f_1(y_1, y_2, y_3), \\ \frac{dy_2}{dt} &= k_1 P_{NO} z - k_4 y_2 - k_5 y_2 y_4 - k_4 y_2 = f_2(y_1, y_2, y_3), \\ \frac{dy_3}{dt} &= k_5 y_2 y_4 - k_3 y_1 y_3 = f_3(y_1, y_2, y_3).\end{aligned}\tag{3.46}$$

где $y_4 = \max\{(1 - (y_1 + y_2)/y^*), 0\}$;

$$k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad i = 1, \dots, 5; \quad E_1 = E_1^0 - k_6 (y_1 + y_2)^2;$$

y_1, y_2, y_3 – поверхностные концентрации адсорбированных молекул CO, NO и атомов O, соответственно; k_i, E_i – предэкспоненты и энергии активации элементарных стадий реакции; T – температура поверхности; P_{CO} и P_{NO} – парциальные давления в газовой фазе (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Значения предэкспонент k_i^0 и энергий активации E_i стадий реакции

№	k_{+1}	k_{-1}	k_{+2}	k_3	k_4	k_5
$k^0 (c^{-1})$	80	$6 \cdot 10^9$	250	$4,752 \cdot 10^8$	0,5	1500
E (кал/моль)	0	20000	1000	14000	1000	10000
$k (c^{-1})$	80	7,93	89,95	289,6	0,18	0,0545

Внешние параметры, отвечающие лабораторным экспериментам, лежат в диапазонах: $P_{O_2} = 160$ Торр, $P_{CO} \sim 0,1 \div 5$ Торр, $T \sim 470 \div 500$ К.

Исследуем распределенную модель этой реакции на возможность возникновения структур Тьюринга в системе с диффузией. Будем рассматривать матрицы, описывающие поверхностную диффузию адсорбированных молекул CO и NO (3.33'), а поверхностной диффузией адсорбированного кислорода будем пренебрегать, поскольку она мала. Алгоритм поиска стационарных диссипативных структур организуем следующим образом. Сначала рассмотрим точечную модель реакции (3.46) и изучим зависимость стационарных решений системы ОДУ от значений внешних параметров T, P_{NO} и P_{CO} . Для этого будем использовать численные методы продолжения по параметру. При каждом значении параметра нужно анализировать матрицу Якоби A на стационаре: вычислять ее определитель, след, главные миноры и другие элементы, которые нужны для определения необходимых условий появления тьюринговской

неустойчивости (см. раздел 3.1.4). Если условия тьюринговской неустойчивости выполняются и матрица \mathbf{A} принадлежала классу \mathbf{A}_N , то в соответствии с утверждением 3.3 найдем минимальное отношение коэффициентов диффузии d_{min} , при которых возможно возникновение структур.

В результате такого анализа были найдены и построены области тьюринговской неустойчивости [2]. Было показано, что в рассматриваемой трехкомпонентной модели реакции, диссипативные структуры могут существовать только при заметно отличающихся коэффициентах диффузии D_{NO} и D_{CO} . Диссипативные структуры удалось построить в случае, когда D_{NO} и D_{CO} отличались примерно на два порядка [7].

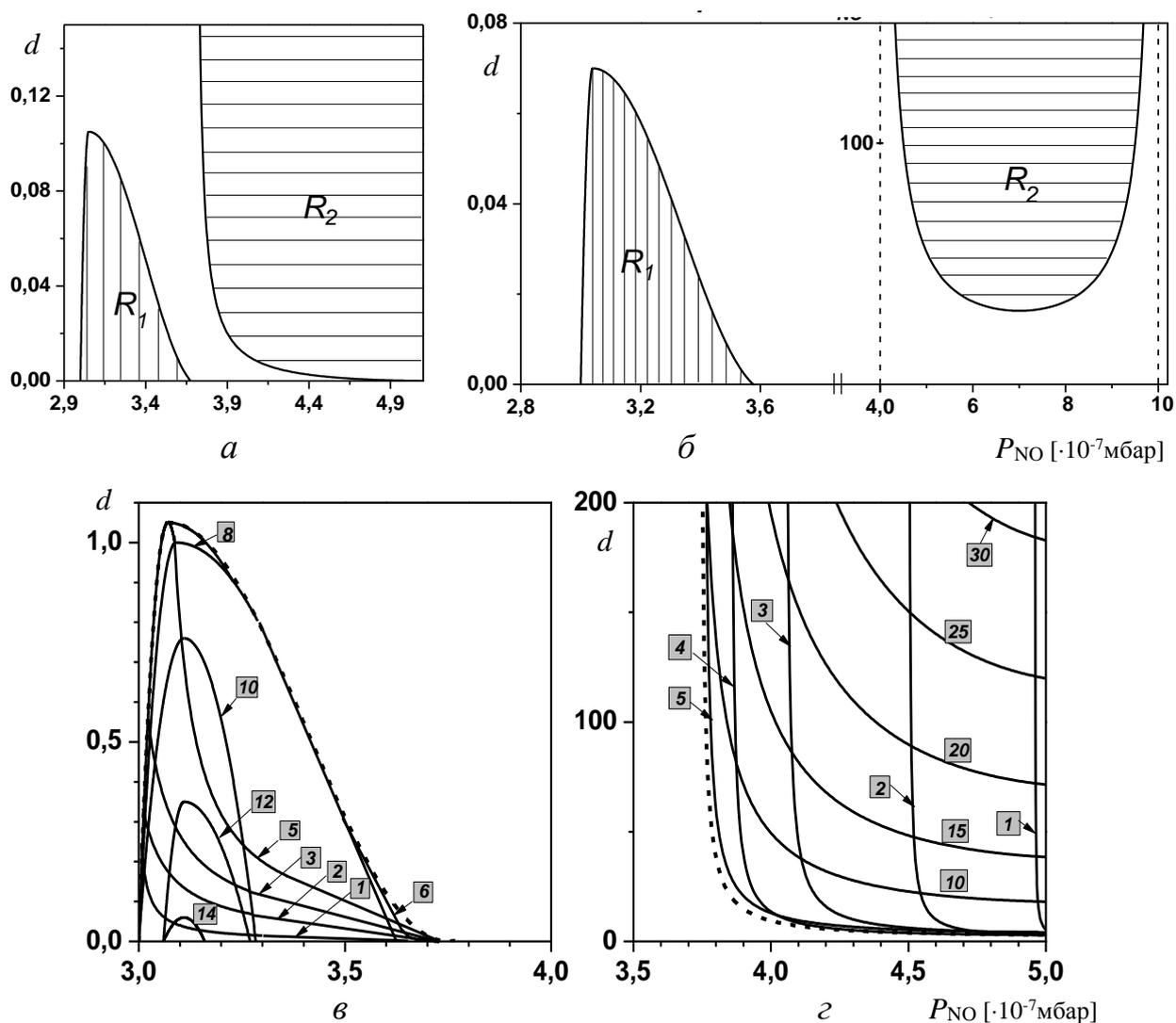


Рис. 3.11. Области существования стационарных диссипативных структур R_1 и R_2 в модели реакции $NO+CO$:
 a – при $T=415$ К; b – при $T=418$ К; v и z – границы устойчивости отдельных гармоник, $T=415$ К; v – область R_1 ; z – область R_2

На рис. 3.11, a и b в плоскости параметров $(P_{NO}, D_{NO}/D_{CO})$ показаны области тьюринговской неустойчивости (обозначены как R_1 и R_2) для давления $P_{CO}=3 \cdot 10^{-7}$ мбар и двух значений температуры: $T=415$ К и $T=418$ К. Границами областей служат линии, которые описываются выражением для d_{min}

($d = \sqrt{D_{NO} / D_{CO}}$) в утверждении 3.3. Эти границы являются огибающими семейства кривых, на которых гармоника с номером n_i теряет устойчивость. На рис. 3.11, *в* для области R_1 и рис. 3.11, *г* для области R_2 , $T = 415 \text{ K}$ показаны границы неустойчивости отдельных гармоник.

Наличие двух областей тьюринговской неустойчивости R_1 и R_2 показывает, что стационарные диссипативные структуры могут существовать как при преимущественной диффузии молекул CO (область R_1), так и при преимущественной диффузии молекул NO (область R_2). Отметим, что в классической тьюринговской двухкомпонентной системе существование диссипативных структур возможно только в случае, когда диффузия ингибитора больше диффузии активатора.

Области R_1 и R_2 находятся почти полностью в области автоколебаний точечной модели. Это означает, что в зависимости от начальных условий в системе могут сформироваться как стационарные диссипативные структуры, так и возникнуть однородные по пространству колебания.

3.2. Волны переключения

3.2.1. Волны переключения в триггерной автокаталитической системе

1. Автомодельное решение. Уединенные бегущие волны, возникающие в нелинейных системах с диффузией, представляют собой интереснейшие объекты самоорганизации. Они принципиально отличаются от волн, распространяющихся в упругих средах и описываемых уравнениями гиперболического типа. Наиболее изучены два типа уединенных волн – бегущие импульсы и фронты. Начиная с 90-х гг. прошлого века, началось их интенсивное исследование как экспериментальное, так и теоретическое. Впервые решения типа уединенного бегущего фронта были получены аналитически в работах Колмогорова, Петровского, Пискунова в 1937 г. [9] при исследовании нелинейной математической модели типа «реакция – диффузия» для решения одной биологической проблемы и в работе Зельдовича, Франк-Каменецкого в 1938 г. [4] в теории гомогенного горения газов. Впоследствии, уединенные бегущие волны были обнаружены в различных биологических, физических и химических системах [1],[8].

Здесь мы изучим движение фронта на примере простой однокомпонентной модели, в основе которой лежит одно квазилинейное уравнение типа реакция-диффузия вида:

$$\frac{\partial y(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + f(y), \quad (3.47)$$

$$f(y) = -a(y - y_1)(y - y_2)(y - y_3)$$

где D – коэффициент диффузии; параметры $a > 0$, $0 < y_1 < y_2 < y_3$.

Будем считать, что оно описывает некоторую химическую реакцию, происходящую в длинной тонкой трубке, которую в модели можно считать бесконечной:

$$-\infty < x < +\infty,$$

Граничные условия имеют вид:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{x \rightarrow -\infty} \rightarrow 0. \quad (3.48)$$

Уравнение (3.47) описывает изменение концентрации $y(x,t)$ вещества Y в трубке со временем в ходе реакции. Функция $f(y)$, определяющая реакцию, представляет собой кубический полином. Уравнение (3.47) имеет три однородных стационарных решения, $\bar{y}_j(x,t) \equiv \text{const} = y_j$, $j=1,2,3$, которые являются корнями полинома $f(y)$. Исследуем устойчивость в малом этих решений. Для этого линеаризуем уравнение (3.47) вблизи каждого из стационаров, положив последовательно для каждого стационара:

$$y(x,t) = y_j + z(x,t),$$

и подставив это представление в уравнение. Ограничиваясь линейными членами разложения, получим линеаризованное уравнение:

$$\frac{\partial z(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \lambda_j z, \quad \text{где } \lambda_j = \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{y=y_j}.$$

Его решениями являются функции вида:

$$z_k(x,t) = c_k e^{\gamma(k)t} e^{ikx}, \quad \gamma(k) = \lambda_j - k^2 D, \quad (3.49)$$

где k – волновое число, $-\infty < k < +\infty$; c_k – произвольная постоянная.

Из выражения (3.49) следует, что если $\lambda = \lambda_j < 0$, то и $\gamma(k) < 0 \quad \forall k$, что означает устойчивость стационара в системе с диффузией. То есть устойчивый стационар в системе без диффузии, у которого производная на стационаре $\lambda = \partial f / \partial y < 0$, будет устойчивым и в системе с диффузией. Наличие диффузии стабилизирует систему, причем моды с большим волновым числом стабилизируют систему в большей степени. Если же стационар неустойчив в системе без диффузии, то есть производная на стационаре $\lambda = \partial f / \partial y > 0$, то и в системе с диффузией он будет неустойчивым, поскольку из-за непрерывности спектра ($-\infty < k < \infty$) всегда найдутся неустойчивые моды, для которых $\gamma(k) = \lambda - k^2 D > 0$. Таким образом, в рассматриваемом случае стационары y_1 и y_3 по отношению к малым возмущениям являются устойчивыми, а стационар y_2 – неустойчивым.

Среды, в которых существует два устойчивых стационарных состояния, называются *бистабильными*. Если в бистабильной среде имеется и

неустойчивый стационар y_2 , такой, что $y_1 < y_2 < y_3$, то в этой среде возможно распространение *триггерных волн переключения*.

Рассмотрим следующую задачу. Мысленно разделим перегородкой реактор, в котором идет химическая реакция, на две половины. Пусть при одних и тех же параметрах в одной половине реактора установилась стационарная скорость реакции, соответствующая устойчивому стационару y_1 , а во второй половине – y_3 . Поставим вопрос, что будет происходить в среде, если убрать перегородку.

Исследования показали, что в общем случае с течением времени установится волна, имеющая вид фронта и движущаяся с постоянной скоростью либо в сторону стационара y_1 , либо y_3 . Эта волна в той области пространства, где проходит фронт, переводит (или переключает) систему из состояния y_1 в состояние y_3 или наоборот; поэтому она и получила название *волны переключения* [15].

Найдем решение, описывающее волну переключения. Из сказанного ясно, что это решение должно удовлетворять уравнению (3.47), граничным условиям (3.48) и условиям на бесконечности:

$$y(x,t) \underset{x \rightarrow -\infty}{\rightarrow} y_1, \quad y(x,t) \underset{x \rightarrow \infty}{\rightarrow} y_3. \quad (3.50)$$

либо

$$y(x,t) \underset{x \rightarrow \infty}{\rightarrow} y_1, \quad y(x,t) \underset{x \rightarrow -\infty}{\rightarrow} y_3. \quad (3.50')$$

Оно представляет собой *автомодельное решение*. Если перейти в систему координат, движущуюся со скоростью волны V , то есть ввести автомодельную переменную ξ :

$$\xi = x - Vt, \quad (3.51)$$

то профиль волны будет оставаться неизменным. Найдем функцию $y(\xi)$, описывающую профиль волны, и найдем ее скорость V . Подставляя (3.51) в уравнение (3.47) и считая, что функция y зависит только от ξ , получим *автомодельное уравнение*:

$$D \frac{d^2 y}{d\xi^2} + V \frac{dy}{d\xi} + f(y) = 0. \quad (3.52)$$

Уравнение (3.52) необходимо дополнить граничными условиями. Из выражений (3.48) и (3.50) имеем:

$$y(\xi) \underset{\xi \rightarrow \mp\infty}{\rightarrow} y_1, \quad \left(\frac{dy}{d\xi} \right)_{\xi \rightarrow -\infty} \rightarrow 0, \quad (3.53)$$

$$y(\xi) \underset{\xi \rightarrow \pm\infty}{\rightarrow} y_3, \quad \left(\frac{dy}{d\xi} \right)_{\xi \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (3.53')$$

В соответствии с условиями на бесконечности (3.53), автомодельное решение будем искать в виде:

$$\frac{dy}{d\xi} = A(y - y_1)(y - y_3), \quad (3.54)$$

где A – константа, которую надо определить. Подставим выражение (3.54) в автомодельное уравнение (3.52) и учтем, что

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \frac{d}{dy} (A(y - y_1)(y - y_3)) \frac{dy}{d\xi} = A(2y - y_1 - y_3) \frac{dy}{d\xi}.$$

Тогда получим:

$$\begin{aligned} D \frac{d^2 y}{d\xi^2} + V \frac{dy}{d\xi} + f(y) &= DA(2y - y_1 - y_3) \frac{dy}{d\xi} + V \frac{dy}{d\xi} - a(y - y_1)(y - y_2)(y - y_3) = \\ &= 2DAy \frac{dy}{d\xi} - DA(y_1 + y_3) \frac{dy}{d\xi} + V \frac{dy}{d\xi} - \frac{a}{A}(y - y_2) \frac{dy}{d\xi} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\left(2DA - \frac{a}{A} \right) y(\xi) + \left(V + \frac{a}{A} y_2 - DA(y_1 + y_3) \right) = 0.$$

Это равенство выполняется для всех значений $y(\xi)$, если выражения в скобках равны нулю. Отсюда получаем:

$$2DA = \frac{a}{A}, \quad V + \frac{a}{A} y_2 - DA(y_1 + y_3) = 0.$$

Находим константу A и скорость волны V :

$$A = \sqrt{\frac{a}{2D}}, \quad V = \sqrt{\frac{Da}{2}} (y_1 + y_3 - 2y_2). \quad (3.55)$$

Теперь, интегрируя выражение (3.54), с учетом граничных условий (3.53), находим функцию $y(\xi)$, описывающую профиль волны переключения:

$$\begin{aligned} \int \frac{dy}{(y - y_1)(y - y_3)} &= \int Ad\xi + C, \\ \frac{1}{(y_1 - y_3)} \left(\int \frac{dy}{(y - y_1)} - \int \frac{dy}{(y - y_3)} \right) &= A\xi + C, \\ (\ln(y - y_1) - \ln(y_3 - y)) &= -A\xi(y_3 - y_1) + \ln C, \quad C > 0 \\ \frac{y - y_1}{y_3 - y} &= C \exp(-A\xi(y_3 - y_1)). \end{aligned}$$

И окончательно получаем:

$$y(\xi) = \frac{y_1 + y_3 C e^{-\sqrt{\frac{a}{2D}} \xi (y_3 - y_1)}}{1 + C e^{-\sqrt{\frac{a}{2D}} \xi (y_3 - y_1)}}. \quad (3.56)$$

Аutomодельное решение определено с точностью до произвольной постоянной $C > 0$. При $C = 1$ решение можно выписать в симметричной форме через гиперболический тангенс:

$$y(\xi) = \frac{1}{2} \left((y_1 + y_3) - (y_3 - y_1) \operatorname{th} \frac{\alpha}{2} \right), \quad \alpha = \sqrt{\frac{a}{2D}} \xi (y_3 - y_1).$$

Проанализируем полученное автомодельное решение. Оно имеет вид сглаженной ступеньки между «уровнями» y_3 и y_1 . Ширина переходной области, или фронта, зависит от параметров. Ее можно оценить с помощью функции L_φ , которую назовем полушириной фронта. *Полуширину фронта* определим следующим образом:

$$L_\varphi = |\xi_1 - \xi_2|,$$

где точки ξ_1 и ξ_2 находятся из соотношений:

$$y(\xi_1) = y_3 - 0,25(y_3 - y_1), \quad y(\xi_2) = y_1 + 0,25(y_3 - y_1).$$

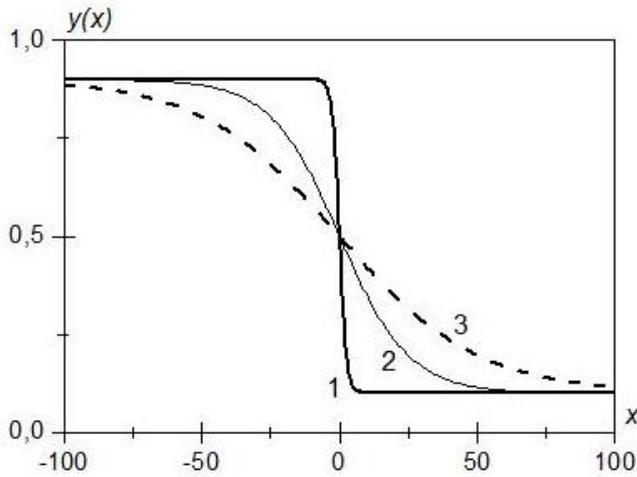


Рис. 3.12. Вид волны переключения при разных коэффициентах диффузии:
 $D_3 > D_2 > D_1$

Из вида функции (3.56) следует, что фронт тем шире, чем больше коэффициент диффузии D и чем меньше параметр реакции a . Несколько графиков функции $y(\xi)$ для разных значений D приведено на рис. 3.12.

Константа C определяет положение фронта. При разных константах решения получаются друг из друга преобразованием подобия — смещением вдоль оси ξ . Если автомодельную переменную в формуле (3.56) заменить ее выражением (3.51) через x и t , то разные константы будут описывать положение фронта в разные моменты времени. Так что без ущерба общности C можно выбрать из соображений удобства, например, из условия, что решение проходит через точку $y(\xi) = y_2$, при $\xi = 0$.

2. Скорость волны переключения. Итак, скорость триггерной волны переключения, возникающей в бистабильной среде, всегда определяется однозначно. В системе (3.47) она задается формулой (3.55). Из этой формулы следует, что скорость волны и ее направление зависит от значения неустойчивого стационара y_2 . (Заметим, что профиль фронта $y(\xi)$ (3.56) не зависит от y_2 .)

Скорость волны может быть больше нуля, меньше нуля или равна нулю в зависимости от положения точки y_2 на интервале $y_1 < y_2 < y_3$.

$V = 0$, если $y_2 = \tilde{y}_2 = 0,5(y_1 + y_3)$. В этом случае фронт стоит на месте.

Если $\tilde{y}_2 < y_2$, то $V < 0$, и волна переключения движется в сторону большей концентрации. После прохождения фронта в среде устанавливается концентрация y_1 , то есть переключение имеет направление: $y_1 \leftarrow y_3$.

Если наоборот $\tilde{y}_2 > y_2$, то $V > 0$, и волна переключения направлена в сторону меньшей концентрации; переключение имеет направление $y_1 \rightarrow y_3$.

Из формулы (3.55) видно, что скорость волны V в нелинейной среде, где идет реакция, может сильно отличаться от средней скорости распространения V_D , определяемой диффузией. ($V_D = \sqrt{D}$). В частности, она может намного превышать V_D за счет вклада «реакции», поскольку $V \sim \sqrt{aD}$. При определенных условиях может сложиться парадоксальная ситуация: волна будет двигаться против градиента концентрации, в сторону большей концентрации. Это произойдет, если $y_2 < \tilde{y}_2$. Интерес представляет и случай, когда скорость фронта равна нулю. Это означает, что в разных частях пространства сосуществуют области с разной концентрацией, разделенные плоскими переходными слоями, которые не перемешиваются, несмотря на наличие диффузии.

Для того чтобы найденное частное решение (3.56) имело бы смысл и описывало бы реальный процесс, необходимо, чтобы оно было устойчивым. Доказано, что автомодельное решение (3.56) обладает свойством асимптотической устойчивости, и начальные данные из широкого класса стремятся к нему. На рис. (3.13) показан пример расчета, в котором происходит формирование фронта и выход на автомодельный режим. В расчетах использовался отрезок достаточно большой длины $0 \leq x \leq L$, на порядок превосходящий ширину фронта. Начальное распределение концентрации y при $t=0$ имело вид ступенчатой функции: $y(x,0) = y_3, 0 \leq x < L_1$; $y(x,0) = y_1, L_1 \leq x \leq L, L_1 \ll L$. Вначале наблюдалась перестройка профиля волны, затем она прекратилась, и волна стала перемещаться без изменения профиля с постоянной скоростью в сторону состояния y_1 . После прохождения фронта в системе установилось состояние y_3 , как показано на рис. 3.13.

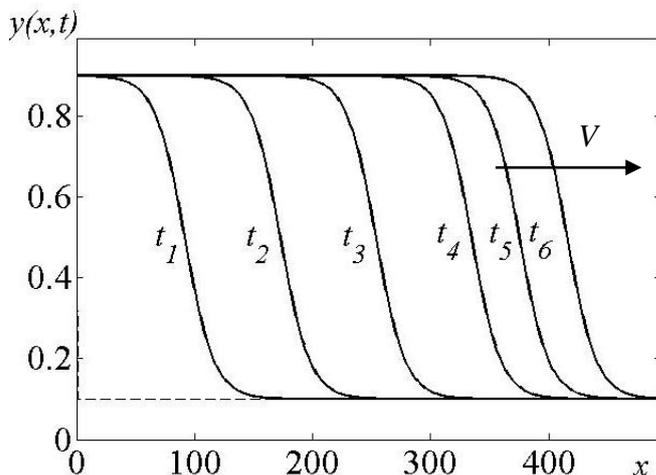


Рис. 3.13. Профили волны переключения из $y_1 \rightarrow y_3$ в некоторые моменты времени $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5 < t_6$.

Параметры модели:
 $y_1=0,1, y_2=0,4, y_3=0,9, a=20$

Замечание. Триггерные волны переключения существуют во всех средах, где функция $f(y)$, определяющая взаимодействия, имеет S -образный вид и три стационара, два из которых устойчивы, а средний стационар – неустойчив. Хотя аналитическое решение найти в общем случае не удастся, но направление переключения определить можно. Направление скорости определяется знаком интеграла:

$$U = \int_{y_1}^{y_3} f(y) dy. \quad (3.57)$$

Если $U > 0$, то скорость направлена в сторону концентрации y_1 (переключение $y_1 \rightarrow y_3$); если $U < 0$, то скорость направлена в сторону концентрации y_3 ; при $U = 0$ $V = 0$, и фронт стоит. Это можно пояснить из физических соображений. Введем функцию, имеющую смысл потенциальной энергии:

$$F(y) = - \int_0^y f(y') dy'.$$

Она имеет два локальных минимума, расположенных в устойчивых стационарных точках y_1 и y_3 , и локальный максимум в неустойчивой точке y_2 . Характерный график такой функции $F(y)$ представлен на рис. 3.14.

Введем функционал:

$$\Phi[y] = F(y(x,t)) + 0,5D(\nabla y)^2.$$

Тогда уравнение (3.47) может быть записано в вариациях:

$$\dot{y} = - \frac{\delta\Phi[y]}{\delta y(x,t)}.$$

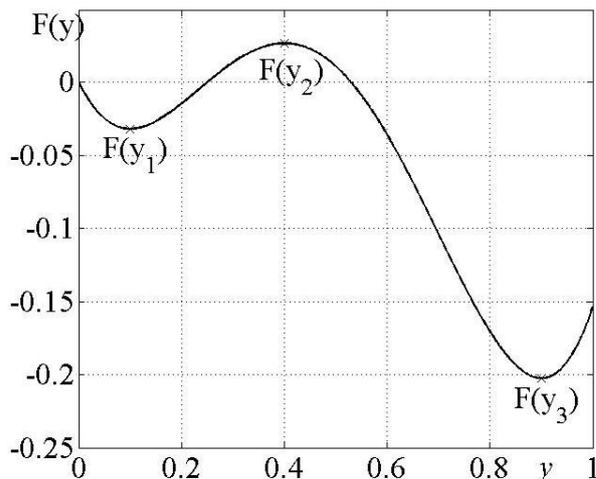


Рис. 3.14. График потенциальной энергии $F(y)$ для функции $f(y)$ (3.47); параметры как на рис. 3.13

Устойчивым стационарным состояниям по отношению к малым возмущениям соответствуют минимумы функционала Φ , которые находятся в точках минимума функции $F(y)$. Однако, если «глубина» минимумов неодинаковая, то более устойчивым будет стационар, определяющий

абсолютный минимум (y_3 на рис. 3.14). Понятно, что при сверхкритических возмущениях другого стационара (y_1) система перейдет в состояние абсолютного минимума функционала. Этот переход и описывается волной переключения. Выражение (3.57) определяет, который из локальных минимумов глубже.

3. Фазовые волны переключения. Волны, описывающие движение фронта в системе (3.47), могут возникнуть и в случае, когда функция $f(y)$ имеет два стационара, один из которых неустойчив, а другой – асимптотически устойчив. При этом производная $f'(y)$ на неустойчивом стационаре равна нулю. Вид функции $f(y)$ в двух случаях представлен на рис. 3.15, *а* и *б*. Волны переключения, возникающие в таких случаях, называются *фазовыми*. В отличие от триггерных волн переключения, фазовые волны не обладают однозначно определенной скоростью распространения. Их скорость распространения может быть больше некоторой минимальной $V \geq V_{\min}$. Если $f(y)$ представляет собой полином третьей степени, то V_{\min} можно легко найти. Если функция $f(y)$ имеет вид, представленный на рис. 3.15, *а*, то возникает фазовая волна, переключающая систему из состояния y_1 в состояние y_3 . Эта функция получается из функции $f(y) = -a(y - y_1)(y - y_2)(y - y_3)$ при слиянии стационаров y_2 и y_1 : $y_2 = y_1$. Чтобы найти минимальную скорость нужно в формуле (3.55) положить $y_2 = y_1$:

$$V_{\min} = \sqrt{\frac{Da}{2}}(y_3 - y_1). \quad (3.58)$$

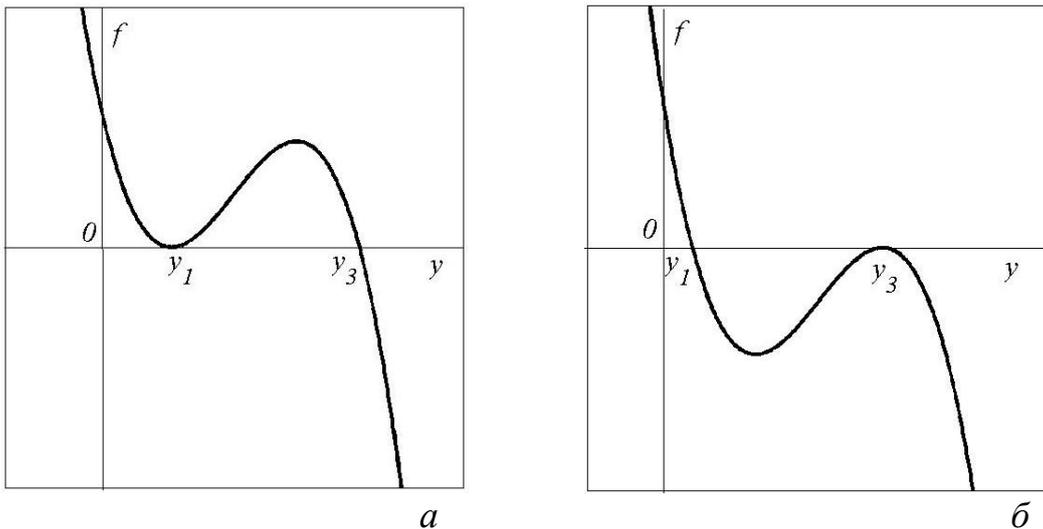


Рис. 3.15. Графики функции $f(y)$, при которой в системе (3.47) могут возникнуть фазовые волны переключения

Если функция $f(y)$ имеет вид, представленный на рис. 3.15, *б*, то возникает фазовая волна, переключающая систему из состояния y_3 в состояние

y_1 . Минимальная скорость задается также формулой (3.58), она получается из формулы (3.55) при $y_2 = y_3$.

Исследования устойчивости показали, что как правило, фазовая волна, отвечающая минимальной скорости, устойчива.

3.2.2. Волны переключения в двухкомпонентной модели реакции Филда–Кереша–Нойеса

Найдем волны переключения в двухкомпонентной модели реакции Филда–Кереша–Нойеса. Эта модель уже рассматривалась в гл. 2, разделе 2.3.6. Было показано, что при определенных условиях она демонстрирует релаксационные автоколебания. Теперь покажем, что она при других значениях параметров может иметь область множественности стационарных состояний и демонстрировать бистабильность. Стационары лежат на пересечении изоклин точечной системы (2.76):

$$\begin{cases} f_1(y_1, y_2) = y_1(1 - y_1) - \frac{y_2(y_1 - a)}{(y_1 + a)} = 0, \\ f_2(y_1, y_2) = by_1 - y_2 + b_0 = 0, \end{cases} \quad (3.59)$$

где $0 < a < 1$, $0 < b$, $0 \leq b_0$ – параметры. Рассмотрим фазовую плоскость (y_1, y_2) . Первая изоклина $f_1(y_1, y_2) = 0$ имеет S-образный характер, а вторая изоклина представляет собой прямую, которая в зависимости от значений параметров может пересекать первую изоклину в одной, двух или трех точках. На рис. 3.16 изображена фазовая плоскость системы для двух наборов параметров. Мы видим, что вторая изоклина, она изображена пунктирной линией, в обоих случаях пересекает первую изоклину в трех точках p_1 , p_2 и p_3 . Состояния p_1 и p_3 устойчивы, а состояние p_2 неустойчиво и имеет тип седла.

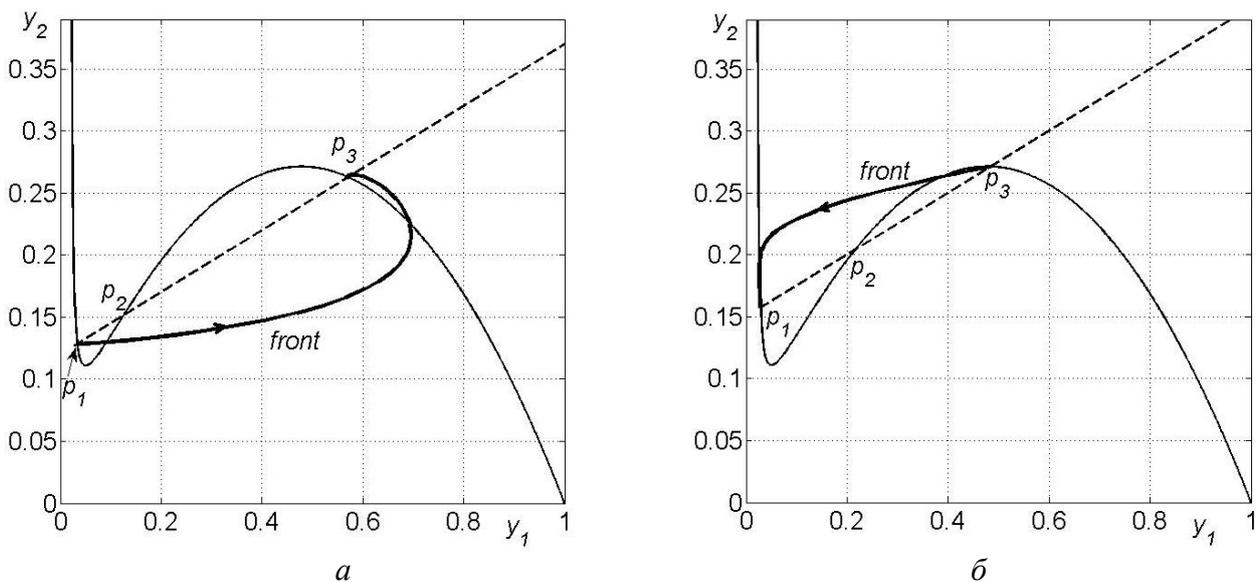


Рис. 3.16. Фазовая плоскость модели, главные изоклины, стационарные точки p_1 , p_2 и p_3 и траектории фронта (выделены жирной линией). Параметры модели: $a=0,02$, $b=0,25$, $\varepsilon=0,9$:
 a – переключение $y_1 \rightarrow y_2$, $b_0=0,12$; b – переключение $y_3 \rightarrow y_1$, $b_0=0,15$

Значит, в распределенной системе с диффузией в этих случаях могут существовать волны переключения. Чтобы найти направление переключения, из уравнения $f_2(y_1, y_2) = 0$ выразим y_2 через y_1 и подставим в уравнение $f_1(y_1, y_2) = 0$, получим:

$$f(y_1) = y_1(1 - y_1) - \frac{(by_1 + b_0)(y_1 - a)}{(y_1 + a)}. \quad (3.60)$$

Найдем корни p_1, p_2 и p_3 функции (3.60) и вычислим интеграл:

$$U = \int_{p_1}^{p_3} f(y) dy.$$

Знак интеграла определяет направление переключения. Так в первом случае при $b_0 = 0,12$ $U > 0$ и переключение может идти в сторону $y_1 \rightarrow y_3$, а во втором случае при $b_0 = 0,15$ $U < 0$ и переключение направлено из $y_3 \rightarrow y_1$.

Теперь численно построим волны переключения. Добавим в точечную модель (2.76) члены, описывающие диффузию, получим систему:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1(x, t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\varepsilon} f_1(y_1, y_2), \\ \frac{\partial y_2(x, t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + f_2(y_1, y_2), \end{aligned} \quad (3.61)$$

Рассмотрим задачу на прямой ($-\infty < x < +\infty$) для системы (3.61) с граничными условиями:

$$y(x, t) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} p_1, \quad y(x, t) \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} p_3.$$

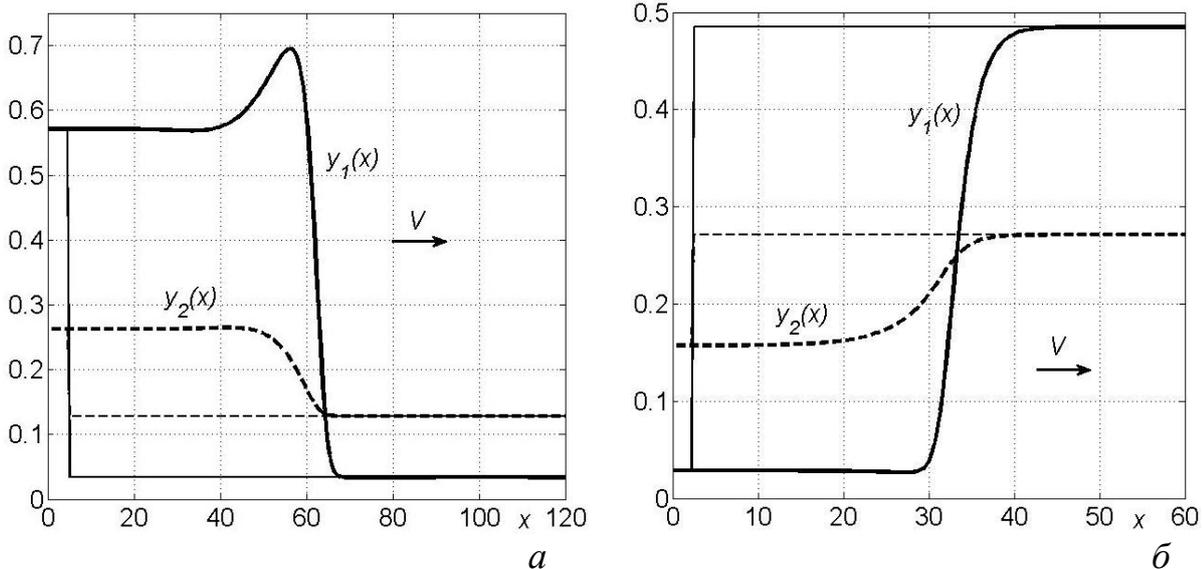


Рис. 3.17. Волны переключения в модели Филда–Кереша–Нойеса. Параметры модели:

$$a=0,02, \quad b=0,25, \quad \varepsilon=0,9, \quad D_1=D_2=10:$$

a – прямая волна, переключение $y_1 \rightarrow y_2$, $b_0=0,12$;

b – инверсная волна, переключение $y_3 \rightarrow y_1$, $b_0=0,15$

При численной реализации задачи будем использовать отрезок $0 \leq x \leq L$ достаточно большой длины, введем сетку и напишем разностную аппроксимацию уравнений на сетке. Начальное распределение концентраций на отрезке возьмем в виде ступеньки, на верхней части которой зададим стационар p_3 , а на нижней части – стационар p_1 (рис. 3.17: тонкая сплошная линия для концентрации $y_1(x,0)$ и тонкая пунктирная линия для $y_2(x,0)$).

Расчеты показали, что действительно, в первом случае формируется фронт, который переводит среду из состояния p_1 в состояние p_3 , а во втором случае – из состояния p_3 в состояние p_1 . Профили установившихся автомодельных решений в виде волн переключения представлены на рис. 3.17, *a* и *б*, а соответствующие траектории на фазовой плоскости показаны на рис. 3.16, *a* и *б*. Ширина фронта и его скорость продвижения зависят от значений коэффициентов диффузии. Фронт можно возбудить в модели и при $D_1 > 0$, $D_2 = 0$. С увеличением коэффициентов диффузии ширина фронта увеличивается.

3.2.3. Волны переключения в модели STM

Рассмотрим более сложную трехкомпонентную модель химической реакции, в которой могут формироваться концентрационные волны переключения. Возьмем реакцию $\text{CO} + \text{O}_2$, которая происходит на рыхлой грани (110) поверхности монокристалла платины [13]. Ранее было показано (см. гл. 2, пункт 2.4.4), что точечная модель этой реакции адекватно описывает процессы окисления-восстановления поверхности катализатора, наблюдаемые в ходе реакции. Окисление поверхности происходит при проникновении атомов кислорода в приповерхностные слои катализатора, а восстанавливается поверхность благодаря реакции адсорбированных молекул CO с приповерхностным кислородом. Эта модель демонстрирует автоколебания и множественность стационарных состояний при определенных значениях параметров. Существуют и области бистабильности, в которых могут распространяться волны переключения.

В систему ОДУ (2.101), описывающую изменение поверхностных концентраций адсорбированных частиц $[\text{CO}] - y_1$, кислорода $[\text{O}] - y_2$ и приповерхностного кислорода $[\text{O}_v] - y_3$, добавим диффузионные члены. Распределенная математическая модель будет иметь вид:

$$\frac{\partial y_i(x,t)}{\partial t} = D_i \left(z \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + y_i \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 y_j}{\partial x^2} \right) + f_i, \quad i=1,2,3, \quad (3.62)$$

где f_i – правые части системы ОДУ (2.101); $z = 1 - y_1 - y_2 - y_3$; D_1, D_2, D_3 – коэффициенты диффузии ($D_1 \gg D_2 \sim D_3$).

Возьмем следующий набор параметров: $k_1 = P_{\text{CO}} \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, $k_{-1} = 0,02 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 0,5 \text{ c}^{-1}$, $k_{-2} = 0 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 100 \text{ c}^{-1}$, $k_4 = 0,03 \text{ c}^{-1}$, $k_5 = 0,06 \text{ c}^{-1}$, и проведем

бифуркационный анализ точечной модели (2.101). На рис. 3.18, *a* представлены результаты однопараметрического анализа стационарных состояний модели в зависимости от давления P_{CO} . На интервале (P_{sn_1}, P_{sn_2}) между двумя точками седло-узловой бифуркации sn_1 и sn_2 располагается область множественности стационарных состояний. На интервале (P_{sn_1}, P_h) система имеет два устойчивых состояния и одно неустойчивое (бистабильная среда), а на интервале (P_h, P_{sn_2}) – одно устойчивое и два неустойчивых. В точке бифуркации h теряет устойчивость стационар, отвечающий наименьшей концентрации [CO].

Таким образом, бифуркационный анализ точечной модели выявил область бистабильности (P_{sn_1}, P_h) , в которой могут существовать устойчивые волны переключения в распределенной модели (3.62).

Направление переключения также определяется с помощью точечной модели. В динамической аналогии переключение идет в сторону стационара, соответствующего наименьшей потенциальной энергии. Для определения направления переключения из системы для стационаров с помощью первого и третьего уравнений исключим переменные y_2 и y_3 , и получим эквивалентное системе уравнение $f_2(y_1) = 0$. Рассмотрим функцию $f_2(y_1)$, ее график изображен на рис. 3.18, *б*. Вычислим интеграл

$$I = \int_{y_1(p_3)}^{y_1(p_1)} f_2(y) dy, \quad (3.63)$$

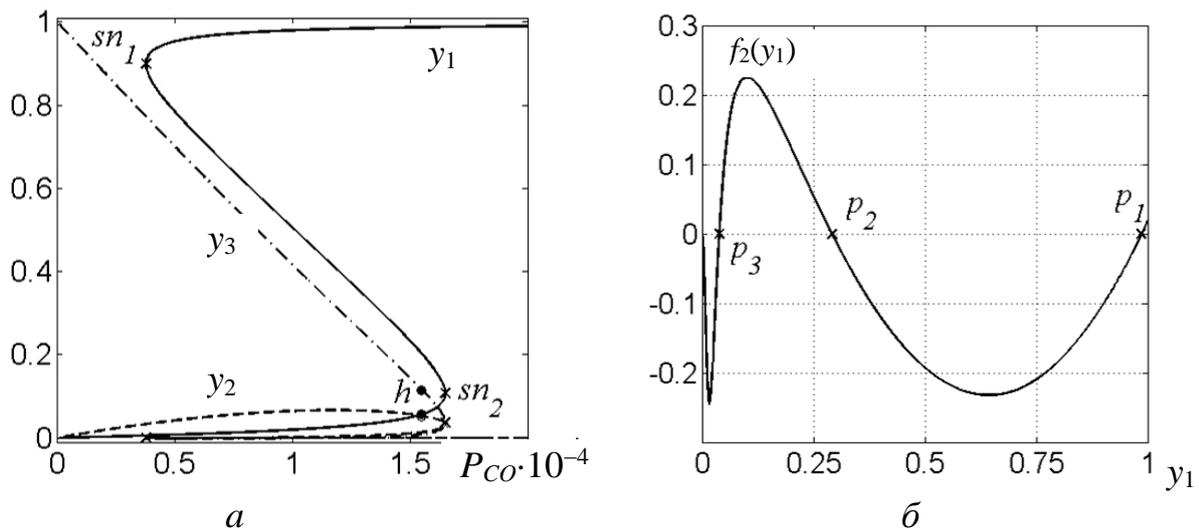


Рис. 3.18. Зависимость стационарных решений в модели STM от давления P_{CO} (*a*); график функции $f_2(y_1)$, определяющий направление переключения при $k_1=1,4$ (так как $I < 0$, то переключение: $p_3 \rightarrow p_1$) (*б*)

Нижняя и верхняя границы интегрирования равны значениям переменной y_1

на устойчивых стационарах точечной модели: p_3 и p_1 , $y_1(p_3) < y_1(p_1)$.

Если $I < 0$, то переключение идет из p_3 в p_1 , и стационар p_3 с низкой концентрацией молекул [CO] вытесняется стационаром p_1 с высокой концентрацией [CO]. Это соответствует распространению волны [CO].

Если $I > 0$, то, наоборот, переключение идет из p_1 в p_3 , или $p_1 \rightarrow p_3$, и стационар p_1 с низкой концентрацией поверхностного и приповерхностного кислорода вытесняется стационаром p_3 с высокой концентрацией кислорода, что соответствует распространению кислородной волны. Для данного набора параметров в зависимости от значения давления P_{CO} может возникать как кислородная волна переключения, так и волна [CO].

Волна [CO]. Положим давление $P_{CO} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ Торр; тогда интеграл (3.63) $I < 0$, и, следовательно, должна возникнуть волна [CO], осуществляющая переключение из стационара p_3 с низкой концентрацией CO в стационар p_1 , характеризующийся высоким покрытием поверхности молекулами CO.

Для выбранного набора параметров на отрезке $0 \leq x \leq L$ достаточно большой длины рассмотрим теперь задачу построения волны переключения в распределенной модели (3.62). Коэффициенты диффузии положим следующими: $D_1=100$, $D_2=D_3=10$, и зададим начальные данные в виде сглаженной ступеньки между стационарами p_1 и p_3 . Граничные условия будут иметь вид: $y(x,t) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} p_1$, $y(x,t) \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} p_3$.

Расчеты показали, что с течением времени формируется волна переключения, которая без изменения своей формы смещается с постоянной скоростью в сторону стационара p_1 , как и показали предварительные исследования. Профиль сформировавшейся волны переключения изображен на рис. 3.19, а. Она имеет вид волны CO; после прохождения фронта поверхность почти полностью покрывается молекулами CO.

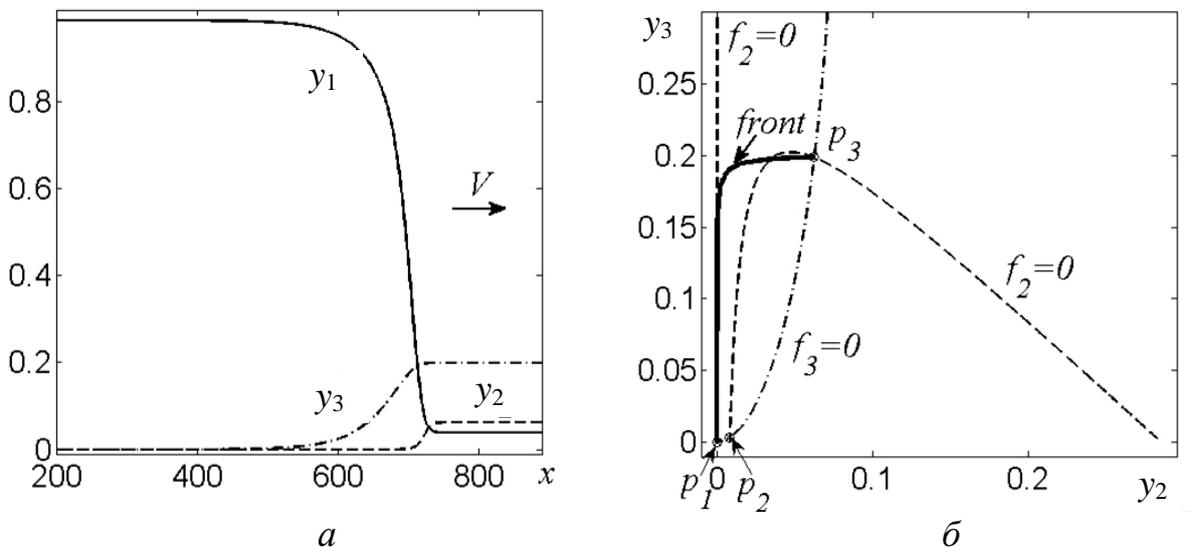


Рис. 3.19. Волна переключения CO в модели STM:
 а – профиль фронта; б – фазовый портрет системы, траектория соответствующая волне переключения изображена жирной линией

На рис. 3.19, б изображен фазовый портрет системы, отмечены стационарные точки и изоклины точечной модели. Жирной линией выделена сепаратриса, описывающая фронт. Она выходит из стационарной точки p_3 , приближается к одной из притягивающих ветвей изоклины $f_2 = 0$ и далее следует вдоль нее вплоть до стационарной точки p_1 . На фронте происходит восстановление поверхности – она переходит из окисленного состояния в состояние, почти полностью покрытое молекулами [CO].

Отметим, что в точечной модели существуют траектории, которые начинаются вблизи стационарной точки p_3 и приходят в стационарную точку p_1 . Эти траектории быстро приближаются к притягивающей ветви изоклины $f_2 = 0$ и далее медленно следуют вдоль нее вплоть до точки p_1 . Таким образом, точечная система в своем фазовом пространстве описывает достаточно хорошо форму фронта, который может возникнуть в распределенной системе.

Кислородная волна. Теперь положим давление $P_{CO} = 0,7 \cdot 10^{-4}$ Торр; тогда интеграл (3.63) $I > 0$ и, следовательно, в распределенной модели должна существовать кислородная волна переключения, осуществляющая переход из состояния p_1 в состояние p_3 , соответствующее окисленной поверхности. Возьмем те же коэффициенты диффузии и зададим начальные данные в виде сглаженной ступеньки между стационарами p_1 и p_3 . Расчеты показали, что, как и ожидалось, с течением времени формируется волна переключения, смещающаяся в сторону стационара p_3 . В отличие от волны [CO], кислородная волна переключения имеет немонотонный профиль (рис. 3.20, а). Особенно сильно изменяется концентрация адсорбированного кислорода на фронте. Сначала она резко возрастает со значения $4,71 \cdot 10^{-6}$ на стационаре p_1 до значения примерно 0,6, а затем плавно опускается до значения $5,336 \cdot 10^{-2}$ на стационаре p_3 .

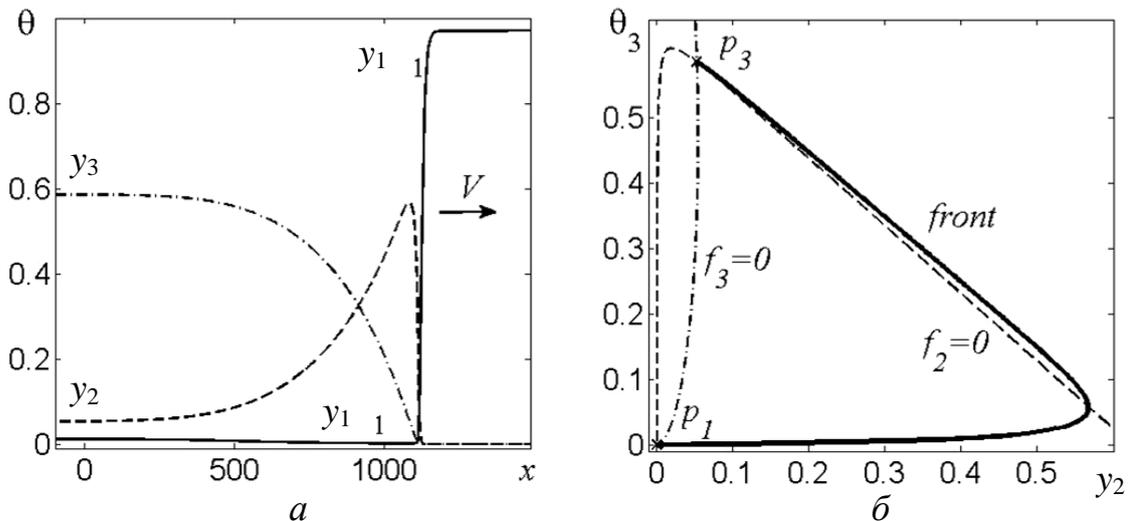


Рис. 3.20. Кислородная волна переключения в модели STM:
 а – профиль фронта; б – фазовый портрет системы, траектория соответствующая волне переключения изображена жирной линией

На рис. 3.20, б изображена фазовая плоскость рассматриваемой системы.

Сепаратриса, описывающая волну переключения (отмечена жирной линией), в рассматриваемом случае идет вдоль другой притягивающей ветви изоклины $f_2 = 0$. Это совпадает с фазовым портретом точечной модели, в которой траектории, начинающиеся вблизи стационарной точки p_1 , сначала притягиваются к правой ветви изоклины $f_2 = 0$ и затем следуют вдоль нее вплоть до точки p_3 , при этом происходит медленное окисление поверхности.

Таким образом, изучение точечной модели позволяет не только найти области бистабильности, где могут существовать волны переключения, и определить направление переключения, но и установить форму траектории в фазовом пространстве системы, описывающую фронт.

3.3. Уединенные бегущие волны в возбудимых средах

3.3.1. Типы активных сред и их математическое описание

Рассмотренные выше волны переключения являются одним из типов *автоволн*, которые возникают в так называемых *активных средах*. Автоволны имеют строго определенную амплитуду, форму и скорость распространения. Характеристики автоволн, также как характеристики автоколебаний, определяются свойствами самой системы и в определенных пределах не зависят от интенсивности и формы внешних воздействий. Термин «активная среда» пришел из биофизики при описании биологических тканей, к которым, например, относится нервное волокно, способное проводить нервные импульсы, или сердечная мышца, по которой распространяются возбуждения. Под «активными средами» понимают открытые нелинейные системы, самой разной природы, в которых внутренние взаимодействия и взаимодействия с внешней средой таковы, что система, находящаяся в состоянии покоя (равновесия), при определенных условиях способна проводить волны. То есть система потенциально является активной и может демонстрировать автоколебательную и автоволновую динамику [1],[3],[15].

Многие типы автоволн описываются автомодельными решениями системы дифференциальных уравнений типа реакция-диффузия, аналогично разобранным выше волнам переключения. Хотя волны распространяются в пространстве в среде с диффузией, активность среды определяется взаимодействиями, то есть реакцией, и описывается правыми частями системы ОДУ. Наиболее известны три типа активной динамики: *автоколебательная, бистабильная и возбудимая*. Для их описания рассмотрим систему второго порядка вида:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= \frac{1}{\varepsilon} f_1(y_1, y_2), \\ \frac{dy_2}{dt} &= f_2(y_1, y_2), \end{aligned} \quad (3.64)$$

где $0 < \varepsilon < 1$ – малый параметр. Пусть изоклина первого уравнения $f_1(y_1, y_2) = 0$ имеет на фазовой плоскости S -, N -, или U -образный характер, например, как это

показано на рис. 3.21. Пусть область, где функция f_1 больше нуля, находится под изоклиной, а область, где она меньше нуля, находится выше изоклины. Вторая изоклина $f_2(y_1, y_2) = 0$ может пересекать первую в одной или трех стационарных точках. Пусть область, где функция f_2 больше нуля, находится ниже этой изоклины, а область, где она меньше нуля, находится выше изоклины. Тогда крайние ветви первой изоклины будут притягивающими, так как к ним стремятся траектории системы (3.64), а ветвь EC , находящаяся между ними – отталкивающей.

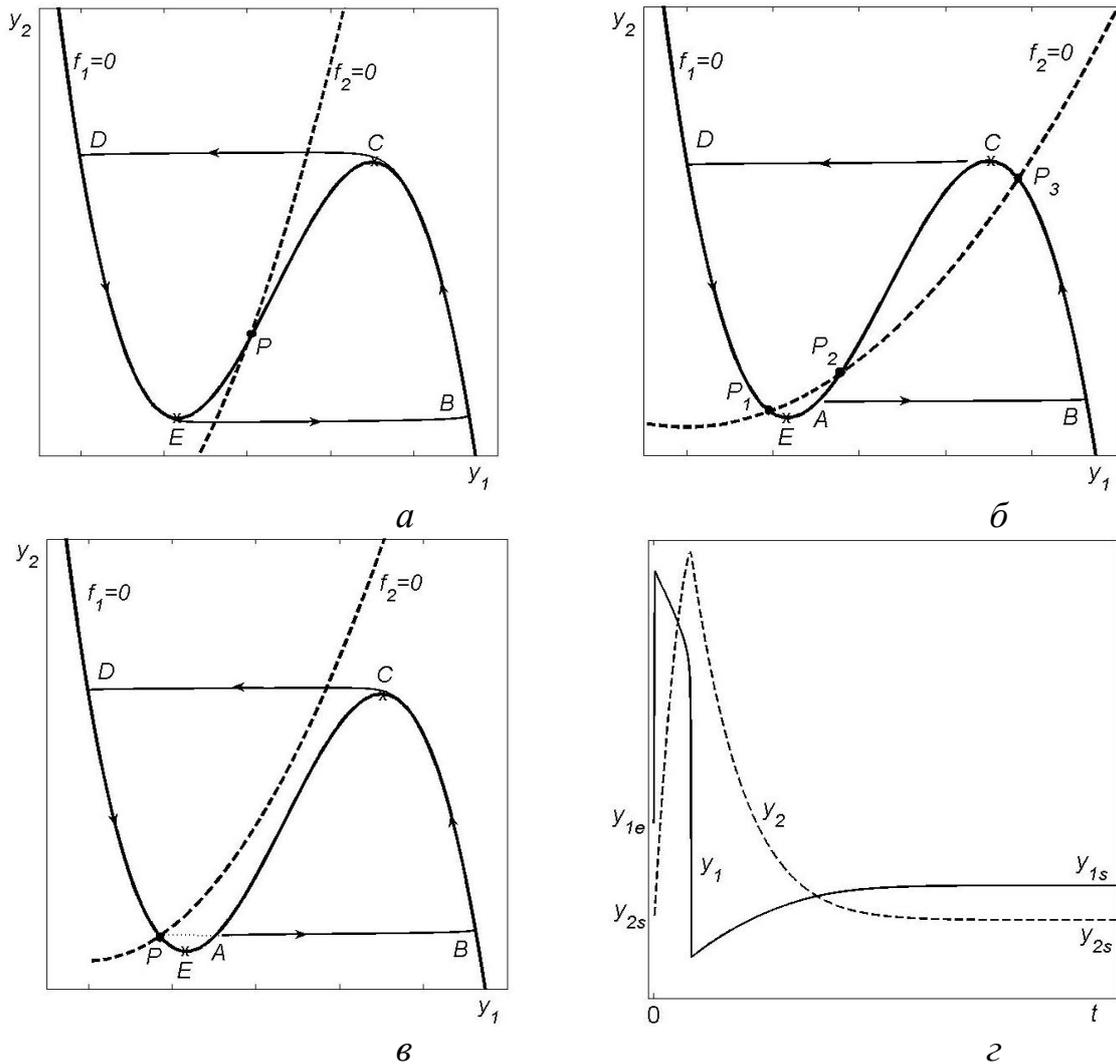


Рис. 3.21. Фазовые портреты активной динамики точечной:

a – автоколебательная динамика; b – бистабильная динамика; c – возбудимая динамика;
 d – возбудимая динамика, выход решения на стационар

а) Автоколебательная динамика. Если пересечение изоклин происходит в единственной точке P , принадлежащей отталкивающей ветви EC , как это показано на рис. 3.21, a , то точка P является неустойчивой, и система (3.64) демонстрирует активную автоколебательную динамику. Устойчивый предельный цикл, описывающий автоколебания на фазовой плоскости, окружает неустойчивую точку P и задается замкнутой кривой $EBCDE$. Эту кривую можно

условно разделить на 4 части. В процессе колебаний, система медленно движется вдоль ветвей S -образной изоклины по отрезкам BC и DE , и совершает быстрые переходы между ветвями изоклины по отрезкам EB и CD . Это релаксационные автоколебания, разобранные выше в гл. 2, в разделе 2.3.5.

б) Бистабильная динамика. Если изоклина $f_2(y_1, y_2) = 0$ пересекает первую изоклину в трех точках, то система демонстрирует *активную бистабильную динамику*. Стационарные точки P_1 и P_3 , принадлежащие притягивающим ветвям S -образной изоклины, являются устойчивыми, а точка P_2 , лежащая на отталкивающей ветви EC – неустойчивая. На рис. 3.21, б показан фазовый портрет системы (3.64) в этом случае. Мы видим, что существуют траектории (например, CDP_1), которые начинаются вблизи точки P_3 и стремятся к точке P_1 . Существуют также траектории, которые начинаются вблизи точки P_1 и приближаются к точке P_3 (например, ABP_3). В распределенной системе с диффузией в этом случае, как мы видели, можно возбудить волну переключения, которая будет переводить систему из состояния P_1 в состояние P_3 или наоборот, в зависимости от знака некоторого интеграла. Траектория, описывающая фронт на фазовой плоскости системы, будет очень близка к соответствующей траектории точечной модели.

в) Возбудимая динамика. Рассмотрим случай, когда изоклины пересекаются в единственной устойчивой точке P , которая находится вблизи поворота S -образной изоклины, как это показано на рис. 3.21, в. Хотя точка P является единственным аттрактором системы ОДУ, и все траектории на плоскости стремятся к этой точке, система демонстрирует интересную *активную динамику*. Пусть система находится в состоянии равновесия P , с координатами (y_{1s}, y_{2s}) . Выведем систему из этого состояния, например, увеличив концентрацию y_1 , так чтобы система перешагнула изоклину EC и очутилась в точке A , с координатами (y_{1e}, y_{2s}) (рис. 3.21, в). Такие возмущения называются *сверхкритическими*. Тогда динамика системы будет следующей. Сначала система будет быстро удаляться от точки P и переместится в точку B , находящуюся на притягивающей ветви первой изоклины. Затем она медленно будет двигаться вдоль ветви изоклины по кривой BC до точки поворота C . Здесь она повернет и быстро перейдет на другую устойчивую ветвь изоклины по отрезку CD . В точке D система снова повернет, и далее будет медленно двигаться вдоль изоклины по отрезку DP , приближаясь к стационарной точке P . На рис. 3.21, г этот процесс изображен во времени. Такая динамика *называется возбудимой*. В общем случае, для того чтобы система ОДУ демонстрировала возбудимый характер, необходимо, чтобы вблизи устойчивого по Ляпунову стационара существовали траектории, которые сначала от него удалялись, а затем к нему приближались.

Итак, возбудимая среда (система), демонстрирующая возбудимую динамику имеет следующие основные черты:

а – существует устойчивое состояние равновесия;

б – существует некоторый механизм, приводящий к возбуждению,

который выводит систему из состояния равновесия;

v – имеет место возвращение к состоянию равновесия из состояния возбуждения спустя некоторое время.

Возбудимые среды интересны тем, что в соответствующих распределенных системах с диффузией в них могут распространяться *уединенные бегущие волны, или импульсы*.

3.3.2. Свойства бегущих импульсов

Одиночные бегущие волны, или импульсы, представляют собой локализованные структуры, перемещающиеся с некоторой скоростью в пространстве. В отличие от волн переключения, бегущий импульс не изменяет состояния среды – после его прохождения она возвращается к исходному состоянию. Они наблюдаются в системах самой разной природы: биологических, физических, химических. В химических системах уединенные бегущие волны представляют собой узкие зоны высокой скорости реакции, перемещающиеся в пространстве или по поверхности катализатора. Открытые сначала в реакции Белоусова–Жаботинского, они впоследствии были найдены во многих химических системах. В отличие от стационарных диссипативных структур, появление которых связано с потерей устойчивости пространственно-однородного состояния, одиночные импульсы существуют наряду с устойчивым пространственно-однородным состоянием. Более того, они представляют собой локальные возмущения, «всплески» этого стационара, перемещающиеся по нему с некоторой скоростью V . Для возбуждения импульса необходимо задать сверхкритические возмущения стационара с амплитудой, превышающей некоторый порог.

Одиночные бегущие волны возникают не в любых нелинейных открытых системах, а только в возбудимых средах. Рассмотрим механизм формирования одномерного импульса на примере базовой двухкомпонентной системы типа реакция диффузия:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1(x,t)}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 y_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\varepsilon} f_1(y_1, y_2), \\ \frac{dy_2(x,t)}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 y_2}{\partial x^2} + f_2(y_1, y_2), \end{aligned} \quad -\infty < x < \infty \quad (3.65)$$

с начальными данными:

$$y_1(x,0) = y_1^0(x), \quad y_2(x,0) = y_2^0(x).$$

Члены со второй частной производной по x описывают «диффузию», а функции f_1 и f_2 описывают «реакцию», ε – малый параметр. D_1, D_2 – коэффициенты диффузии; во многих случаях можно положить $D_2 = 0$. Пусть первая изоклина системы $f_1 = 0$ имеет S -образный характер, а вторая изоклина $f_2 = 0$ пересекает первую в точке A – единственной устойчивой стационарной точке p , как это показано на рис. 3.22, *a*. Тогда система (3.65) является

возбудимой и может проводить импульсы. Многие известные системы принадлежат к этому типу: модель ФитзХью–Нагумо, предложенная для описания распространения нервных импульсов по волокну, и схожая с ней модель реакции окисления СО на платиновом катализаторе, модель реакции Филда–Кереша–Нойеса, модель Грея–Скотта одной гомогенной химической реакции и др.

Уединенные бегущие импульсы описываются автомодельными решениями системы (3.65) типа бегущей волны. Введем автомодельную переменную $\xi = x - Vt$ и перейдем в движущуюся со скоростью импульса V систему координат. Получим систему автомодельных уравнений:

$$\begin{aligned} D_1 \frac{d^2 y_1}{d\xi^2} + V \frac{dy_1}{d\xi} + \frac{1}{\varepsilon} f_1(y_1, y_2) &= 0, \\ D_2 \frac{d^2 y_2}{d\xi^2} + V \frac{dy_2}{d\xi} + f_2(y_1, y_2) &= 0. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Из сказанного выше ясно, что решения системы (3.66), описывающие импульс, на бесконечности (при $\xi \rightarrow \pm\infty$) стремятся к устойчивому пространственно-однородному стационару $p(y_{1s}, y_{2s})$, то есть удовлетворяют следующим граничным условиям:

$$y_1(\xi) \rightarrow y_{1s}, \quad y_2(\xi) \rightarrow y_{2s} \quad \text{при} \quad \xi \rightarrow \pm\infty, \quad (3.67)$$

где y_{1s}, y_{2s} являются решениями системы: $f_1(y_1, y_2) = 0, f_2(y_1, y_2) = 0$.

Решая задачу (3.66), (3.67) можно найти установившуюся форму импульса $y(\xi)$ и его скорость V . Аналитическое решение этой задачи удалось получить только в нескольких самых простых моделях, в частности, для кусочно-линейных функций f_1 и f_2 .

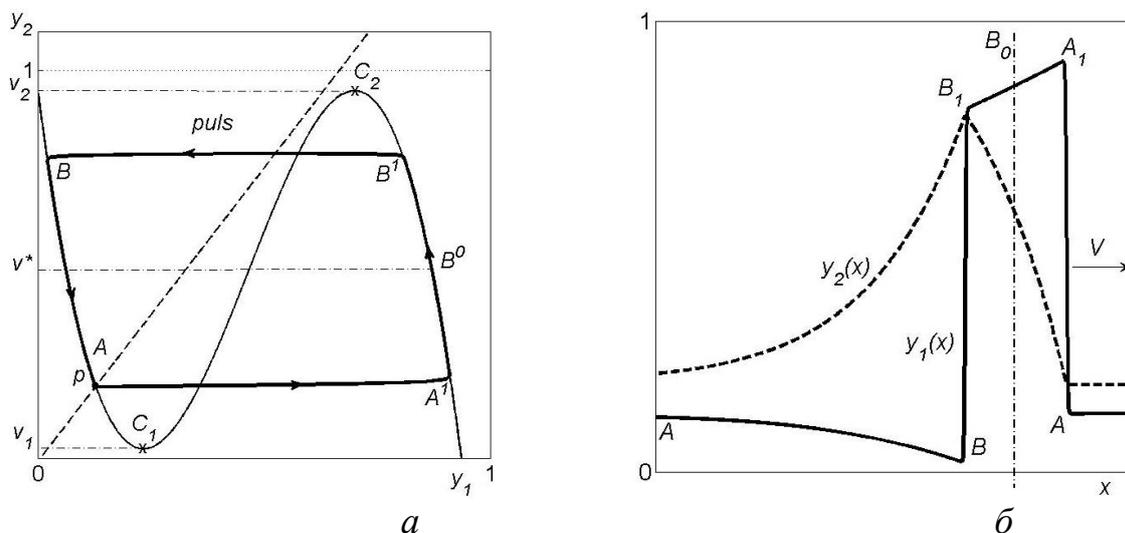


Рис. 3.22. Уединенный бегущий импульс в возбудимой среде: а – траектория AA^1B^1BA на фазовой плоскости; б – профиль импульса

Импульс представляет собой диссипативную структуру, имеющую вид солитона. Характерный профиль одиночного импульса изображен на рис. 3.22, б. Его условно можно разделить на 4-е части. Рассмотрим функцию $y_1(x)$. Импульс имеет резкий передний фронт (A_1A) и резкий задний фронт – спад (B_1B), где функция y_1 быстро меняется, а также области медленного изменения функции y_1 – это вершина импульса (A_1B_1), и следующий за спадом «хвост» (BA). Функция y_2 не совершает быстрых изменений – она медленно возрастает при прохождении импульса до некоторого значения \bar{y}_2 , а затем еще более плавно спадает до стационарного значения y_{2s} . Движущийся импульс имеет несимметричную форму, и задний фронт всегда более пологий.

Чтобы качественно объяснить механизм образования импульса, условно разделим его профиль пополам по линии B_0 , как показано на рис. 3.22, б, тогда область фронта и область спада импульса можно рассмотреть как две волны переключения, движущиеся друг за другом с одной скоростью. На фронте происходит переключение состояния y_{1s} в некоторое возбужденное состояние \tilde{y}_1 , а на спаде – обратное переключение – возврат в стационарное состояние y_{1s} . Переключением функции y_1 управляет при этом медленно меняющаяся переменная y_2 . При небольших значениях y_2 может происходить только прямое переключение, а при больших – только обратное переключение.

В системе (3.65) переменная y_2 является медленной, а переменная y_1 – быстрой, она может существенно изменяться за малое время, порядка ε . В областях фронта и спада, где происходит резкое изменение y_1 , величину y_2 можно считать постоянной. Это означает, что поведение функции y_1 на фронте и спаде описывается первым уравнением системы (3.65), в котором переменная y_2 является параметром. Но это уравнение совпадает с уравнением, которое мы рассматривали выше при изучении волн переключения в бистабильной среде. Пусть на фронте $y_2 = \bar{y}_2$, а на спаде $y_2 = \bar{\bar{y}}_2$, в промежутке между ними переменная y_2 меняется в диапазоне: $\bar{y}_2 \leq y_2 \leq \bar{\bar{y}}_2$. Направление переключения (но не направление движения!) определяется знаком интеграла:

$$U(y_2) = \int_{\bar{y}_1(y_2)}^{\bar{\bar{y}}_1(y_2)} f_1(y_1, y_2) dy_1 \quad (3.68)$$

Если $U(y_2) > 0$, то переключение происходит из состояния \bar{y}_1 в состояние $\bar{\bar{y}}_1$, то есть с левой ветви S -образной изоклины на правую; такая волна переключения может описывать фронт импульса (линия AA^1 на рис. 3.22, а). Если же $U(y_2) < 0$, то переключение происходит из $\bar{\bar{y}}_1$ в \bar{y}_1 , то есть, наоборот – с правой ветви S -образной изоклины – на левую; такая волна переключения может отвечать спаду импульса (линия B^1B). Между фронтом и спадом по мере того, как система движется вдоль изоклины по кривой

(A^1B^1), функция y_2 возрастает от значения \bar{y}_2 до значения $\bar{\bar{y}}_2$, при этом интеграл $U(y_2)$ меняет знак и проходит через ноль при некотором значении $y_2 = y_2^*$ ($U(y_2^*) = 0$).

Рассмотрим формирование одиночного импульса. Пусть среда является возбудимой, и единственная стационарная точка p лежит на устойчивой (для определенности – левой) ветви S -образной изоклины (рис. 3.22, a). Переключение на фронте импульса происходит при значении $\bar{y}_2 = y_{2s}$, отвечающему стационарному состоянию. Поскольку точка p лежит выше точки поворота изоклины C_1 , фронт может быть лишь триггерной волной. Как было сказано выше, переключение на правую ветвь изоклины возможно, когда интеграл (3.68) $U(y_2) > 0$ положительный. Пусть точка p расположена так, что переключение отвечающее фронту возможно. Для того чтобы импульс имел стационарный профиль, спад импульса – волна обратного переключения – должен перемещаться с той же скоростью V , что и передний фронт. Мы видим, что это однозначно определяет значение $y_2 = \bar{\bar{y}}_2$, при котором происходит переключение на спаде. Если $V(\bar{y}_2)$ меньше предельной скорости триггерной волны при $y_2 = v_2$ (рис. 3.22, a), то спад является триггерной волной, если же $V(\bar{y}_2)$ больше этой предельной скорости, спад представляет собой фазовую волну, и обратное переключение с правой ветви изоклины на левую осуществляется вблизи точки поворота C_2 при $y_2 = v_2$. Положение заднего фронта (B^1B) и значение $y_2 = \bar{\bar{y}}_2$ определяется скоростью движения переднего фронта. Во многих системах имеются механизмы, заставляющие задний фронт подстраиваться к переднему и двигаться с одной скоростью, то есть, приводящие к формированию единой структуры. В этом процессе синхронизации особую роль играет диффузия.

В промежутке между фронтом и спадом происходит медленное изменение величины y_2 , к которой подстраивается быстрая переменная y_1 . Точка, описывающая состояние системы на фазовой плоскости, движется при этом вверх из положения A^1 в положение B^1 по правой ветви изоклины. Длительность вершины импульса определяется тем временем, которое требуется, чтобы величина y_2 возросла от \bar{y}_2 до $\bar{\bar{y}}_2$ (или v_2). За спадом следует «хвост» импульса, на протяжении которого величина y_2 медленно убывает от $\bar{\bar{y}}_2$ (или v_2) до стационарного значения $y_2 = \bar{y}_2 = y_{2s}$, при этом на фазовой плоскости система движется от точки B к состоянию равновесия p по левой ветви изоклины. Таким образом, на фазовой плоскости импульсу отвечает замкнутая линия (петля) – *гомоклиническая траектория*, выходящая из стационарной точки p и входящая в нее.

Замечание 1. Выше было показано, что уединенная волна в виде фронта может иметь скорость $V=0$, то есть стоять на месте. Уединенная волна в виде импульса также в некоторых случаях может стоять на месте. Тогда импульс представляет собой *симметричную локализованную диссипативную структуру*.

Существуют нелинейные системы, в которых импульсы могут колебаться как регулярно с определенным периодом, так и хаотически. При этом колеблющийся импульс или перемещается в пространстве, или стоит на месте. В последнем случае он представляет собой *дышащую локализованную структуру*.

Замечание 2. Импульсы бывают устойчивыми и неустойчивыми. Устойчивые импульсы играют роль аттракторов для широкого класса начальных распределений. Задав некоторое сверхкритическое возмущение стационара в начальный момент времени, можно наблюдать формирование уединенной бегущей волны, которая бежит по стационару с постоянной скоростью без изменения своей формы. В этом случае говорят, что начальное распределение вышло на автомодельное решение типа бегущего импульса.

Неустойчивый импульс можно найти, только решив автомодельную задачу (3.66), (3.67). Хотя неустойчивые импульсы не наблюдаются в натуральных экспериментах, они описывают важнейшие гомоклинические траектории в фазовом пространстве системы, влияющие на общую динамику.

3.3.3. Уединенные бегущие импульсы в модели типа ФитцХью–Нагумо

Модель ФитцХью–Нагумо является одной из наиболее известных систем, демонстрирующих возбудимую динамику. Она была предложена для описания прохождения импульсов по нервному волокну. В основе модели лежит система двух дифференциальных уравнений типа реакция-диффузия (3.65), в которой функции, описывающие взаимодействия, имеют вид:

$$\begin{aligned} f_1 &= -a(y_1 - a_1)(y_1 - a_2)(y_1 - a_3) - y_2 + a_0, \\ f_2 &= by_1 - y_2. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Таким образом, функция f_1 представляет собой кубический полином и на фазовой плоскости (y_1, y_2) имеет S-образный характер, а функция f_2 – линейная. (В исходной модели ФитцХью–Нагумо $f_1 = -(y_1 - y_1^3/3 + a)$ [20],[26].)

Возьмем следующий набор параметров:

$$a = 18, \quad a_1 = 0,1, \quad a_2 = 0,4, \quad a_3 = 0,9, \quad a_0 = 0,3, \quad b = 1,5.$$

В этом случае вторая изоклина пересекает первую в единственной точке p , находящейся на устойчивой ветви изоклины f_1 , как это показано на рис. 3.22, a , что обеспечивает возбудимую динамику и возможность возникновения импульсов в системе с диффузией (3.65).

Импульс на рис. 3.22, b , который мы подробно изучали, был получен в модели ФитцХью–Нагумо при коэффициентах диффузии $D_1 = D_2 = 100$ и малом параметре $\varepsilon = 0,01$. На рис. 3.23 представлен вид уединенного бегущего

импульса в этой модели для другого набора параметров: $D_1 = D_2 = 10$, $\varepsilon = 0,1$. Поскольку в этом случае параметр ε не слишком мал, форма импульса – плавная.

Импульс получался методом на установление. В расчетах брался отрезок достаточно большой длины, превышающий характерный размер импульса в несколько раз. Начальные данные задавались в виде ступеньки, которая стояла на стационаре p . Ступенька располагалась с левой стороны отрезка. Высота ступеньки соответствовала вершине импульса и находилась из решения системы ОДУ, это точка A_1 на рис. 3.22, *a*. На границе отрезка задавались условия Неймана. Вводилась сетка с числом узлов $500 \div 1000$. Задача решалась методом прямых, при котором производится аппроксимация оператора диффузии на сетке, и система с частными производными (3.65) заменяется системой обыкновенных дифференциальных уравнений большой размерности с ленточной матрицей.

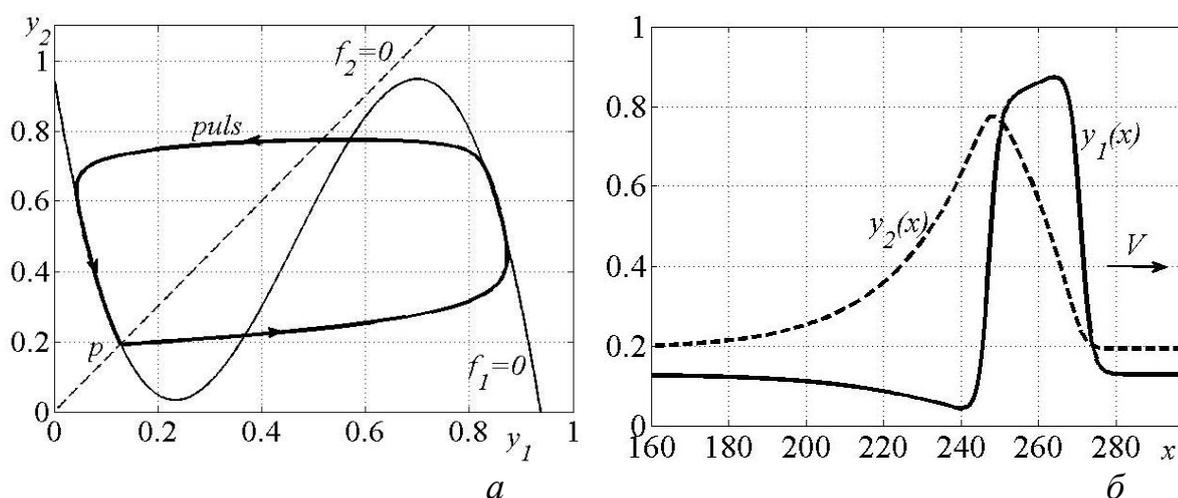


Рис. 3.23. Уединенный бегущий импульс в модели ФитцХью–Нагумо:
a – траектория импульса на фазовой плоскости; *b* – профиль импульса

В численных расчетах сначала происходила перестройка заданного начального профиля, а затем наблюдался выход на автомодельное решение – уединенную волну, которая двигалась по стационару p с постоянной скоростью без изменения своей формы.

3.3.4. Уединенные импульсы в модели Филда–Кереша–Нойеса

Снова обратимся к модели реакции Филда–Кереша–Нойеса, которую мы рассматривали и при изучении автоколебаний, и при изучении волн переключения. Покажем теперь, что при определенных параметрах она может демонстрировать еще один тип активной динамики – возбуждимую.

Модель Филда–Кереша–Нойеса тоже относится к типу систем (3.65). Правые части, описывающие реакцию, задаются функциями:

$$f_1(y_1, y_2) = y_1(1 - y_1) - \frac{y_2(y_1 - a)}{(y_1 + a)},$$

$$f_2(y_1, y_2) = by_1 - y_2 + b_0.$$

Параметры a, b, b_0 – неотрицательные: $0 < a < 1, 0 < b, 0 \leq b_0$.

Поскольку первая изоклина $f_1=0$ имеет на фазовой плоскости S-образный характер, а вторая изоклина $f_2=0$ может пересекать первую в единственной устойчивой стационарной точке, находящейся вблизи поворота, то эта модель имеет необходимые условия, чтобы демонстрировать возбуждимую динамику.

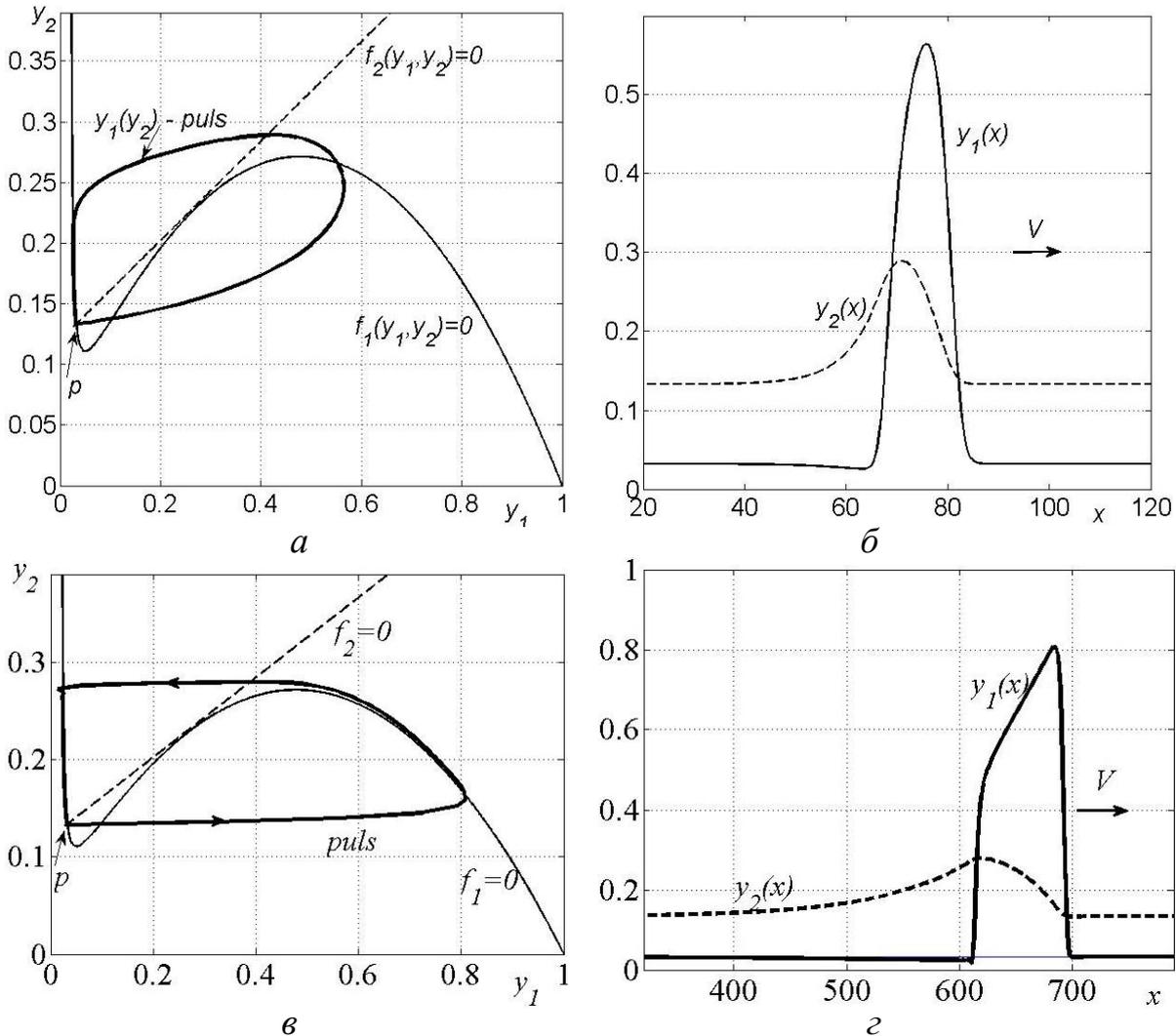


Рис. 3.24. Уединенные бегущие импульсы в модели Филда–Кереша–Нойеса:
 $a, в$ – траектории импульсов на фазовой плоскости; $б, г$ – профили импульсов;
 $a, б$ – $\varepsilon=0,1$; $в, г$ – $\varepsilon=0,01$

Зададим параметры, определяющие возбуждимую среду, например, $a = 0,02, b = 0,4, b_0 = 0,12$, и построим уединенные бегущие волны в модели типа реакция-диффузия (3.65). Устойчивое автомодельное решение найдем методом на установление, как это было сделано в модели ФитцХью–Нагумо. Начальные данные зададим в виде ступеньки. На рис. 3.24, $б$ и $г$ изображены полученные в расчетах уединенные импульсы для двух значений малого параметра: $\varepsilon = 0,1$ и $\varepsilon = 0,01$, и коэффициентов диффузии $D_1=D_2=10$. А на рис. 3.24, a и $в$ показаны их образы в фазовом пространстве системы. Мы видим, что

они качественно похожи на импульсы в модели ФитцХью–Нагумо. Отличие заключается в том, что задний фронт импульса (спад) в системе Филда–Кереша–Нойеса описывается фазовой волной переключения. Действительно, мы видим, что система, двигаясь по траектории на фазовой плоскости в области спада, переходит с правой ветви S -образной изоклины на левую ветвь вблизи точки поворота, а не ниже ее, как это требуется для триггерной волны.

Мы видим, что для значения $\varepsilon = 0,1$ передний и задний фронты импульса – более плавные, чем в случае $\varepsilon = 0,01$. Кроме того, его ширина на порядок уже. Это следовало ожидать, поскольку ширина импульса определяется временем медленного движения изображающей точки вдоль ветвей S -образной изоклины, а в случае $\varepsilon = 0,1$ точка двигается со скоростью на порядок быстрее, чем при $\varepsilon = 0,01$.

3.3.5. Уединенные импульсы в модели STM

Рассмотрим теперь трехкомпонентную модель реакции окисления CO на платиновом катализаторе, модель STM. Правые части задаются системой ОДУ (2.101). В этой модели мы ранее нашли область автоколебаний, область множественности стационарных состояний, и в системе с диффузией (3.62) построили волны переключения. Теперь найдем параметры, при которых система становится возбудимой, и построим уединенные бегущие импульсы.

В рассматриваемой системе в зависимости от соотношения между параметрами окисления и восстановления возможны уединенные волны двух типов [13]. В первом случае одиночный импульс распространяется по поверхности, преимущественно покрытой молекулами кислорода, а во втором случае – по поверхности, покрытой молекулами CO. То есть, в первом случае возбудимый стационар характеризуется высокой концентрацией поверхностного и приповерхностного кислорода, а во втором случае – высокой концентрацией CO.

Эти результаты соответствуют экспериментальным данным. В системе $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}(100)$ экспериментально наблюдались кислородные бегущие импульсы. На поверхности $\text{Pt}(110)$ с помощью фотоэлектронного эмиссионного микроскопа были обнаружены как кислородные уединенные бегущие импульсы, распространяющиеся с постоянной скоростью вдоль направления $[001]$, так и импульсы с высоким содержанием CO.

а) Одиночные импульсы, бегущие по окисленной поверхности. Возьмем следующий набор параметров: $k_1 = 2,5 \text{ c}^{-1}$, $k_{-1} = 0,3 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 2,5 \text{ c}^{-1}$, $k_{-2} = 0 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 25 \text{ c}^{-1}$, $k_4 = 0,011 \text{ c}^{-1}$, $k_5 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, и построим фазовый портрет точечной системы.

На рис. 3.25, *а* изображены проекции главных изоклин и одной из траекторий, начинающейся вблизи единственного устойчивого стационара p_1 , на фазовую плоскость (y_1, y_3) . Стационар расположен вблизи точки поворота, и траектория, проходящая рядом, сначала удаляется от стационара, а затем,

описав петлю, стремится к нему. Это означает, что стационар p_1 имеет возбудимый характер. Стационар характеризуется высокой концентрацией кислорода y_3 , y_2 и низким значением концентрации CO y_1 .

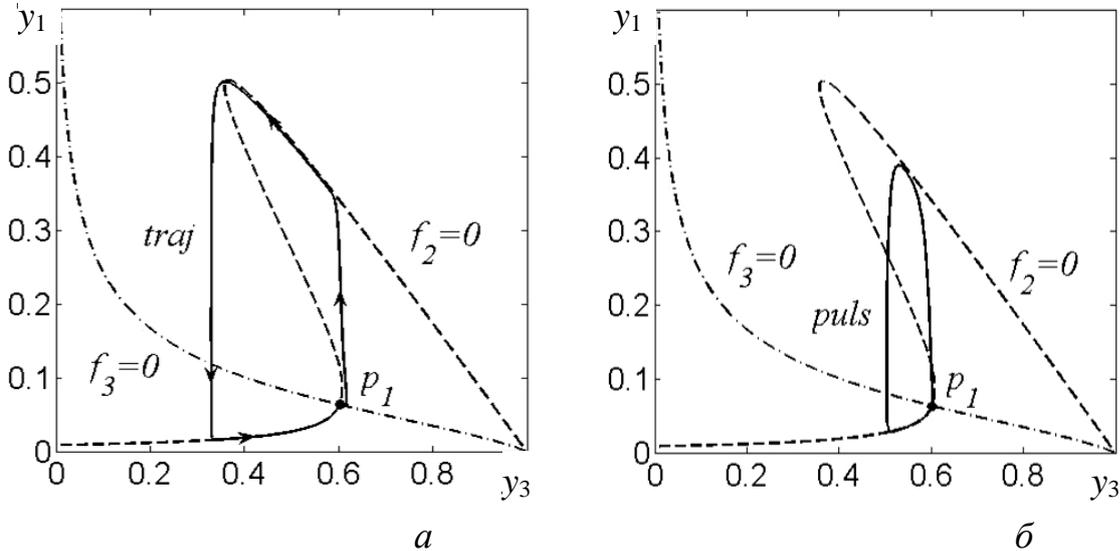


Рис. 3.25. Фазовые плоскости модели STM, случай 1:
 а – точечной системы; б – распределенная система, жирная линия соответствует импульсу

Теперь рассмотрим распределенную систему. Коэффициенты диффузии положим следующими: $D_1 = 100$, $D_2 = 10$, $D_3 = 10$. Импульс построим методом на установление, задав начальное распределение концентраций в виде ступеньки на стационаре p_1 . Расчеты показали, что сначала профиль волны перестраивается, но с течением времени в модели формируется устойчивое автомодельное решение в виде уединенного бегущего импульса. Его вид изображен на рис. 3.26.

На рис. 3.25, б представлен фазовый портрет распределенной системы, на котором отмечена стационарная точка, изоклины точечной модели и петля сепаратрисы, описывающая импульс. Она выходит из стационарной точки p_1 , приближается к одной из притягивающих ветвей изоклины $f_2 = 0$, далее следует немного вдоль нее, затем быстро переходит на другую притягивающую ветвь и перемещается вдоль нее вплоть до стационарной точки p_1 . Фронт и спад импульса отвечают триггерным волнам переключения.

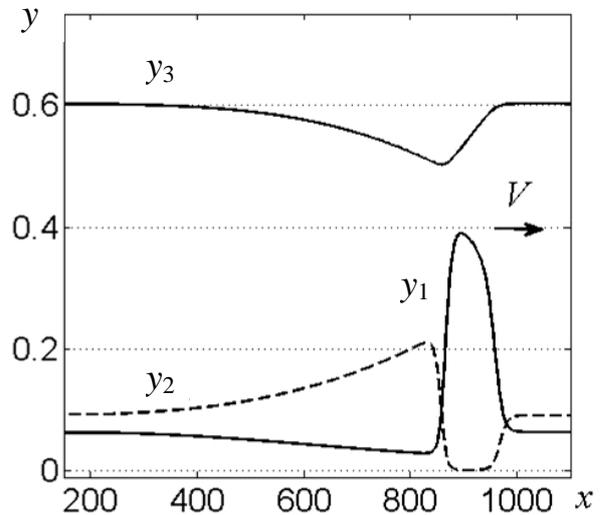


Рис. 3.26. Уединенный импульс в модели STM, бегущий по окисленной поверхности

б) *Одиночные импульсы, бегущие по поверхности, покрытой молекулами [CO].* Возьмем тот же набор основных параметров, что и в предыдущем случае, но изменим параметры окисления и восстановления так, чтобы изоклина третьего уравнения пересекала изоклину первых двух уравнений вблизи другой точки поворота. Положим Тогда получим устойчивый стационар, который будет характеризоваться высокой концентрацией [CO]. Он тоже будет иметь возбудимый характер.

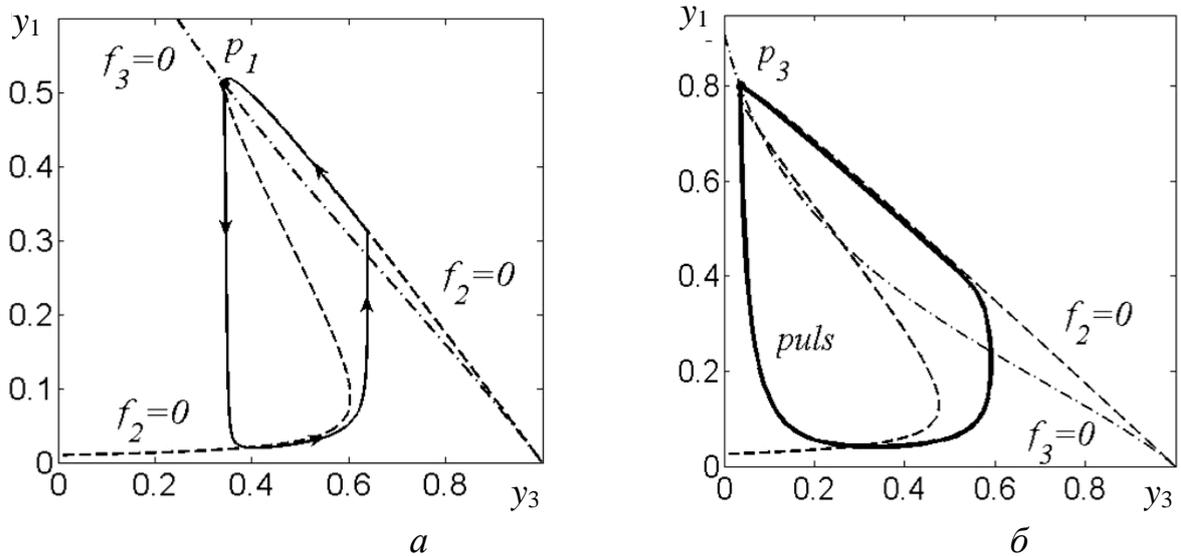


Рис. 3.27. Фазовые плоскости модели STM, случай 2:
 а – точечная система; б – распределенная система, жирная линия
 соответствует импульсу

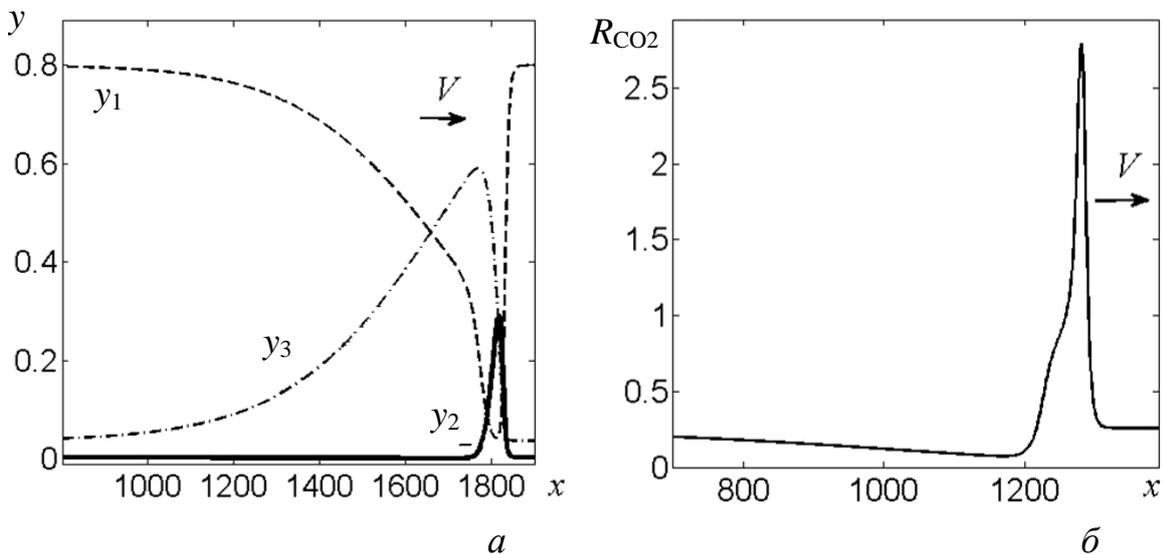


Рис. 3.28. Уединенная кислородная волна в модели STM, бегущая по
 поверхности, покрытой CO:
 а – распределение концентраций вдоль импульса; б – распределение скорости реакции
 вдоль импульса

На рис. 3.27, а изображена фазовая плоскость точечной системы для этого случая; показана траектория, которая начинается вблизи стационарной точки p_1 и, сделав петлю, заканчивается там же. Проекция импульса на фазовую

плоскость распределенной системы показана на рис. 3.27, б. Профиль импульса изображен на рис. 3.28, а. Импульс бежит по низкорекреационному стационару, скорость реакции на котором близка к нулю, и описывает смещающуюся зону высокой скорости поверхностной реакции (рис. 3.28, б).

3.3.6. Последовательности бегущих импульсов

Одиночные импульсы, бегущие друг за другом, могут объединяться в единую структуру, образуя *волновые поезда*. Рассмотрим, как может происходить формирование волнового поезда в расчетах. Пусть система (3.65) имеет решение типа уединенного бегущего импульса. Будем численно исследовать эту задачу на отрезке $[0, L]$ длины L , заметно превышающей характерный размер импульса. Чтобы получить решение типа бегущего импульса будем задавать на левом конце отрезка сверхкритические возмущения однородного стационара, близкие к профилю импульса. Тогда довольно быстро наблюдается формирование импульса, который распространяется вправо с постоянной скоростью V . Пусть импульс отошел от левого конца отрезка. Вслед за ним «пустим» следующий импульс, внося такие же сверхкритические возмущения стационара. Исследования показали, что эти два импульса могут объединиться в единую структуру и двигаться с некоторой постоянной скоростью V' . Пуская друг за другом импульсы с некоторым интервалом, можно получать структуры разной длины (волновые поезда), представляющие собой бегущие периодические цепочки импульсов. Фронт каждого из импульсов внутри цепочки представляет собой триггерную волну, переключение в которой осуществляется при более высоком значении \bar{y}_2 , чем в случае одиночного импульса, так что цепочка движется медленнее, чем триггерная волна фронта одиночного импульса. Значение \bar{y}_2 , отвечающее спаду каждого из импульсов в цепочке, вновь определяется из условия равенства скоростей волн переключения на спаде и фронте импульсов. Как и для одиночного импульса, спад может быть триггерной или фазовой волной. Как правило, для волновых поездов справедливо неравенство: $V' < V$.

Бегущие цепочки импульсов также являются автомодельными решениями системы (3.65) с периодическими граничными условиями на концах отрезка и удовлетворяют автомодельной системе ОДУ (3.66) В фазовом пространстве системы (3.66) они описываются предельными циклами. При увеличении расстояния между импульсами в цепочке скорость волнового поезда увеличивается, а предельный цикл в фазовом пространстве приближается к петле сепаратрисы стационарной точки p . При достаточно большом расстоянии между импульсами волновой поезд разрушается, и каждый импульс двигается независимо от других с максимальной скоростью V , отвечающей скорости одиночного импульса. То есть, $V' \rightarrow V$ при $T \rightarrow \infty$.

При уменьшении расстояния между импульсами в цепочке скорость волнового поезда уменьшается. Для ряда моделей показано, что существует минимальное расстояние между импульсами, когда они могут объединяться в

единую структуру. Таким образом, существует минимальный период распространения импульсов T_{min} , которому соответствует минимальная скорость распространения V_{min} и минимальный пространственный период $L_{min} = V_{min} T_{min}$.

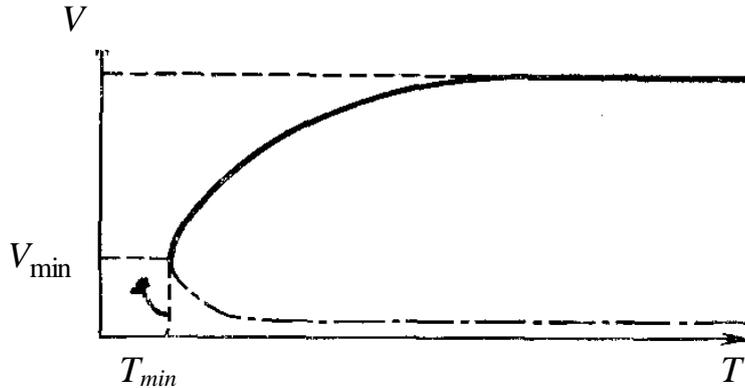


Рис. 3.29. Типичная зависимость скорости от периода для последовательности бегущих импульсов в возбудимой среде

В модели ФитцХью–Нагумо и некоторых других системах при $T > T_{min}$ существует два типа одиночных импульсов и две последовательности импульсов, имеющие разную устойчивость и двигающиеся с разными скоростями [15]. Обычно устойчивой последовательности импульсов отвечает волновой поезд, двигающийся с большей скоростью, а неустойчивым волновым поездом – меньшая скорость распространения. На рис. 3.29 приведена характерная зависимость скорости распространения цепочки импульсов от периода T ; устойчивой последовательности импульсов соответствует сплошная линия, а неустойчивой последовательности – штрихпунктирная.

3.4. Спиральные волны

3.4.1. Основные элементы спиральной волны

Спиральные волны являются одними из самых часто встречающихся пространственно-временных структур в природе. Вихри в атмосфере и океане; безобидная воронка, образованная водой, вытекающей из ванны; свирепый смерч, засасывающий в себя все, что встречается на его пути; гигантский круговорот из космических тел и вещества во вселенной (спиральная галактика) – все они имеют форму спиралей.

Одну из первых спиралей изучил Архимед (спираль Архимеда). Ее описывает светлячок, двигаясь с постоянной скоростью вдоль секундной стрелки часов, которая равномерно вращается по кругу (рис. 3.30). Понятно, что расстояние r , пройденное светлячком от центра вращения, и угол φ , на который повернулась стрелка, пропорциональны времени, а значит, и друг другу:

$$r = k\varphi = k\omega t. \quad (3.70)$$

Здесь k – коэффициент пропорциональности; ω – частота вращения.

Шаг спирали h , то есть расстояние между соседними витками, – постоянный в спирали Архимеда. Действительно:

$$h = k(\varphi + 2\pi) - k\varphi = 2\pi k. \quad (3.71)$$

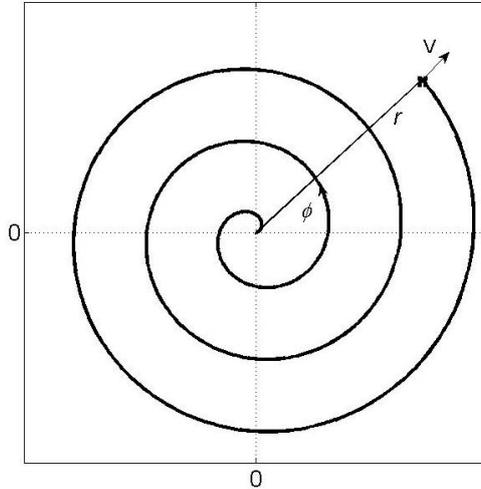


Рис. 3.30.
Спираль Архимеда

Спиральные волны обнаружены во многих активных средах. Они могут возникать как в колебательной среде, так и возбудимой. Их интенсивное экспериментальное и теоретическое изучение началось в середине прошлого века. Характерная особенность спиральных волн (другие названия: *ротор*, *ревербератор*, *автоволновой вихрь*), как и других явлений самоорганизации, состоит в том, что *их форма и частота вращения однозначно определяются параметрами среды и не зависят от начальных условий*.

В 1946 г. знаменитый математик Н. Винер опубликовал совместно с кардиологом А. Розенблютом статью, где исследовались различные режимы распространения возбуждений по ткани сердечной мышцы и обсуждались причины возникновения сердечных аритмий. Авторами была предложена *аксиоматическая модель* возбудимой среды, оказавшаяся чрезвычайно плодотворной при проведении качественного анализа различных пространственно-неоднородных режимов в возбудимых средах, в том числе и для исследования спиральных волн.

В этой работе было показано, что вокруг отверстия в возбудимой среде может циркулировать спиральная волна возбуждения, форма которой представляет собой эвольвенту отверстия, так что шаг спирали равен периметру отверстия. Дальнейшие исследования обнаружили, что спиральная волна может возникать и в однородных средах без посторонних включений.

Впервые о наблюдении вращающихся спиральных волн в химической реагирующей среде сообщалось в статье Жаботинского и Заикина, опубликованной в 1971 г. Позднее эти явления подробно изучал Уинфри, который исследовал также аналогичные волновые режимы в трехмерных средах (свитки и вихревые кольца).

Спиральная волна, как и импульс, представляет собой зону возбуждения (или высокой скорости реакции), которая вращается по пространственно-

однородному стационару (зоне покоя). В однородной среде ротор обычно имеет вид спирали Архимеда и вращается с постоянной скоростью (рис. 3.31). При определенных упрощениях спиральную волну часто бывает полезно представить как искривленную полуволну. Обрыв этой полуволны носит название *кончика спиральной волны*. На рис. 3.32 изображена диаграмма, показывающая основные элементы спиральной волны. Жирной линией обведена граница спиральной волны, на которой отклонение от пространственно-однородного стационара, по которому она циркулирует, не превышает некоторого очень малого числа. Мы видим, что спиральная волна имеет *передний и задний фронты*, которые соединяются на кончике. В некоторых системах спиральная волна является достаточно узкой (ширина зоны возбуждения мала), так что при ее описании толщиной спиральной волны пренебрегают, рассматривая только *гребень волны*.

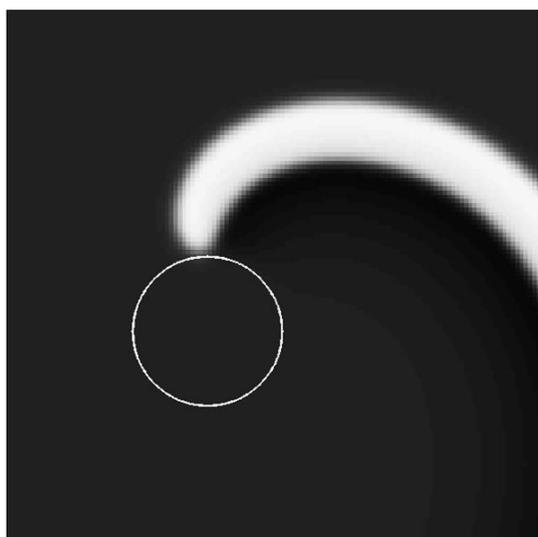


Рис. 3.31. Спиральная волна, белым отмечена зона возбуждения

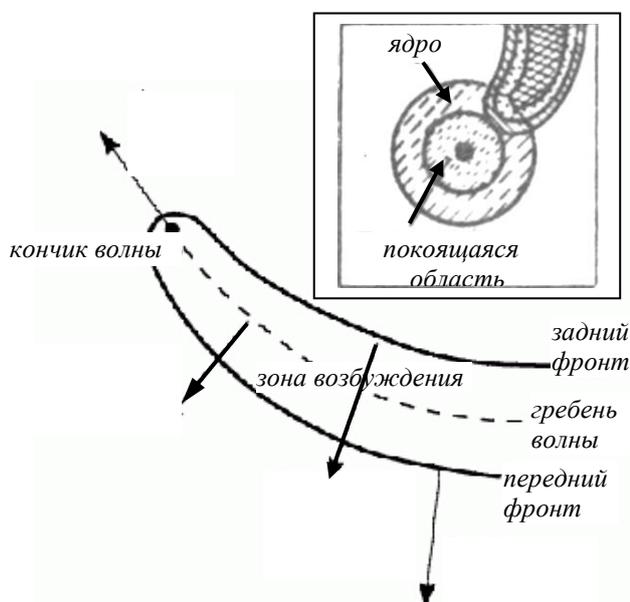


Рис. 3.32. Основные линии и области спиральной волны. Стрелки указывают направления распространения фронтов

Кончик спиральной волны может описывать разные траектории. Обычно он вращается вокруг фиксированной точки – *центра спирали или вращения* по окружности определенного радиуса R (рис. 3.31). Исследования показали, что по мере приближения к центру вращения ротора амплитуда возбуждения уменьшается. Эту область пониженной амплитуды в центре спиральной волны обычно называют *ядром спиральной волны*. В центре ядра существует *покоящаяся область* конечных размеров (на рис. 3.31 и 3.32 – круг), где амплитуда возбуждения равна нулю. То есть внутри этого круга, волна не проникает и ядро остается невозбужденным. Наличие покоящейся области в центре ротора связано с явлением критической кривизны. Известно, что скорость распространения волны возбуждения уменьшается с увеличением

кривизны фронта (формула (3.72)), и существует критическое значение кривизны, при котором распространение фронта становится невозможным [6]. По мере приближения к центру вращения кривизна спиральной волны увеличивается. Кривизна участков фронта, соприкасающихся с покоящейся областью, превышает критическую, и в результате волна не распространяется к центру ревербератора.

В случае неограниченной однородной среды, радиус ядра, форма спирали, равно как и скорость ее вращения, определяются только свойствами самой среды, а не граничными и начальными условиями.

3.4.2. Приближенные методы описания спиральных волн

При математическом моделировании спиральные волны адекватно описываются системами уравнений типа реакция-диффузия. Однако, это довольно сложные модели, и до сих пор не получено точных аналитических решений какой-либо реакционно-диффузионной системы в виде спиральной волны. Поэтому используют приближенные методы исследования. Отметим среди них *метод свободной границы* и *кинематический подход* [5],[15], основанные на изучении движения фронта волны, что позволяет понизить размерность задачи на единицу. В основе обоих указанных методов лежит зависимость скорости V распространения автоволнового фронта от его кривизны κ , аналогичная соотношению для волны переключения, распространяющейся на плоскости и имеющей неплоский фронт:

$$V = V_0 - \kappa D, \quad (3.72)$$

где D – это коэффициент диффузии; V_0 – скорость движения плоской волны переключения. Основное различие между этими методами состоит в том, что понимается под фронтом. В методе свободной границы различают *передний* и *задний* фронты, соответствующие процессам нарастания возбуждения – передний фронт и его спада – задний фронт. В кинематическом подходе, в качестве фронта выбирается некая условная линия, *гребень волны*, заменяющая собой как передний, так и задний фронты, которые предполагаются близколежащими. Обрыв фронта, *кончик*, представляет собой в этом случае особую точку, для которой необходимо выписывать дополнительные уравнения движения и граничные условия.

Изложим приближенные методы расчета спиральных волн в простейшей модели возбудимой среды с диффузией. В первом (наиболее грубом) приближении получаемые результаты фактически совпадают с выводами теории Винера–Розенблюта, и лишь следующее (уточненное) приближение обнаруживает расхождение с ними.

Рассмотрим вначале распространение бегущего импульса по тонкому кольцу радиуса R (рис. 3.33, *a*). Если толщина кольца достаточно мала, движение можно считать одномерным. Оно описывается тогда периодическим решением уравнений возбудимой среды с пространственным периодом, равным

периметру кольца ($L = 2\pi R$). Такое решение уже изучалось нами. Оно отвечает последовательности импульсов с периодом L , бегущих по бесконечной прямой. Было отмечено, что скорость импульсов V однозначно определяется величиной периода L и возрастает с увеличением L , стремясь, однако, к конечному пределу V_0 при $L \rightarrow \infty$, отвечающему скорости движения одиночного импульса (рис. 3.29).

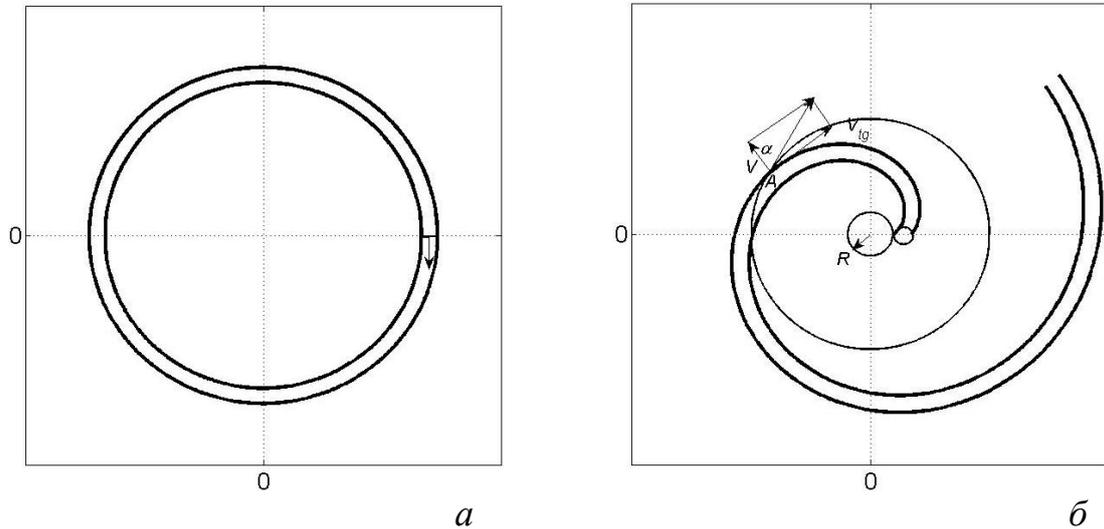


Рис. 3.33. Циркуляция импульса по узкому кольцевому каналу (а); спиральная волна, направление скорости (б)

Начнем увеличивать внешний радиус кольца и устремим его к бесконечности. В результате мы придем к задаче о волне возбуждения, вращающейся вокруг отверстия радиусом R . Заметим, прежде всего, что фронт волны не может представлять собой прямую радиальную линию, вращающуюся с угловой скоростью ω . Действительно, это означало бы, что на расстоянии r от центра отверстия скорость фронта равнялась $V = \omega r$ и неограниченно возрастала с увеличением r . Но скорость фронта не может превысить значение V_0 . Это означает, что удаленные участки фронта станут отставать, и он примет со временем форму спирали.

В установившемся режиме форму спирали можно описать уравнением:

$$\varphi = \omega t - \chi(r), \quad (3.73)$$

где ω – постоянная угловая скорость вращения. Рассмотрим точку A , удаленную на расстояние r от центра спирали (рис. 3.33, б). Поскольку угловая скорость равна ω , последовательные волны возбуждения приходят в точку A через промежутки времени $T = 2\pi / \omega$. В первом приближении можно пренебречь изгибом фронта волн возбуждения и считать, что линейная скорость V последовательности волн совпадает со скоростью последовательности одномерных бегущих импульсов, имеющей период T . Вектор скорости в каждой точке направлен по нормали к линии фронта.

Если провести через точку A окружность радиусом r , видно, что точка пересечения линии фронта с такой окружностью бежит по ней со скоростью $V_{tg} = \omega r$. С другой стороны, как видно из рис. 3.33, б,

$$\omega r = c_{tg} = \frac{c}{\cos(\alpha)}, \quad (3.74)$$

где α – угол между нормалью к фронту и касательной к окружности в точке A . Несложный расчет показывает, что, если линия фронта задается формулой (3.73) и проходит в данный момент времени через точку A , то

$$\cos \alpha = 1 / \sqrt{1 + r^2 \chi_r'^2}, \quad (3.75)$$

Подставляя выражение для косинуса (3.75) в формулу (3.74), находим

$$V = \omega / \sqrt{(1/r^2 + \chi_r'^2)}. \quad (3.76)$$

Выше было сказано, что период следования волн T (а значит и частота вращения ω) единственным образом определяет скорость движения фронта (или последовательности волн) V . Таким образом, формула (3.76) фактически задает уравнение, определяющее форму спирали (функцию $\chi(r)$ при заданном значении ω).

Частоту вращения волны ω вокруг отверстия с радиусом R можно рассчитать исходя из следующих соображений. Поскольку отверстие непроницаемо, фронт волны подходит к нему под прямым углом, поэтому $\chi_r'(r) = 0$. Полагая $r = R$ в (3.76), получаем с учетом этого граничного условия

$$V = \omega R, \text{ или } VT = 2\pi R. \quad (3.77)$$

Следовательно, период спиральной волны равен времени одного оборота импульса, циркулирующего по окружности радиусом R . Подставляя выражение для скорости V в уравнение (3.76), запишем его в виде:

$$1/r^2 + \chi_r'^2 = 1/R^2. \quad (3.78)$$

Проинтегрировав уравнение (3.78), получим функцию $\chi(r)$, определяющую форму спирали:

$$\chi(r) = \int_R^r \sqrt{1/R^2 - 1/\rho^2} d\rho \quad (3.79)$$

Шаг спирали h находится из условия

$$\chi(r+h) - \chi(r) = 2\pi \quad (3.80)$$

Из (3.78) видно, что при больших r : $\chi_r' \approx 1/R = \text{const}$, откуда имеем $\chi(r) \approx r/R$. Подставляя это соотношение в формулу (3.80) находим, что вдали от центра шаг спирали h – постоянный (спираль архимедова). Он не зависит от радиуса и равен периметру отверстия:

$$h = 2\pi R. \quad (3.81)$$

Полученные выводы, целиком совпадают с результатами исследования аксиоматической модели Винера и Розенблюта, что естественно, поскольку проведенное выше рассмотрение было чисто геометрическим.

Будем уменьшать радиус отверстия R . Заметим, что, поскольку последовательность импульсов не может устойчиво распространяться при периоде следования меньше $L_{min}=V_{min}T_{min}$, на окружностях с радиусами меньше $R_{min}=L_{min}/2\pi$ устойчивая циркуляция импульса невозможна. Таким образом, в однородной возбудимой среде, вращение спиральной волны осуществляется как бы вокруг эффективного («сделанного» самой волной) отверстия с радиусом $R=R_{min}$. Поэтому временной период спиральной волны T совпадает в этом случае с $T_{min}=L_{min}/V_{min}$, а шаг спирали равен L_{min} – минимальному периметру окружности, на которой еще может устойчиво циркулировать импульс возбуждения.

Конечно, приведенные оценки являются приблизительными и, как показали исследования, дают заниженный примерно в 2 раза период спиральной волны по отношению к истинному.

3.4.3. Меандр

Траектория движения кончика далеко не всегда является окружностью. Известно три основных типа поведения кончика ротора в однородной изотропной среде [3],[19]: 1) его равномерное движение по окружности; 2) меандр – двухпериодное движение ротора, при котором его кончик движется по кривой типа циклоиды (эпициклоиды либо гипоциклоиды); 3) гипермеандр – сложное многопериодное движение ротора с хаотической траекторией его кончика.

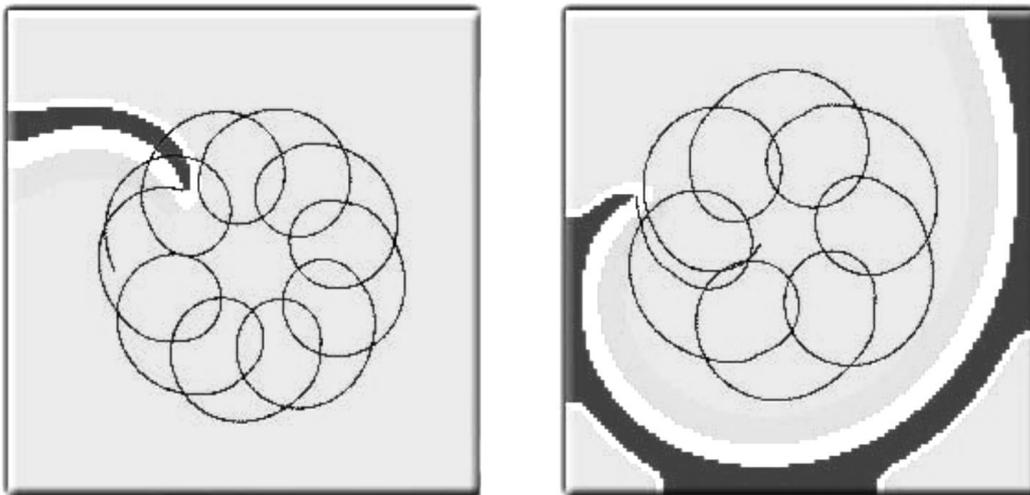


Рис. 3.34. Меандр кончика ротора и положение спиральной волны

Классическим меандром считается двухпериодное движение, при котором кончик спиральной волны равномерно движется по окружности, центр которой, в свою очередь, равномерно движется по другой окружности. На рис.

3.34 изображены примеры меандра кончика ротора для одной из моделей, а также показано положение спиральной волны в некоторый момент времени.

3.4.4. Спиральные волны в модели ФитцХью–Нагумо

Хорошо исследованы спиральные волны, которые возникают на плоскости (x_1, x_2) в двумерной модели ФитцХью–Нагумо (ФХН) [27]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1(x_1, x_2, t)}{\partial t} &= D\Delta y_1 + \frac{1}{\varepsilon}[f(y_1) - y_2 + a_0], \\ \frac{\partial y_2(x_1, x_2, t)}{\partial t} &= (b y_1 - y_2), \quad 0 < \varepsilon \ll 1, \end{aligned} \quad (3.82)$$

где $f(y_1)$ – кубический полином (3.69); Δy_1 – оператор Лапласа на плоскости; D – коэффициент диффузии. В зависимости от значений параметров кончик спиральной волны может вращаться по кругу и может совершать меандр.

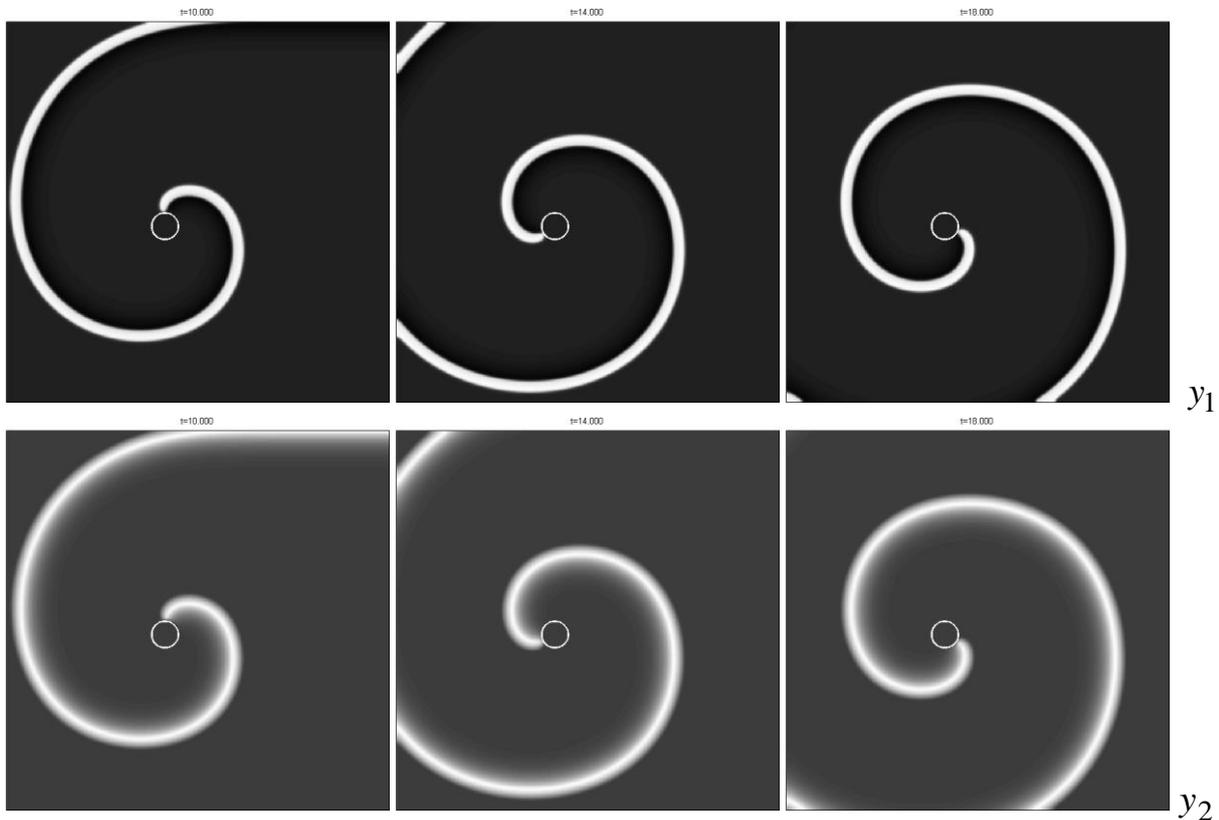


Рис. 3.35 Положения спиральной волны в некоторые моменты времени в модели ФитцХью–Нагумо, фрагмент $N_1 \times N_2 = 500 \times 500$

На рис. 3.35 изображен вид спиральной волны в модели ФХН (3.82) для трех моментов времени в возбудимой среде. Значения параметров брались такими же, для которых рассчитывались бегущие импульсы в одномерном случае (см. 3.3.3, $\varepsilon = 0,1$). Расчеты производились на фрагменте размером 500×500 . Цветом отмечено значение фазовых переменных y_1 и y_2 ; черный цвет соответствует пространственно однородному стационару – невозмущенному состоянию. Чем светлее тон, тем выше уровень возбуждения.

Мы видим, что спиральная волна, имеющая светлый тон, – это циркулирующая зона возбуждения, или высокой скорости реакции. Вращение происходит против часовой стрелки.

Спиральная волна, изображенная на рис. 3.35, имеет все характерные черты, свойственные классической спиральной волне. Она циркулирует с постоянной скоростью, имеет неизменную форму, ядро и центр вращения, находящийся в точке – центре окружности, вокруг которой вращается ее кончик.

На рис. 3.36 изображена спиральная волна в модели ФХН для тех же значений параметров, но на большем фрагменте. Мы видим, что ротор содержит большее количество витков.

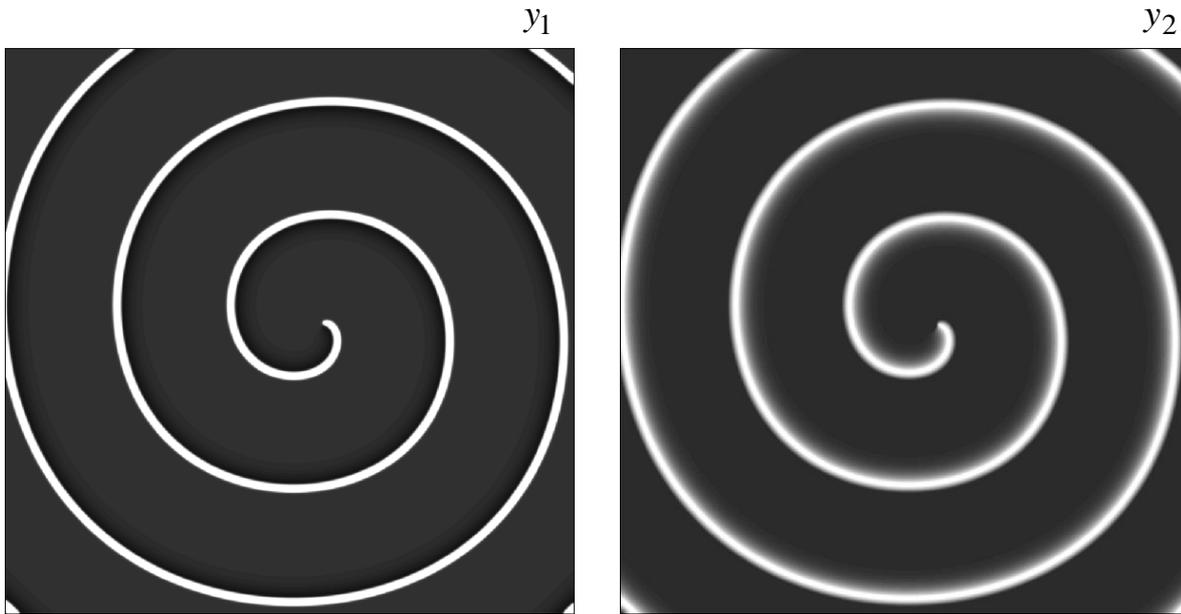


Рис. 3.36. Спиральная волна в модели ФХН; $N_1 \times N_2 = 1000 \times 1000$

На рис. 3.37 показан профиль спиральной волны, изображенной на рис. 3.36, в разрезе по линии, проходящей через центр расчетной области, и параллельной оси абсцисс. Мы видим шесть импульсов возбуждения, соответствующих шести пересечениям спиральной волной воображаемой линии. Мы видим также, что передний и задний фронт волны несимметричны. У первых трех импульсов передний фронт находится слева, а вторых трех – справа, поскольку три последние пересечения получаются при повороте волны на 180 градусов.

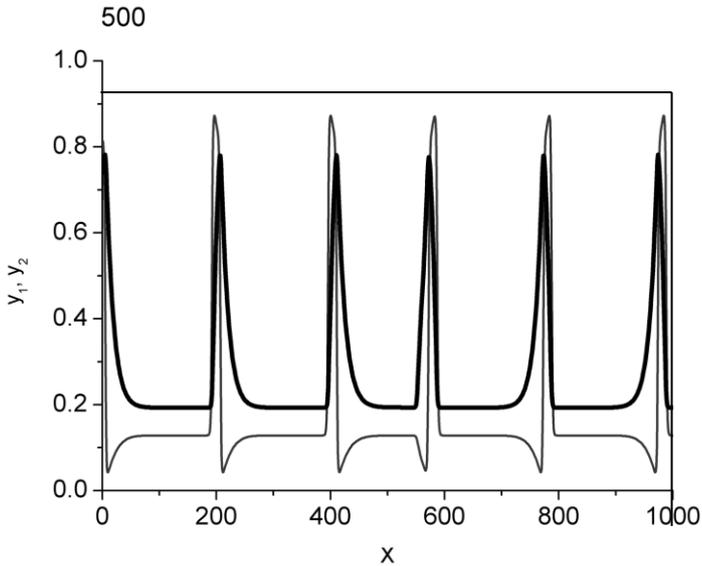


Рис. 3.37. Профиль спиральной волны в поперечном разрезе. Количество импульсов возбуждения равно числу пересечений воображаемой прямой, проходящей через центр, с витками волны

Отметим, что *спиральная волна имеет некоторый критический минимальный размер*, зависящий от свойств среды (параметров модели). В численных расчетах при уменьшении размера фрагмента среды, меньше критического, спиральная волна гибнет. При этом волна возбуждения сначала отклоняется от своей круговой траектории, а затем она исчезает.

3.4.5. Спиральные волны в модели Баркли

Модель Баркли очень близка к модели ФитцХью–Нагумо. Она тоже представляет собой систему двух уравнений типа реакция – диффузия с малым параметром и кубической нелинейностью. Первое уравнение системы описывает поведение активатора, а второе – ингибитора. Эта модель часто используется для качественного описания релаксационных автоколебаний или волн в возбудимой среде. При определенных значениях параметров она может описывать реакцию окисления СО на платине. Модель Баркли имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_1(x_1, x_2, t)}{\partial t} &= D\Delta y_1 + \frac{1}{\varepsilon}[f(y_1, y_2)], \\ \frac{\partial y_2(x_1, x_2, t)}{\partial t} &= y_1 - y_2, \quad 0 < \varepsilon \ll 1, \end{aligned} \quad (3.83)$$

где $f(y_1, y_2) = y_1(1 - y_1)(y_1 - \frac{y_2 + b}{a})$.

Главные изоклины системы (3.83) изображены на рис. 3.38. Мы видим, что изоклина первого уравнения имеет S-образную форму, а изоклина второго уравнения пересекает первую в единственной устойчивой точке p . Расположение изоклин таково, что система демонстрирует типичную возбудимую динамику.

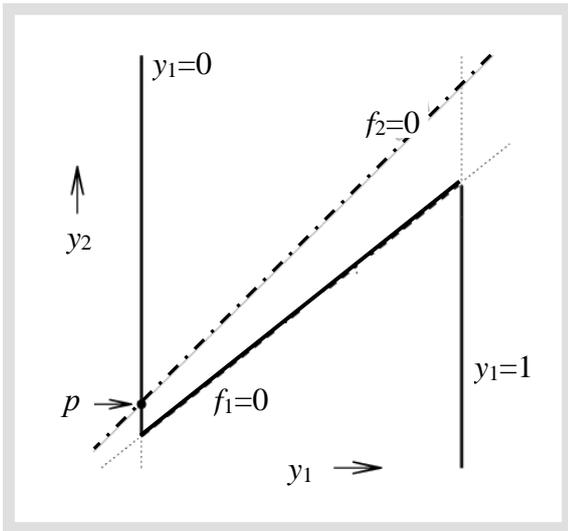
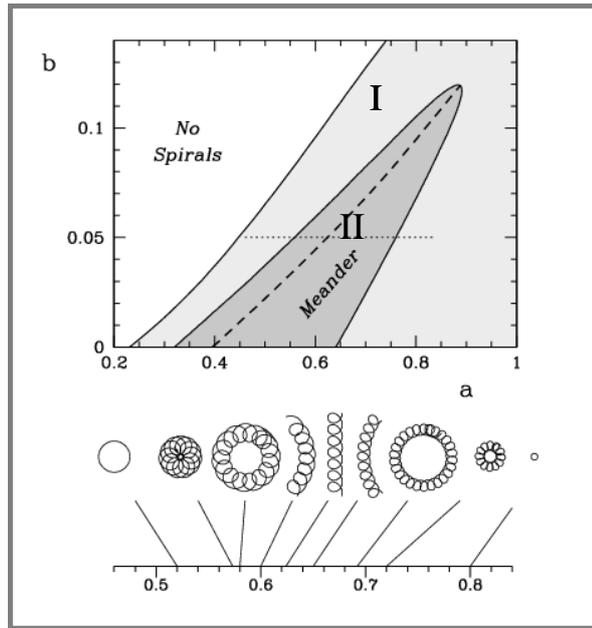
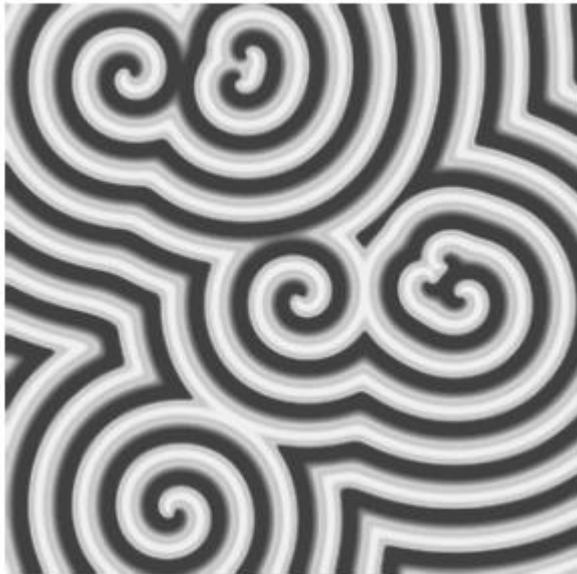
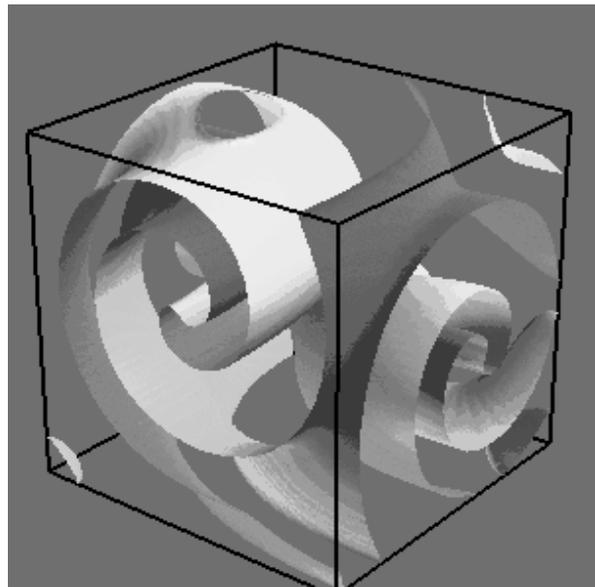


Рис. 3.38. Изоклины в модели Баркли

Рис. 3.39. Фазовая диаграмма (вверху); траектории кончика ротора для разных значений параметра a при $b=0,05$ (внизу)

а



б

Рис. 3.40. Спиральные волны в модели Баркли (а); вихревые кольца в трехмерной модели Баркли (б)

В одномерном случае в модели существуют уединенные бегущие импульсы, а в двумерном случае можно возбудить спиральные волны [18],[19]. На рис. 3.39 представлена фазовая диаграмма на плоскости двух параметров a и b , $\varepsilon = 0,02$, на которой отмечены области существования классической спиральной волны I и меандра II. Внизу рисунка представлен вид траекторий движения кончика ротора при разных значениях параметра a , при $b = 0,05$.

На рис. 3.40, а изображен вид спиральных волн в модели Баркли для значения параметров $a = 0,75$, $b = 0,02$.

Исследовалась модель Баркли и в трехмерном случае. Было показано, что в пространстве могут возникать спиральные структуры, имеющие вид вихревых колец (рис. 3.40, б).

3.4.6. Спиральные волны в модели Филда–Кереша–Нойеса

Спиральные волны существуют и в модели реакции Филда–Кереша–Нойеса. Возьмем параметры возбудимой среды, для которой рассчитывались импульсы в одномерном случае при $\varepsilon = 0,01$ (см. раздел 3.3.4). На рис. 3.41 показан вид спиральной волны для этих значений параметров, рассчитанной на большом фрагменте $N_1 \times N_2 = 1000 \times 1000$.

Инициация спиральной волны в расчетах. Чтобы в расчетах сформировалась спиральная волна необходимо задать специальные начальные данные и использовать определенную методику. Один из способов возбуждения спиральной волны заключается в следующем. На прямоугольном фрагменте размером $N_1 \times N_2$, на котором рассчитывается задача, выбирается узкий прямоугольник размером $n_1 \times n_2$, $n_1 = 0,5N_1$, $n_2 \ll N_2$ и располагается, как показано на рис. 3.42, а. Во всей области кроме этого прямоугольника задаются начальные данные соответствующие невозмущенному состоянию – пространственно-однородному стационару. В прямоугольнике $n_1 \times n_2$ задаются возмущенные значения фазовых переменных, примерно соответствующие амплитуде уединенного импульса. Кроме того, ставится непроницаемая перегородка на одной из длинных сторон прямоугольника (отмечена серым цветом на рис. 3.42). Это делается для того, чтобы зона возмущения распространялась только в одну сторону.

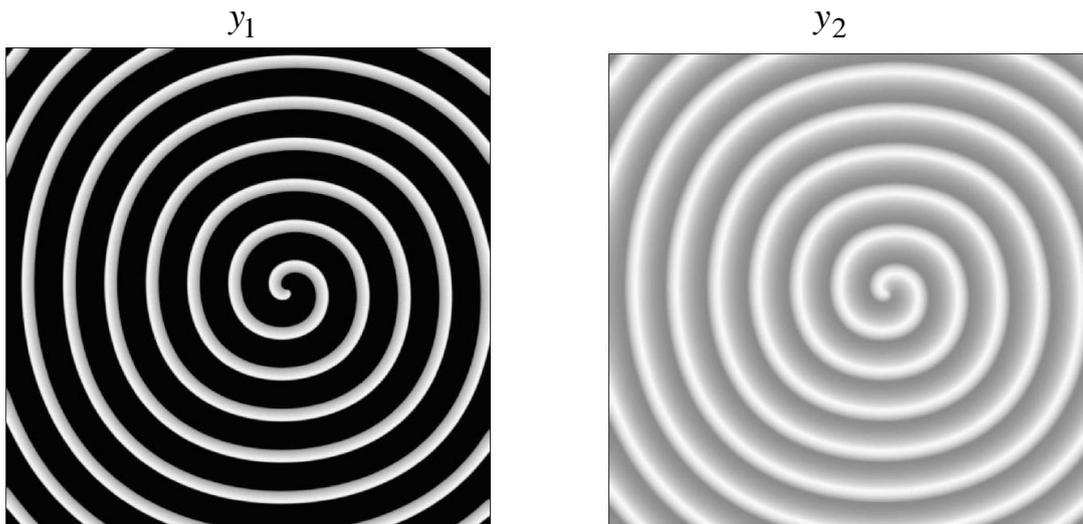


Рис. 3.41. Спиральная волна в модели Филда–Кереша–Нойеса



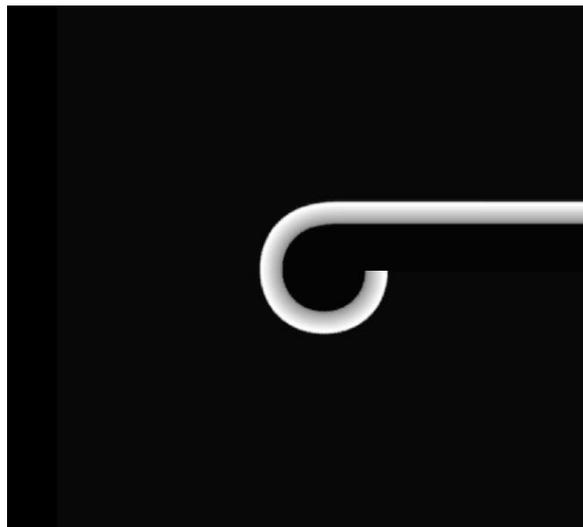
*a**б*

Рис. 3.42. Формирование спиральной волны в расчетах, черный фон соответствует зоне покоя, светлый тон – зоне возмущения:
a – начальное состояние; *б* – волна начала закручиваться

Спустя некоторое время, когда начинает закручиваться ротор, перегородка убирается (рис. 3.42, *б*). С течением времени наблюдается формирование спиральной волны, которая уже не меняет своих свойств и сохраняет свою форму (рис. 3.41).

3.5. Пространственно-временной хаос

3.5.1. Системы связанных осцилляторов

Явление пространственно-временного хаоса (ПВХ) в распределенных химических системах, описываемых уравнениями типа реакция-диффузия, было обнаружено и стало исследоваться сравнительно недавно. До сих пор не дано точного математического определения, что же такое ПВХ. С представлением о ПВХ связан некоторый нерегулярный процесс несинхронного колебания отдельных подобластей газовой фазы или поверхности катализатора, где происходит химическая реакция. Хаос может проявляться в виде спонтанного возникновения, развития и разрушения волн в случайных пространственных подобластях, в виде химической турбулентности, спирального хаоса (режима нерегулярного возникновения и разрушения спиральных волн пространстве) и других неупорядоченных процессов.

Как и рассмотренные выше явления самоорганизации, ПВХ может возникать только в активных средах: в колебательной среде или в возбудимой среде. Колебательную среду можно рассматривать как систему связанных между собой химических осцилляторов. Тогда каждый осциллятор представляет собой некоторую небольшую область, содержащую огромное число атомов и молекул, в которой наблюдаются пространственно-однородные колебания скорости химической реакции с определенной амплитудой и частотой. Быстрая диффузия реагентов в малой области, превосходящая все

остальные скорости элементарных стадий реакции, обеспечивает равномерное распределение концентраций и синхронизацию поведения всех минимальных подобластей локального осциллятора. Однако в большой области диффузия не может обеспечить хорошее перемешивание, и тогда возможно возникновение либо различных волн (бегущих, стоячих, спиральных), либо ПВХ. Если в системе возникают однородные колебания или волны, то имеет место синхронизация колебаний многих отдельных осцилляторов. Если же каждый локальный осциллятор колеблется со своей амплитудой, частотой или фазой, и его поведение слабо коррелировано с другими локальными осцилляторами, то в системе наблюдается ПВХ.

Рассмотрим модели различных систем связанных химических осцилляторов на примере гетерогенных каталитических реакций, идущих на поверхности катализатора. Каждый отдельный (локальный) химический осциллятор описывается системой ОДУ вида:

$$\frac{dY_j(t)}{dt} = F(Y_j, p, T), \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.84)$$

где $Y_j = (y_1, \dots, y_m)_j$ – вектор фазовых переменных j -го осциллятора (концентрации адсорбированных веществ на поверхности катализатора); p – активный параметр, парциальное давление некоторого вещества в газовой фазе; T – внутренняя температура. Система (3.84) имеет устойчивый предельный цикл, поэтому называется осциллятором.

1) Диффузионная связь (локальная связь между осцилляторами посредством диффузии между ближайшими соседями). Пусть химическая реакция идет на поверхности катализатора, и в газовой фазе имеет место хорошее перемешивание, так что температура смеси T и парциальное давление p во всех точках одинаковые. Пусть x – координата локального осциллятора на плоскости. Тогда модель, описывающая реакцию – это система типа реакция-диффузия, которую мы использовали для описания структур и волн:

$$\frac{\partial Y(x,t)}{\partial t} = D\Delta_x Y(x,t) + F(Y(x,t), p, T), \quad (3.85)$$

где $D\Delta_x Y(x,t)$ – оператор, описывающий поверхностную диффузию адсорбированных частиц; а $F(Y(x,t), p, T)$ – член, описывающий реакцию.

В колебательной среде при определенных соотношениях между скоростью диффузии и скоростями элементарных стадий возможно возникновение *диффузионного хаоса*. Хаос называется диффузионным, поскольку он возникает только в системе связанных диффузией осцилляторов, а каждый локальный осциллятор демонстрирует только регулярные колебания. Диффузионный хаос найден во многих реакционных системах типа (3.85): в реакции Белоусова–Жаботинского, в системе Грея–Скотта и др.

2) Глобальная связь через газовую фазу в реакторе идеального смешения. В некоторых случаях локальные химические осцилляторы

разнесены в пространстве и не обмениваются адсорбированными частицами посредством диффузии. Например, встроенные кластеры катализатора в некоторый носитель. Здесь связь осуществляется только через общую газовую фазу, с которой каждый из осцилляторов обменивается потоками веществ посредством процессов адсорбции и десорбции. Если адсорбционный слой неоднородный, то локальные осцилляторы отличаются по своим свойствам и имеют разные частоты. Зачастую, несмотря на разброс частот, в реакторе идеального смешения (РИС) может наблюдаться синхронизация колебаний различных осцилляторов. Но в некоторых случаях, зависящих от условий протекания реакции, скорости прокачки реагентов и разницы частот, связь между осцилляторами оказывается недостаточно сильной, и возникает явление ПВХ. Математическая модель системы связанных по газовой фазе осцилляторов в РИС имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dY_j}{dt} &= F(Y_j, p), \quad j = 1, \dots, N \\ \frac{dp}{dt} &= \gamma(p^0 - p) - \sum_{j=1}^N \sigma_j G_j(Y_j, p) \end{aligned}, \quad (3.86)$$

Здесь $\sigma_j G_j$ – поток вещества к поверхности j -го осциллятора, разница между адсорбцией и десорбцией; p и p^0 – значения давления внутри ректора и на входе в реактор; $\gamma = v/V_r$; v – скорость потока; V_r – объем реактора; $T = \text{const}$.

Заметим, что газовая фаза в уравнение для каждого осциллятора входит через параметр p . Таким образом, модель (3.86) описывает *систему глобально связанных через параметр осцилляторов*. Модель вида (3.86) использовалась для описания реакции окисления СО в неоднородном тонком слое палладиевого цеолитного катализатора. Было показано, что в очень узком диапазоне параметров при большой разнице частот и медленной скорости прокачки имеет место явление ПВХ [27].

3) Глобальная связь через газовую фазу по теплу в РИС. Рассмотрим еще одну систему глобально связанных через параметр осцилляторов, когда в качестве такого параметра выступает температура в реакторе. Если теплоотвод в РИС небольшой, а тепловыделение в ходе реакции значительное, и теплопроводностью по носителю можно пренебречь, то мы имеем *систему связанных по теплу осцилляторов*:

$$\begin{aligned} \frac{dY_j}{dt} &= F(Y_j, T), \quad j = 1, \dots, N \\ \frac{dT}{dt} &= -\alpha_T (T - T_{gas}) + \sum_{j=1}^N \alpha_j Q_j \end{aligned}, \quad (3.87)$$

где α_T – коэффициент обмена с внешней средой; $\alpha_j Q_j$ – тепловой эффект реакции в j -ой подсистеме; T и T_{gas} – температура в реакторе и внешняя

температура. Здесь степень превращения в ходе реакции невелика, так что парциальные давления реагентов внутри реактора и на входе в него, считаются одинаковыми, $p=p^0$.

Модель вида (3.87) была рассмотрена выше в гл. 2.4.10 для случая реакции окисления СО, происходящей на одном кластере палладия, $j=1$. Было показано, что при плохом теплоотводе возникают сложные многовитковые квазипериодические колебания. Еще более сложное поведение может демонстрировать система осцилляторов с разными частотами, и при определенных условиях может наблюдаться явление ПВХ.

Если степень превращения в реакторе большая, то к системе уравнений (3.87) нужно добавить уравнение для изменения давления, как в модели (3.86).

4) Локальная связь через газовую фазу. В промышленности и лабораторных экспериментах часто используются катализаторы, состоящие из зерен пористого носителя, внутрь которых встроены кластеры катализатора. Потоки реагентов, проходя сквозь слой зерен, диффундируют внутрь пор и вступают в реакцию на поверхности кластеров катализатора. Каждое зерно представляет собой систему связанных через газовую фазу осцилляторов. Если поры малы и скорость диффузии реагентов внутри зерна невелика, то кластеры, находящиеся на разных расстояниях от поверхности зерна находятся в разных условиях (состав газовой фазы зависит от расстояния до поверхности зерна). Модель, описывающая реакцию на кластерах катализатора, расположенных в одном шарике зерна, имеет вид:

$$\frac{dY(r,t)}{dt} = F(Y(r,t), p(r,t)), \quad 0 \leq r \leq R_{cr}, \quad (3.88)$$

$$\frac{\partial p(r,t)}{\partial t} = D_r \Delta_r p(r,t) - G(Y(r,t), p(r,t)), \quad p(R_g) = p^0. \quad (3.88)'$$

Здесь R_{cr} – радиус зерна; p^0 – давление у поверхности зерна; $p(r)$ – давление внутри зерна, зависящее от расстояния r . Первое уравнение описывает реакцию, идущую на кластерах, расположенных на расстоянии r от центра; второе уравнение описывает изменение давления внутри зерна; $D_r \Delta_r p(r)$ – оператор, описывающий диффузию реагента в порах зерна; $G(Y(r,t), p(r,t))$ – функция, описывающая потоки адсорбции и десорбции с поверхностями кластеров.

Диффузия реагентов в порах зерен осуществляет локальную связь между соседними кластерами. Модель (3.88), (3.88)' – это *система локально связанных через параметр p осцилляторов*. При определенных условиях в ней возможно возникновение явления ПВХ [22], [23].

3.5.2. Хаотические колебания скорости реакции окисления СО на Pd-цеолитном катализаторе

Исследуем природу возникновения хаотических колебаний в реакции окисления СО, происходящей на палладиевом цеолитном катализаторе. Pd-цеолитный катализатор состоит из небольших кристаллитов цеолита, размером $5\div 7$ мкм, с внедренными в них кластерами Pd практически одного размера (10 нм). Реакция окисления СО на Pd-цеолитном катализаторе изучалась в проточном реакторе, близком по параметрам к реактору идеального смешения. Давление кислорода в системе поддерживалось постоянным и равным 160 Торр. Автоколебания скорости реакции были обнаружены при температуре катализатора выше 473 К в области изменения давления СО от 0,6 до 7 Торр, причем при низких температурах и давлениях СО наблюдались регулярные колебания, а при более высоких температурах и давлениях – хаотические колебания. Для объяснения природы появления сложных колебаний в системе была построена следующая математическая модель [11],[23].

Модель реакции в кристаллите. Будем считать, что цеолитный катализатор состоит из одинаковых кристаллитов, которые имеют форму шара. Предположим, что все кластеры Pd одинаковы и равномерно распределены по объему кристаллита. Пусть скорость потока реагентов достаточно велика, и давление кислорода P_{O_2} и давление угарного газа P_{CO} в свободном объеме слоя поддерживаются практически постоянными. Окись углерода и кислород, попадая в узкие поры кристаллитов, диффундируют вглубь зерен и вступают в реакцию на поверхности кластеров палладия. Поскольку давление кислорода P_{O_2} на два порядка больше давления окиси углерода, то его можно считать постоянным, и учитывать только изменение давления СО в объеме кристаллита. Тогда система уравнений, описывающих реакцию в одном кристаллите, будет иметь вид модели (3.88), (3.88)', где $p(r,t)$ – это давление СО внутри зерна. Первое уравнение в этой модели описывает реакцию окисления СО на микрокластере палладия. Она была подробно рассмотрена в гл. 2.4.6, система (2.106). Было показано, что она имеет кинетические колебания, основанные на механизме окисления-восстановления поверхности катализатора. Амплитуда и период колебаний зависят от давления СО.

Для исследования системы (3.88), (3.88)' построим дискретный аналог этой модели. Для этого разделим кристаллит на N шаровых слоев равного объема (рис. 3.43). Будем считать, что давление СО в каждом слое одинаковое, но изменяется от слоя к слою. Кластеры палладия в одном слое отождествляются и выступают, как единый осциллятор. Пусть x_j , y_j и z_j – средние значения концентраций окиси углерода, кислорода и концентрации подповерхностного кислорода на кластерах j -го слоя; тогда уравнения реакции окисления СО в j -м слое кристаллита имеют вид:

$$\begin{aligned}\frac{dx_j}{dt} &= k_1^+ p_j (1 - x_j - \delta y_j) - k_{-1} x_j - k_3 x_j y_j - k_5 x_j z_j, \\ \frac{dy_j}{dt} &= k_2^+ P_{O_2} \exp(-\alpha z_j) (1 - x_j - y_j)^2 - k_3 x_j y_j - k_4 y_j (1 - z_j), \\ \frac{dz_j}{dt} &= k_4 y_j (1 - z_j) - k_5 x_j z_j\end{aligned}\quad (3.89)$$

Из уравнения баланса массы CO и уравнения состояния идеального газа получим уравнение для изменения давления CO p_j в j -м слое:

$$\begin{aligned}\frac{dp_j}{dt} &= d_{j-1} (p_{j-1} - p_j) + d_j (p_{j+1} - p_j) - G(p_j), \quad j = 1, \dots, N, \\ p_0 &= p_1, \quad p_{N+1} = P_{CO}, \\ d_0 &= 0, \quad d_j = D \cdot 2S_j (r_{j+1} - r_{j-1})^{-1} N (V_{cr} - V_{Pd})^{-1}, \quad r_N = R_{cr}.\end{aligned}\quad (3.89)'$$



Рис. 3.43. Модель кристаллита

Здесь $G(p_j) = \sigma(k_1 p_j (1 - x_j - \delta y_j) - k_{-1} x_j)$ – функция, описывающая скорость изменения давления в j -м слое в результате процессов адсорбции и десорбции; D – коэффициент диффузии в цеолите; r_j – радиус j -й сферы; R_{cr} – радиус кристаллита, V_{cr} – объем кристаллита; V_{Pd} – суммарный объем кластеров Pd в кристаллите.

Система (3.89), (3.89)' представляет собой цепочку связанных химических

осцилляторов по газовой фазе.

Динамическое поведение цепочки связанных осцилляторов

1) **Система из двух осцилляторов.** Сначала рассмотрим простейший случай модели (3.89), (3.89)', состоящей всего из 2-х слоев, внутреннего и внешнего осциллятора. На рис. 3.44 изображена фазовая диаграмма этой системы на плоскости двух основных параметров: коэффициента диффузии D и давления P_{CO} . На ней приблизительно проведены границы областей с различным типом динамического поведения. Прежде всего, отметим, что при большом коэффициенте диффузии D , интервал значений P_{CO} , в котором существуют автоколебания, почти совпадает с интервалом значений давления CO в точечной модели реакции (2.106). При малом значении D происходит сильное расширение области колебаний в сторону больших значений CO, и затем при очень низкой скорости диффузии колебания прекращаются ($D < 10^{-9}$).

Если диффузия велика, $D > 10^{-4}$ см²/с (в дальнейшем значения коэффициента диффузии D приводятся без указания его размерности в см²/с), то она быстро компенсирует расход CO на реакцию. Во всем объеме

кристаллита устанавливается давление, равное внешнему давлению P_{CO} . В этом случае *осцилляторы независимы и имеют одинаковые собственные частоты* (область 1). При уменьшении коэффициента диффузии средние по времени значения давлений в слоях начинают различаться: $p_1 < p_2 < P_{CO}$. При $10^{-6} < D < 10^{-4}$ (верхняя часть области 2) колебания каждого из осцилляторов с большой точностью можно считать периодическими, но с разными собственными частотами. Колебания скорости реакции представляют собой квазипериодические колебания с двумя основными частотами.

При дальнейшем уменьшении коэффициента диффузии D давления p_1 и p_2 все больше различаются. Амплитуда колебаний давлений p_1 и p_2 в порах кристаллита возрастает, и колебания каждого осциллятора становятся квазипериодическими. Колебания скорости реакции усложняются, они становятся квазипериодическими со многими основными частотами.

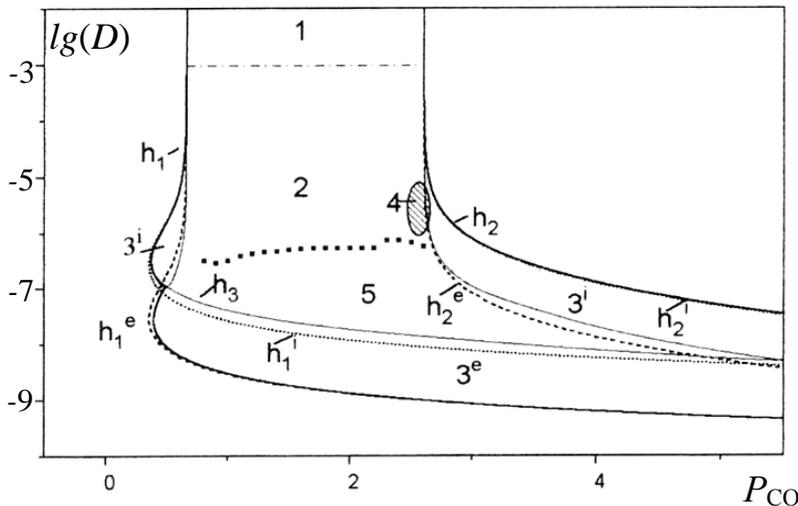


Рис. 3.44. Фазовая диаграмма системы 2-х связанных осцилляторов на плоскости (P_{CO}, D) . Цифрами обозначены области с разным типом колебаний:

- 1 – независимые;
- 2 – квазипериодические;
- 3, 5 – регулярные, вынужденные и резонансы;
- 4 – хаотические

Область 2 на фазовой диаграмме неоднородна. Вблизи ее нижней границы встречаются *резонансы типа $(m:n)$* , то есть устойчивые многовитковые циклы, в которых за один период внутренний осциллятор совершает m оборотов, а внешний n . Резонансы встречаются тем чаще, чем меньше коэффициент диффузии. В областях 3 и 5 система (3.89), (3.89)' демонстрирует только сложные многовитковые регулярные колебания. В подобластях 3^i и 3^e наблюдаются *вынужденные синхронные колебания*. Здесь только один из осцилляторов (внутренний или внешний) находится в колебательном режиме, заставляя колебаться давление CO (p_1 или p_2) в газовой фазе, что в свою очередь вызывает колебание давления (p_2 или p_1). Колебания давления в газовой фазе над другим осциллятором вынуждают и второй осциллятор совершать колебания.

В области 5 оба осциллятора находятся в колебательном режиме; здесь нехватка CO на реакцию из-за медленной диффузии заставляет их подстраиваться друг к другу и совершать синхронные колебания. Связь между осцилляторами сильна, а период определяется не столько значением внешнего давления P_{CO} , сколько временем накопления достаточной массы CO в слое. При $D < 10^{-10}$ колебания прекращаются, и реакция идет в стационарном режиме.

При больших значениях P_{CO} на границе областей 2 и 3 наряду с квазипериодическими колебаниями и резонансами наблюдаются хаотические колебания (область 4). Они появляются, в частности, в результате сценария Фейгенбаума – каскада бифуркаций удвоения периода цикла. На рис. 3.45 показаны разные виды хаотических колебаний скорости реакции и проекции странных аттракторов на фазовую плоскость внешнего осциллятора (x_2, z_2). Расчеты ляпуновских показателей во всех случаях хаотических колебаний подтвердили наличие положительного старшего показателя.

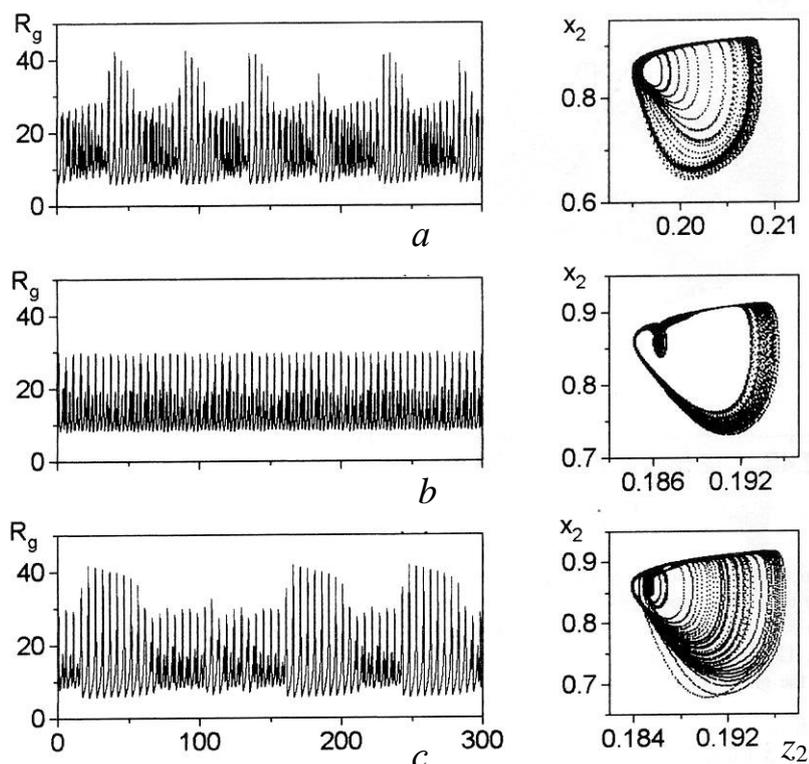


Рис. 3.45 Различные виды хаотических колебаний скорости реакции и проекций странных аттракторов на фазовую плоскость (x_2, z_2):

$a - P_{CO}=2,474, \lg D=-5,27;$
 $b - P_{CO}=2,89, \lg D=-5,1;$
 $c - P_{CO}=2,5982, \lg D=-5,1$

1) **Система из N осцилляторов.** Разделим теперь кристаллит на несколько десятков шаровых слоев равного объема ($N=15 \div 40$), так что систему (3.89), (3.89)', описывающую цепочку связанных осцилляторов, можно считать разностной аппроксимацией системы дифференциальных уравнений (3.89), (3.89)'. Расчеты показали, что фазовая диаграмма системы из N осцилляторов почти везде близка к фазовой диаграмме системы из 2-х осцилляторов. Сильные отличия наблюдаются только для очень маленьких коэффициентов диффузии. На рис. 3.46 показаны границы областей колебаний на плоскости параметров ($P_{CO}, \lg(D)$) для системы из 2, 5 и 15 осцилляторов. Мы видим, что область колебаний расширяется вниз при увеличении N . В то время как в системе из двух осцилляторов при малой скорости диффузии колебания прекращаются, в системе из многих осцилляторов автоколебания имеют место. Правда, здесь колеблются только внешние слои кристаллита, находящиеся вблизи поверхности; во внутренних слоях реакция не идет, сюда CO не поступает, весь газ расходуется на реакцию во внешних слоях.

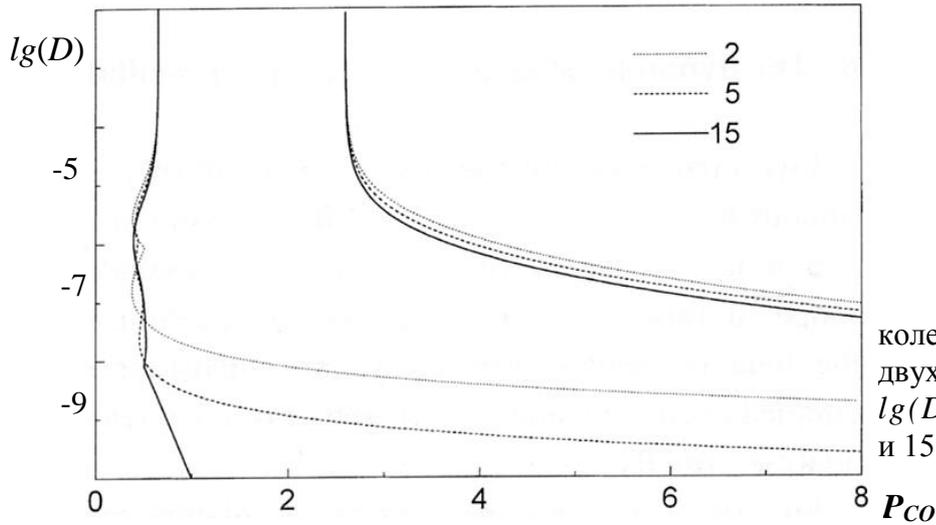


Рис. 3.46. Области колебаний на плоскости двух параметров P_{CO} и $lg(D)$ для системы из 2-х, 5 и 15 осцилляторов

Так же, как и для системы из двух осцилляторов, область колебаний для системы из N осцилляторов можно условно разделить на несколько подобластей с разным типом автоколебаний. Вверху диаграммы при больших коэффициентах диффузии наблюдаются регулярные колебания, соответствующие колебаниям точечной модели (2.106) для одного кластера палладия. Здесь за счет высокой скорости диффузии осуществляется быстрый подвод реагентов к поверхности, и давление CO в порах кристаллита поддерживается постоянным и равным внешнему давлению P_{CO} . Колебания на кластерах катализатора можно считать независимыми с одной частотой. При уменьшении скорости диффузии появляются квазипериодические колебания со многими частотами. На бифуркационных диаграммах они разделяются окнами периодичности, в которых наблюдаются многовитковые регулярные колебания. При уменьшении коэффициента диффузии окна периодичности расширяются, и при медленной диффузии имеют место только регулярные колебания.

Хаотические колебания наблюдаются примерно в той же области параметров, что и для системы из 2-х осцилляторов. На рис. 3.47, а представлена бифуркационная диаграмма для системы из 40 осцилляторов, показывающая зависимость максимумов колебаний концентрации кислорода в первом, 20- и 40-м слоях. Мы видим, что в некотором диапазоне изменения P_{CO} наблюдаются сложные колебания, причем эти диапазоны сдвинуты для разных слоев. Амплитуда колебаний также зависит от глубины, на которой находится слой. Самые большие колебания наблюдаются для первого осциллятора, находящегося в центре кристаллита, и самые маленькие – для последнего, находящегося у поверхности. На рис. 3.47, б показан вид хаотических колебаний скорости реакции на выходе из кристаллита.

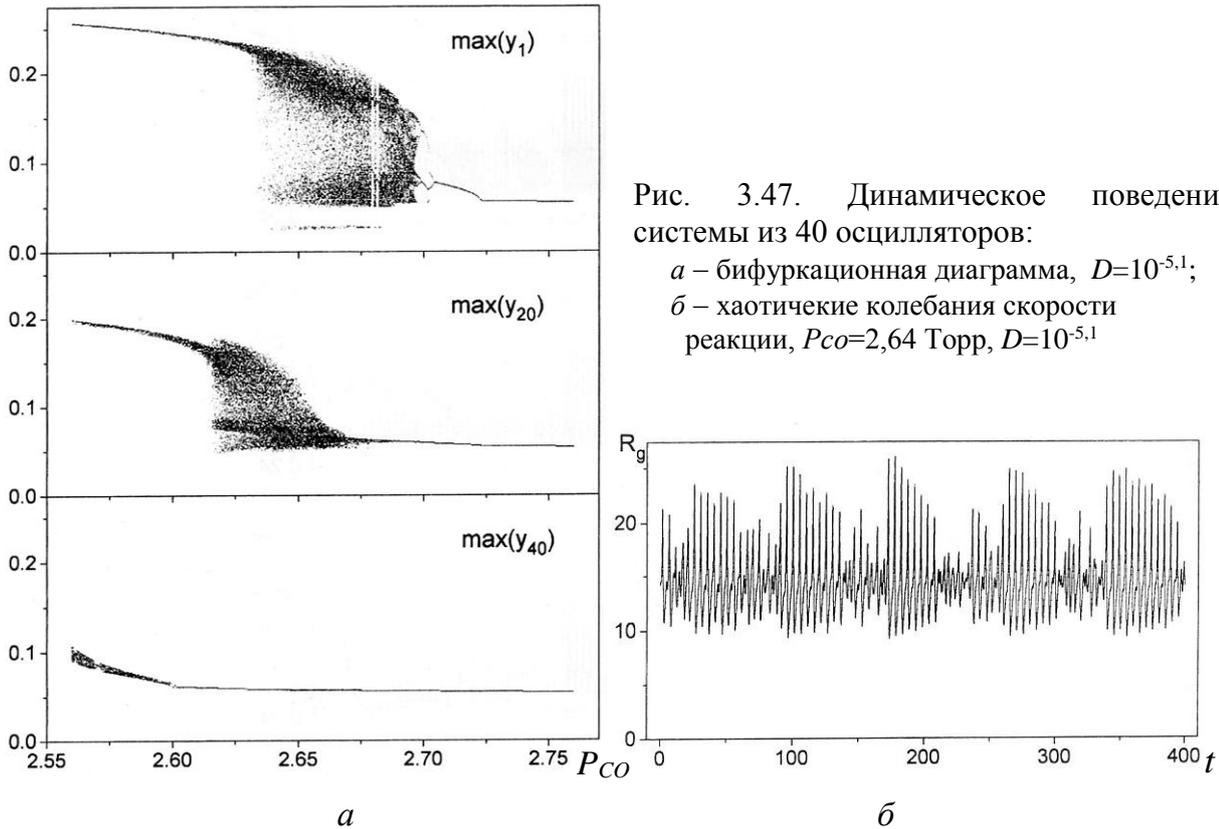


Рис. 3.47. Динамическое поведение системы из 40 осцилляторов:

a – бифуркационная диаграмма, $D=10^{-5.1}$;

b – хаотические колебания скорости реакции, $P_{CO}=2,64$ Торр, $D=10^{-5.1}$

Подробные исследования движения волн CO от поверхности вглубь кристаллита позволяют понять механизмы синхронизации колебаний и возникновения ПВХ. В целом можно утверждать, что сложная динамика исследуемой системы обусловлена конечной скоростью распространения диффузионного потока CO в порах кристаллита. Возникновение сложных и хаотических колебаний скорости реакции связано с установлением неоднородности концентрации CO в объеме кристаллита и с зависимостью частоты колебаний от давления CO.

3.5.3. ПВХ в возбудимой среде. Хаотическая динамика в модели реакции NO+CO/Pt(100)

ПВХ может иметь место и в возбудимой среде, в которой возникают уединенные импульсы и спиральные волны. ПВХ здесь проявляется в виде нерегулярной динамики бегущих или спиральных волн.

В качестве примера рассмотрим реакцию NO+CO/Pt(100). В гл. 2 разделе 2.4.3 была исследована точечная модель этой реакции (2.95), (2.96), учитывающая латеральные взаимодействия в слое адсорбата. Был построен параметрический портрет этой реакции и показано, что она имеет автоколебания, области единственности и множественности стационарных состояний (рис. 2.17). Система (2.95), (2.96) может демонстрировать и возбудимую динамику. Область существования возбудимого стационара находится в левом нижнем углу диаграммы между точками бифуркаций TB_1 и C_3 [12].

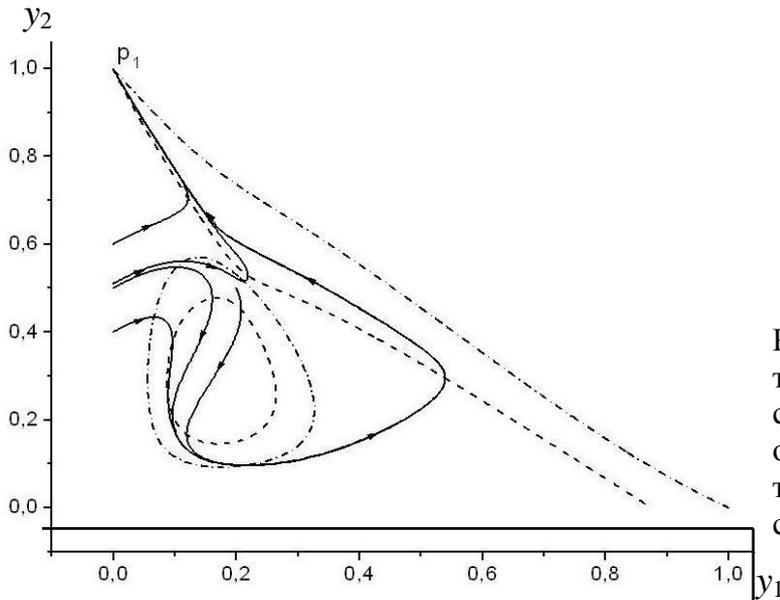


Рис. 3.48. Фазовый портрет точечной модели: p_1 – возбудимый стационар; изоклины системы отмечены пунктирными линиями, траектории системы отмечены сплошными линиями

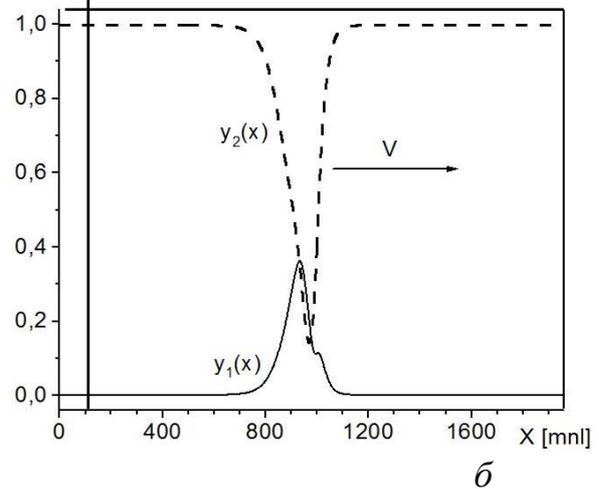
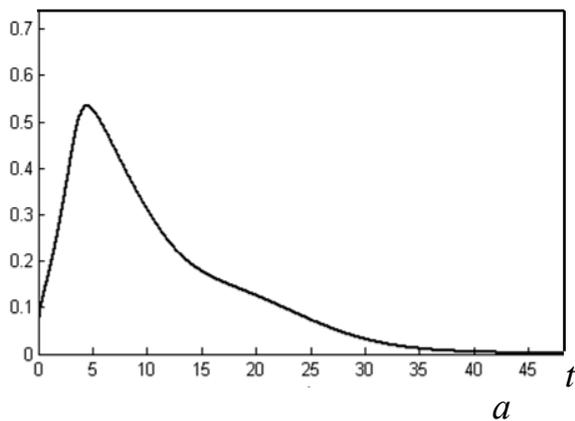


Рис. 3.49. Возбудимая динамика модели реакции $\text{NO}+\text{CO}/\text{Pt}(100)$:
 а – прохождение возбуждения в точечной модели; б – уединенный бегущий импульс в распределенной модели

Возбудимая динамика обусловлена особым расположением главных изоклин системы $f_1 = 0$, $f_2 = 0$ в фазовом пространстве. В рассматриваемой модели реакции изоклины имеют нетривиальный характер, существуют замкнутые ветви изоклин, некоторые части которых являются притягивающими, а другие – отталкивающими. На рис. 3.48 изображен фазовый портрет модели в проекции на фазовую плоскость (y_1, y_2) при $P_{\text{NO}}=3,8 \cdot 10^{-6}$ мбар, $P_{\text{CO}}=3,0 \cdot 10^{-6}$ мбар, $T=404,5$ К. Мы видим, что изоклины пересекаются в единственной стационарной точке p_1 , которая демонстрирует возбудимый характер. При сверхкритических возмущениях стационара, траектория сначала удаляется, а затем приблизительно возвращается к стационарному состоянию; $P_{\text{NO}}=3,8 \cdot 10^{-6}$ мбар, $P_{\text{CO}}=3,8 \cdot 10^{-6}$ мбар, $T=404,5$ К. На рис. 3.49, а показано решение, описывающее возбудимую динамику стационарного состояния. А на рис. 3.49, б изображен профиль устойчиво бегущего импульса в распределенной модели типа реакция-диффузия (3.49), при этом значениях внешних параметров и коэффициентах диффузии $D_1=D_2=0,01$ (безразмерных).

Сценарий Фейгенбаума перехода к хаосу. Рассмотрим теперь эволюцию импульса при изменении параметра. В качестве активного внешнего параметра выберем давление P_{NO} . Исследования показали, что при уменьшении давления P_{NO} уединенный бегущий импульс, начиная с некоторого критического значения параметра, начинает колебаться. Колеблется его амплитуда, полуширина и скорость движения. Если нарисовать график колебаний какой-либо выделенной точки профиля импульса (например, максимума концентрации y_1 , или минимума y_2), то можно заметить, что эти колебания строго периодические. На рис. 3.50 в трехмерной проекции изображено решение $y_1(x,t)$, описывающее импульс, совершающий периодические колебания с одним периодом. Таким образом, при критическом значении параметра произошла *бифуркация Хопфа* – рождение колеблющегося с малой амплитудой импульса, аналогичная бифуркации рождения цикла из сложного фокуса в системе ОДУ.

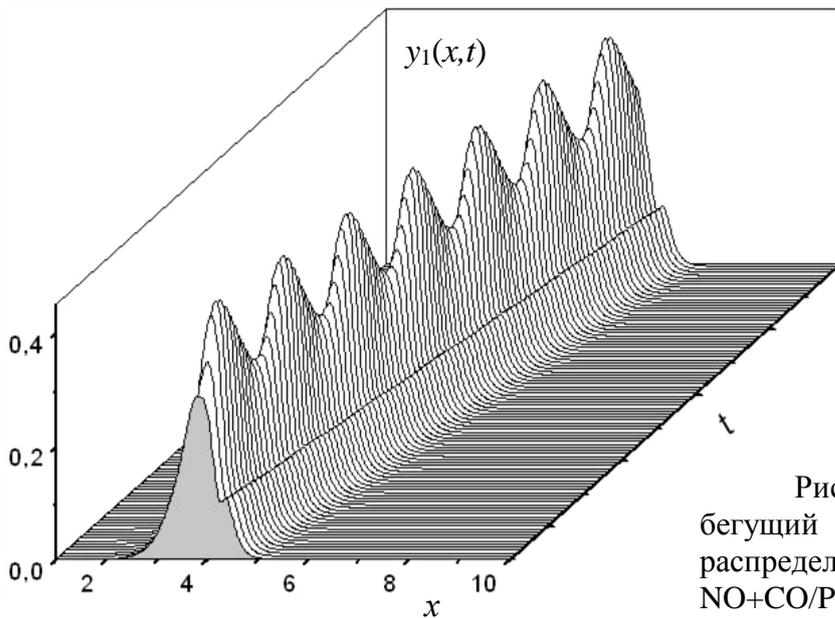


Рис. 3.50. Колеблющийся бегущий импульс в распределенной модели реакции $NO+CO/Pt(100)$

При дальнейшем изменении параметра и удалении его от точки бифуркации амплитуда колебаний импульса возрастает. Колеблющийся импульс существует в некотором интервале значений давления P_{NO} . Исследования показали, что при дальнейшем уменьшении параметра это решение теряет свою устойчивость, испытывая бифуркацию удвоения периода, при которой возникает новое устойчивое решение в виде колеблющегося с двойным периодом импульса. Затем наблюдаются импульсы с 4-, 8- и 16-кратным периодом колебаний и т.д.

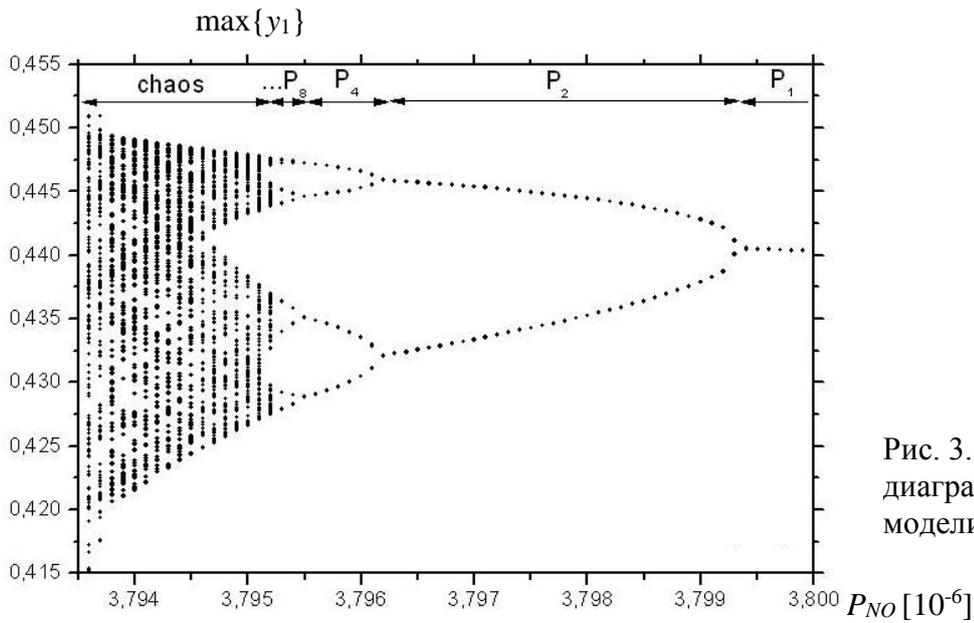


Рис. 3.51. Бифуркационная диаграмма распределенной модели

На рис. 3.51 представлена бифуркационная диаграмма, на которой отмечены локальные максимальные значения концентрации $y_1(x,t)$ на профиле установившегося решения типа колеблющегося импульса. Для построения диаграммы система уравнений с частными производными (3.85) решалась на сетке, состоящей из 2000 узлов по переменной x , на концах отрезка ставились периодические условия. Параметр изменялся с мелким шагом. После изменения значения параметра отпускалось время, чтобы решение установилось, и только после этого решение записывалось в файл и анализировалось.

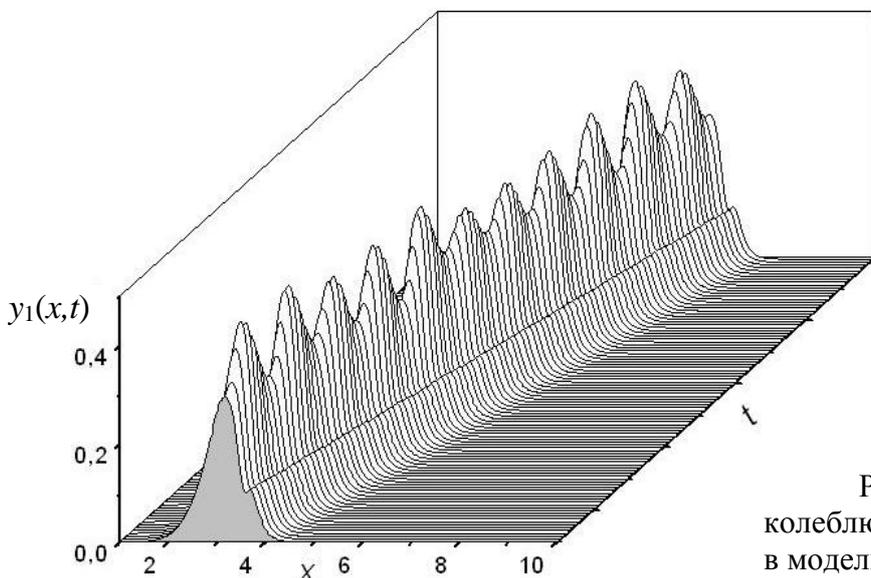


Рис. 3.52. Хаотически колеблющийся бегущий импульс в модели реакции $\text{NO}+\text{CO}/\text{Pt}(100)$

В области значений параметра P_{NO} , обозначенной через P_1 , существует устойчивое решение в виде периодически колеблющегося импульса с одним максимумом, в области P_2 существует устойчивое решение в виде периодически колеблющегося импульса с двумя локальными максимумами, в области P_4 – с четырьмя локальными максимумами и т.д. (рис. 3.51). Удалось различить импульс с 16-кратным периодом колебаний. В результате каскада бифуркаций удвоения периода появляется *хаотический бегущий импульс*,

представляющий собой хаотически колеблющуюся локализованную структуру (рис. 3.52). Этот сценарий перехода от периодически колеблющегося импульса к импульсу, совершающему хаотические колебания, аналогичен сценарию Фейгенбаума перехода от цикла к хаосу в системе ОДУ.

Пространственно-временные диаграммы. ПВХ. Хаотически колеблющаяся локализованная структура существует в некотором интервале давлений P_{NO} . Чем меньше давление P_{NO} , тем больше амплитуда колебаний импульса. При дальнейшем уменьшении параметра эта структура начинает спонтанно делиться на импульсы, которые разбегаются в противоположные стороны.

Процесс эволюции импульса удобно наблюдать на так называемых *пространственно-временных диаграммах*, на которых значение какой-либо концентрации (например, $y_1(x,t)$) в точке пространства x в момент времени t отмечается цветом; белый цвет соответствует максимальному значению y_1 , черный цвет – минимальному значению y_1 , он характеризует пространственно-однородный стационар, по которому бежит импульс, серые цвета соответствуют промежуточным значениям y_1 . В расчетах использовались сетки с 1000 и 2000 точек по x ; на концах отрезка ставились условия Неймана. На рис. 3.53 приведены пространственно-временные диаграммы для разных значений параметра P_{NO} , наглядно демонстрирующие сложную динамику модели.

Посмотрим на рис. 3.53, *а*. Светлая полоса, протянувшаяся по диагонали прямоугольного фрагмента диаграммы, описывает движение хаотически колеблющегося импульса по стационару. Эта полоса неоднородная по цвету, серые полосы на ней свидетельствуют, что импульс колеблется. Можно заметить, что амплитуда колебаний нарастает со временем. Когда она становится слишком большой, импульс делится на два идентичных импульса, которые разбегаются с одинаковой скоростью в разные стороны. Эти импульсы в свою очередь также делятся, когда амплитуда их колебаний превысит критическую. Наверху диаграммы показано, как происходит взаимодействие идущих навстречу друг другу импульсов. Они сталкиваются друг с другом и исчезают, то есть аннигилируют. На рис. 3.53, *б* представлена почти регулярная картина такой динамики, импульсы с раскачкой колеблются, делятся и аннигилируют при столкновении. При дальнейшем уменьшении параметра динамика усложняется. Начальный импульс начинает чаще делиться, в результате каждый последующий импульс, образующийся при делении «наступает на хвост» предыдущему, то есть он бежит не по пространственно-однородному стационару, а по профилю предыдущего импульса, и скорость его, поэтому, другая. Это хорошо видно на диаграмме на рис. 3.53, *в*: светлые полосы, идущие влево имеют больший наклон по отношению к оси времени, а, следовательно, скорости импульсов, которые отображаются в полосы – выше. Вторичные импульсы тоже делятся и взаимодействуют при столкновении – аннигилируют, освобождая пространство; если в это время делится первоначальный импульс, бегущий вправо, то он порождает идентичный себе

импульс, бегущий влево с той же скоростью. Сложная *нерегулярная пространственно-временная диаграмма* отображает *пространственно-временное хаотическое поведение* рассматриваемой модели реакции.

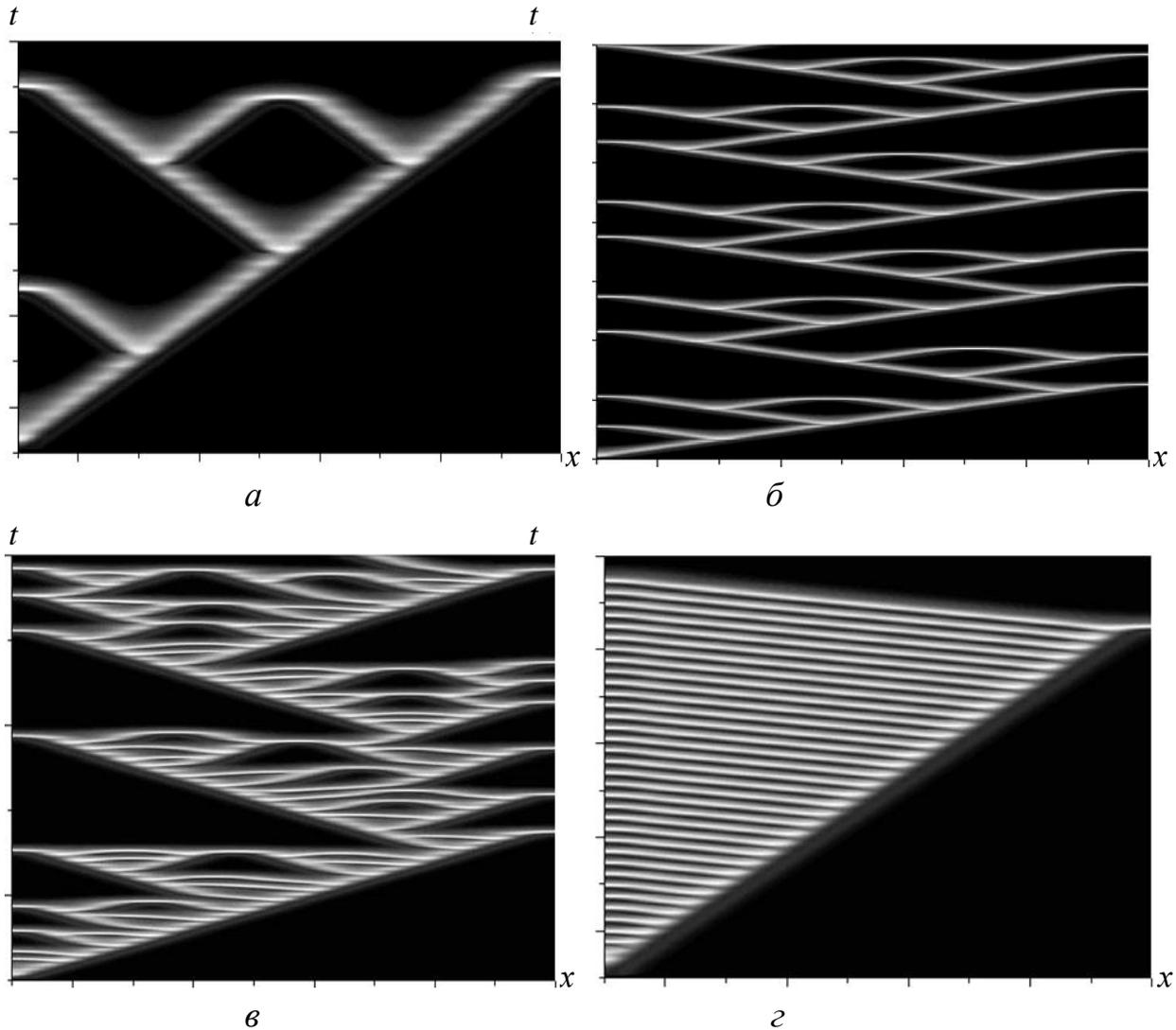


Рис. 3.53. Пространственно-временные диаграммы на плоскости (x, t) :
 $a - P_{NO} = 3,76 \cdot 10^{-6}$ мбар; $б - P_{NO} = 3,75 \cdot 10^{-6}$ мбар; $в - P_{NO} = 3,7 \cdot 10^{-6}$ мбар; $г - P_{NO} = 3,4 \cdot 10^{-6}$ мбар

Заметим, что при уменьшении давления P_{NO} система попадает в область множественности стационарных состояний, и рассмотренные только что диаграммы описывают динамику системы в области существования 3-х стационаров. Один из них, тот, по которому распространяются импульсы, является устойчивым, а два других – неустойчивые. Однако до сих пор два других стационарных состояния не оказывали влияние на эволюцию бегущего импульса. Но при дальнейшем уменьшении параметра они начинают влиять на динамику системы. При низких давлениях P_{NO} даже не удастся в начальный момент возбудить уединенный импульс; формируется фронт, который движется вправо, вытесняя устойчивый пространственно-однородный стационар. Поскольку задняя часть фронта связана с неустойчивым стационаром, от нее периодически отходят волны, распространяющиеся с более высокой скоростью

влево (это так называемый фронт, испускающий волны). Описанная динамика хорошо видна на диаграмме, представленной на рис. 3.53, з.

Отметим, что для доказательства того, что наблюдаемый в расчетах режим представляет собой ПВХ, необходимо провести анализ полученных решений. Существует ряд методов количественного анализа сложного пространственно-временного поведения системы. Один из этих методов основан на применении метода эмпирических ортогональных функций или метода ортогональной декомпозиции (*Karhunen–Loeve decomposition*). Он оказался мощным средством для анализа сложных пространственно-временных структур, возникающих в реакциях, протекающих на поверхности катализатора. Помимо метода ортогональной декомпозиции существование ПВХ подтверждается также высокой чувствительностью системы к начальным условиям и экспоненциальным разбеганием двух близких траекторий.

Некоторые методы основаны на расчете ляпуновских показателей. В случае ПВХ среднее значение ляпуновских коэффициентов должно быть положительным. Однако, термодинамические функции, которые показывают флуктуации локального коэффициента Ляпунова (усредненное по времени значение среднего ляпуновского коэффициента), не всегда могут быть хорошо определены. В этом случае анализируется функция распределения вероятностей. Иногда для оценки спектра ляпуновских показателей используют временные ряды – дискретные серии пространственно-временных данных, получаемых в расчетах. Этот метод также очень удобен для обработки экспериментальных данных, характеризующих пространственно-временной хаос.

Иногда строят корреляционные матрицы. В случае ПВХ только поведение соседних точек коррелировано, поэтому матричные элементы вне диагонали быстро уменьшаются, и она почти полностью состоит из нулей.

Глава 4. СТОХАСТИЧЕСКИЕ ИМИТАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ МИКРОУРОВНЯ

Наиболее подробными математическими моделями физико-химических систем являются *непрерывно-стохастические имитационные модели микроуровня*, в рамках которых состояние реакционной системы описывается в наноскопическом пространственном масштабе, а эволюция реализуется с использованием динамических стохастических алгоритмов, называемых методами Монте-Карло. Происходящие на микроуровне взаимодействия между отдельными частицами в ходе химической реакции порождают макроскопические пространственно-временные структуры. Моделирование на микроуровне позволяет детально разобраться в механизмах формирования автоколебаний, диссипативных структур и волн. Построение микроскопических стохастических моделей и применение метода Монте-Карло будет

рассматриваться на примере гетерогенных каталитических реакций, происходящих на поверхности катализатора.

4.1. Система Колмогорова для вероятностей состояний

4.1.1. Введение. Методы Монте-Карло

Методами Монте-Карло или методами статистических испытаний называют широкою группу численных методов, основанную на получении большого числа реализаций стохастического (случайного) процесса, который формируется таким образом, чтобы его вероятностные характеристики совпадали с аналогичными величинами решаемой задачи. Случайный процесс реализуется с помощью генератора случайных чисел.

Метод Монте-Карло состоит из 2-х этапов: 1) в построении вероятностной модели объекта исследования и 2) в воспроизведении с помощью ЭВМ функционирования модели.

Название метода произошло от названия города Монте-Карло, известного многочисленными казино, поскольку рулетка – один из простейших приборов для генерирования случайных чисел.

Использование случайных чисел для решения практических задач было известно еще с давних времен, например для оценки численности населения или войск противника. Первой опубликованной работой по методу статистических испытаний считается статья Холла (A. Hall, 1873 г.), в которой число π находится с помощью случайных бросаний иглы на лист бумаги, разграфленный параллельными линиями.

Широкое распространение в различных областях науки: физике, химии, экономике, биологии и др., этот метод получил в прошлом веке. В 40-х г. С. Улам и Д. фон Нейман предложили использовать стохастический подход для аппроксимации многомерных интегралов, возникающих при решении задач нейтронной физики. Датой рождения метода Монте-Карло считается 1949 г., когда выходит в свет статья Метрополиса и Улама «Метод Монте-Карло», в которой он и получает свое название. С тех пор метод Монте-Карло является одним из самых распространённых методов решения задач во многих областях физики, от квантовой физики до физики твёрдого тела, физики плазмы и астрофизики, особенно с появлением мощных быстродействующих ЭВМ [8].

Задачи, решаемые методом Монте-Карло, можно условно разделить на два основных класса:

1) *задачи со стохастической природой*. Здесь метод МК используется для прямого моделирования естественной вероятностной модели. К этому классу относятся химические реакции и процессы диффузии частиц на микроуровне, броуновское движение, процессы роста кристаллов, процессы электронно-лучевой эпитаксии и др.

2) *задачи, описываемые непрерывными уравнениями*. Здесь искусственно строится вероятностный процесс, при помощи которого дается формальное решение задачи. Например, так вычисляются сложные многомерные интегралы.

При этом математическое ожидание (среднее значение) последовательности вероятностных оценок равно точному значению интеграла.

Существует и промежуточный класс задач:

3) задачи, которые описываются непрерывными уравнениями, но в которых случайны либо коэффициенты, либо граничные условия, либо правая часть.

С начала 70-х г. XX века алгоритмы Монте-Карло начали применяться для исследования химических реакций, в частности для изучения процессов упорядочения адсорбционного слоя и формирования сверхструктур, использоваться для моделирования термодесорбционных и терморекционных экспериментов [4], для описания роста кристаллов [12],[20] и формирования тонких пленок на поверхности [18]. С развитием вычислительной техники и экспериментальных методик, позволяющих наблюдать процессы на микроуровне, метод Монте-Карло стал использоваться для имитационного моделирования все более сложных явлений и реакций [16]. С начала 90-х г. прошлого века методом МК стали исследоваться явления самоорганизации: автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции [5], поверхностные диссипативные структуры, концентрационные волны и химическая турбулентность [1],[26],[28].

Алгоритмы, специально адаптированные для исследования эволюции систем со стохастической природой, получили название *кинетических или динамических методов Монте-Карло* [13]-[16], [23]-[25].

Для решения задач методом МК необходимо иметь хороший *генератор случайных чисел*. С помощью генератора случайных чисел можно выбрать случайное число x , равномерно распределенное на интервале $(0,1)$. (Случайное число x называется равномерно распределенным на некотором интервале $I=(x_1,x_2)$, если вероятность p его попадания на меньший интервал $\Delta x \in (x_1, x_2)$, пропорциональна только длине этого интервала Δx и не зависит от его положения на интервале I .)

В задачах обычно встречаются случайные числа с более сложным законом распределения. Их можно получить, используя последовательности случайных чисел, равномерно распределенных на интервале. Далее с помощью этих чисел вычисляют значения величин, характеризующие модель, и проводят статистическую обработку полученных результатов.

4.1.2. Марковские случайные процессы. Пуассоновский поток событий

В ходе химической реакции участвует огромное множество атомов и молекул, которые находятся в непрерывном движении, сталкиваются друг с другом и вступают, время от времени, в те или иные взаимодействия. Рассмотрим систему взаимодействующих частиц. Зафиксируем мысленно положение и состояние всех частиц, участвующих в реакции; это будет состояние S системы в момент t . Состояние системы изменится, если произойдет хотя бы одно событие, например, изменится положение или состояние хотя бы одной частицы, или произойдет одна элементарная реакция. То есть процессы миграции частиц и элементарные реакции изменяют

состояние системы. Эволюцию системы со временем определяет поток элементарных событий.

Определение. Поток событий – это последовательность событий, происходящих одно за другим в какие-то моменты времени.

Определение. Поток событий называется *стационарным*, если вероятность попадания того или иного числа событий на участок времени длиной Δt зависит только от длины промежутка времени и не зависит от места его расположения. Для стационарного потока характерна *стационарная плотность* – число событий в единицу времени.

Определение. Поток событий называется *без последствия*, если для любых неперекрывающихся участков времени число событий, попадающих на один из них, не зависит от числа событий, попадающих на другие. *События происходят независимо друг от друга.*

Определение. Поток событий называется *ординарным*, если вероятность попадания на элементарный участок длины Δt двух или более событий пренебрежимо мала по сравнению с вероятностью попадания одного события.

Таким образом, во многих случаях, в том числе и для протекания химических реакций, можно считать, что как бы ни были быстрыми процессы диффузии и реакции, и как бы много частиц ни участвовало в реакции, *события происходят поодиночке, а не парами, тройками и т.д.*

Определение. *Стационарным пуассоновским потоком событий* называется стационарный ординарный поток событий без последствия.

Название «пуассоновский» связано с тем, что число событий, происходящих на любом временном интервале фиксированной длины t , будет распределено по закону Пуассона:

$$P_m(t) = \frac{(\lambda t)^m}{m!} e^{-\lambda t}, \quad (4.1)$$

где λ – плотность потока; $P_m(t)$ – вероятность того, что за время t произойдет ровно m событий.

Вероятность того, что участок окажется пустым, равна

$$P_0(t) = 1 - e^{-\lambda t}. \quad (4.2)$$

Определение. Процесс, протекающий в физической системе, называется *марковским*, если для каждого момента времени вероятность любого состояния системы в будущем зависит только от состояния системы в настоящий момент t и не зависит от того, каким образом система пришла в это состояние.

Стационарный марковский случайный процесс характеризуется двумя необходимыми условиями: 1) поток событий в системе является пуассоновским, и, как следствие, 2) распределение времени пребывания системы в некотором текущем состоянии является экспоненциальным.

Если процесс, протекающий в физической системе *со счетным множеством состояний и непрерывным временем*, является марковским, то этот процесс можно описать с помощью обыкновенных дифференциальных уравнений, в которых неизвестными функциями являются вероятности состояний $p_1(t), p_2(t), \dots$.

Пусть X – это фазовое множество системы, или множество всевозможных ее состояний x . Это множество – конечное, хотя может быть очень большим. Пусть в данный момент времени t система находится в некотором состоянии x , вероятность которого $p(x)$. Обозначим через $\lambda_{x'x}(t)$ плотность пуассоновского потока событий, приводящего систему в состояние x , а через $\lambda_{xx'}(t)$ – плотность пуассоновского потока событий, выводящего систему из состояния x и переводящего систему в некоторое другое состояние x' . Тогда изменение вероятности нахождения системы в состоянии x описывается системой ОДУ:

$$\frac{dp(x(t))}{dt} = \sum_{x' \in X} (\lambda_{x'x}(t) \cdot p(x'(t)) - \lambda_{xx'}(t) \cdot p(x(t))), \quad (4.3)$$

где суммирование ведется по всем возможным состояниям. В теории марковских случайных процессов эта система ОДУ называется *прямой системой Колмогорова* для безусловных вероятностей состояний.

В начальный момент времени надо задать начальное состояние системы $x(0)$ и его вероятность $p(x(0))$. Решив систему (4.3) с начальными условиями, можно исследовать эволюцию начального состояния и найти наиболее вероятный путь развития системы.

4.2. Микроскопическая стохастическая модель химической реакции

Для исследования эволюции методом Монте-Карло мы должны вначале построить микроскопическую стохастическую модель химической реакции, то есть определить пространство состояний реакционной системы, задать формулы вычисления плотности потока событий, благодаря которым изменяется состояние системы, и алгоритм вычисления моментов времени, в которых происходят переходы из одного состояния в другое.

Рассмотрим некоторую гетерогенную каталитическую реакцию, происходящую на поверхности катализатора. Наиболее распространенной моделью реакции, происходящей на поверхности катализатора, является модель *многокомпонентного двумерного решеточного газа*. Она складывается из *модели поверхности, модели адсорбционного слоя и модели элементарных стадий реакции, которые задаются в кинетической схеме реакции*. К ним относятся, в частности, адсорбция, десорбция, поверхностная миграция, абсорбция, поверхностная реакция, реакция в приповерхностном слое и другие. Местом осуществления элементарных поверхностных процессов являются *адсорбционные узлы* поверхности катализатора.

Модели поверхностей. Математическая модель поверхности катализатора определяется ее структурой и происходящими на ней процессами. Будем рассматривать в качестве поверхности грани монокристаллов

благородных металлов, которые широко используются в химической промышленности.

В модели решеточного газа поверхность катализатора представляется в виде регулярной *двумерной решетки эквивалентных узлов, являющихся центрами адсорбции*. Ряд граней монокристаллов благородных металлов (например, Pt(100), Pd(100), Ir(100) и др.) описываются однородной двумерной квадратной решеткой L_{sq} , другие (Ru(001), Os(001), Pt(111), Ir(111)) – треугольной L_{tr} решеткой эквивалентных узлов. Названия решеток происходят от вида составляющих их элементарных ячеек. Характерный вид гексагональной и квадратной решеток изображен на рис. 4.1. Существуют более сложные модели поверхности, которые описываются совокупностью нескольких подрешеток, или имеют нерегулярную структуру. Это могут быть, например, решетки адсорбционного и приповерхностного слоев или решетки подобластей подложки с разной атомной структурой. Единственное требование к процедуре дробления и объединения решеток – конечность общего числа их узлов. На рис. 4.2 изображена модель поликристаллической поверхности, содержащей террасы – фрагменты поверхности грани (111), и дефекты – ступени. Террасы описываются треугольными решетками, а дефекты – узлами, имеющими другие энергетические характеристики и расположенными на прямых линиях.

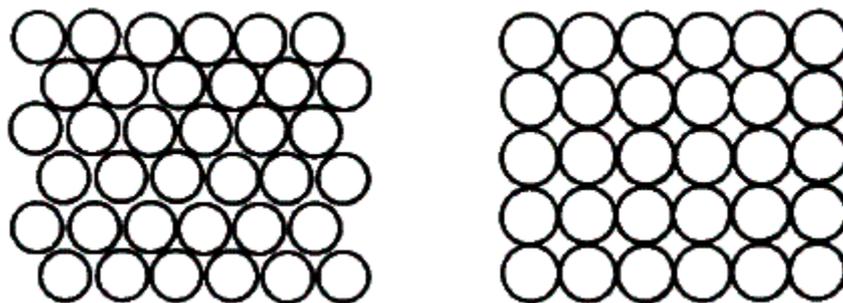
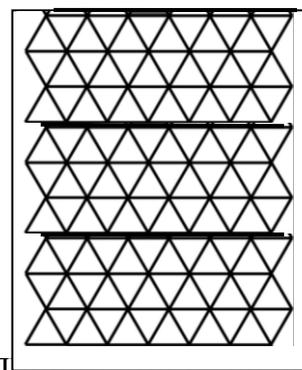


Рис. 4.1. Гексагональная решетка (слева); квадратная решетка (справа)

Рис. 4.2. Фрагмент модели поверхности с дефектами, террасы – грани (111), узлы на жирной черной линии – дефекты)



Во взаимодействиях участвуют адсорбированные частицы, расположенные на соседних адсорбционных местах. Поэтому важной числовой характеристикой решетки поверхности является ее координационное число z , определяющее количество ближайших соседей каждого узла. Первая координационная сфера квадратной решетки включает четыре узла ($z_{sq} = 4$), треугольной – шесть ($z_{tr} = 6$).

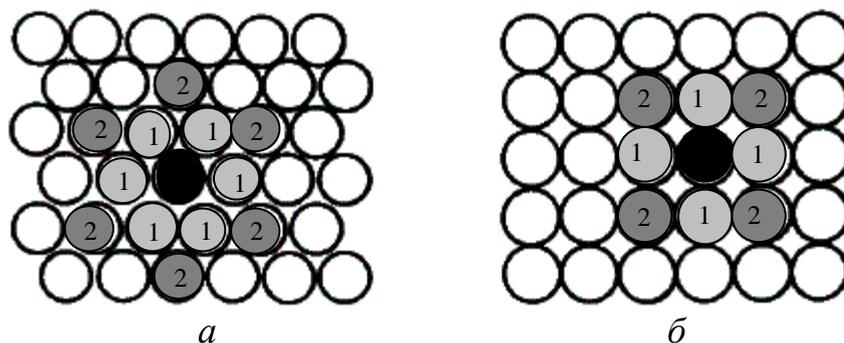


Рис. 4.3. Первые (светло-серые) и вторые (темно-серые) соседи адсорбционного узла (выделенного черным цветом):
a – на гексагональной решетке; *б* – на квадратной решетке

В некоторых реакциях элементарные процессы затрагивают не только первых, но и вторых соседей, например, когда учитываются латеральные взаимодействия. Для двухузельных и других многоузельных элементарных процессов необходимо определять их первые, а иногда и вторые соседи. На рис. 4.3 показаны первые и вторые соседи одного узла на квадратной решетке и треугольной решетках.

Реальные каталитические поверхности, используемые в промышленности, содержат огромное число адсорбционных мест, порядка 10^{15-17} . При математическом моделировании, несмотря на создание быстродействующих суперкомпьютеров и применение методов распараллеливания, не представляется возможным сегодня рассчитать эволюцию адсорбционного слоя на такой поверхности, и приходится ограничиться существенно меньшим числом адсорбционных мест 10^{5-6} . Чтобы сгладить этот недостаток, поступают следующим образом. На поверхности выделяют фрагмент размером $N=N_1 \times N_2$, где N_1 – это число узлов, взятых по одному направлению, а N_2 – по другому. *Фрагмент периодически продолжают, т.е. задают периодические граничные условия.* Это означает, что ближайшими соседями узлов, лежащих на границах фрагмента, которые выходят за границу фрагмента, являются узлы, лежащие на противоположной стороне фрагмента. Периодическое продолжение дает возможность, используя относительно небольшие фрагменты, имитировать бесконечную плоскость.

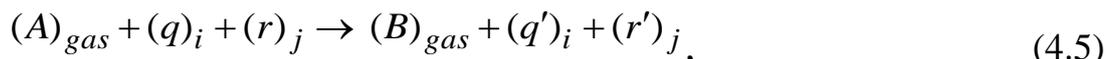
Скорости элементарных поверхностных процессов. Рассмотрим подробно элементарные поверхностные процессы, для реализации которых требуется одно или два адсорбционных центра.

К группе *одноузельных процессов* относятся мономолекулярная адсорбция и десорбция простых молекул, бимолекулярная реакция адсорбированных частиц с частицами из газовой фазы (механизм Или-Ридила). Кинетическая схема одноузельного процесса в общем виде есть:



Здесь $(A)_{gas}$, $(B)_{gas}$ – молекулы в газовой фазе; q и r – адсорбированные частицы, участвующие в реакции; запись $(q)_i$ означает, что i -й узел занят частицей q (или он находится в состоянии q).

В группу *двухузельных процессов* входят диссоциативная адсорбция и ассоциативная десорбция двухатомных молекул, бимолекулярная реакция между адсорбированными частицами (механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда), поверхностная миграция адсорбированных частиц. Кинетическая схема двухузельного процесса в общем виде есть:



$q \neq q'$ и/или $r \neq r'$, где j -й узел принадлежит множеству первых соседей узла i .

Скорости элементарных поверхностных процессов определяются текущим состоянием узлов решетки. Скорость одноузельного процесса с кинетической схемой (4.4) есть

$$V_i = P_A k_q I(i), \quad (4.6)$$

Здесь P_A – парциальное давление газа А в момент t , если молекулы газа А участвуют в процессе, иначе $P_A=1$; k_q – константа скорости элементарной стадии (4.3), которая находится по формуле Аррениуса: $k_q = k_{0,q} \exp(-E_q/(RT))$, $k_{0,q}$ и E_q – предэкспонента и энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; I – сомножитель, учитывающий парные латеральные взаимодействия с соседями, если они учитываются, иначе $I=1$.

Скорость двухузельного процесса с кинетической схемой (4.5) определяется аналогичным образом

$$V_{i,j} = P_A k_{q,r} I(i,j), \quad (4.7)$$

где $k_{q,r}$ – константа скорости элементарной реакции (4.5); $I(i,j)$ – сомножитель, учитывающий латеральные взаимодействия с ближайшими соседями узлов i и j , в отсутствие латеральных взаимодействий $I=1$.

Основное кинетическое уравнение. В модели двумерного решеточного газа реакционная система характеризуется конечным дискретным набором состояний *адсорбционного слоя*. Занумеруем их все, используя единственный индекс: X_1, X_2, \dots, X_{N_s} . Каждое состояние системы X^j складывается из состояний всех узлов решетки.

Все множество узлов решетки разбивается на непересекающиеся подмножества – *ячейки*, включающие один или несколько узлов n' имеющих одинаковое геометрическое строение. Ячейка является пределом разрешения при рассмотрении поверхности. Моделирование проводится на конечном фрагменте решетки, состоящем из $N = N_1 \times N_2$ узлов, с периодическими граничными условиями. Для многих реакций $n'=1$, то есть ячейка состоит из одного узла; этот случай и рассмотрим.

Каждый узел решетки может находиться в одном из допустимых состояний $N_\alpha = 1 + n_\alpha$, n_α – число компонент решеточного газа. В частности, узел может быть свободным или занятым одной из частиц q_j , $j = 1, \dots, n_\alpha$. Состояние i -го узла в момент времени t характеризуется вектором заполнения $s_{iq}(t) = \{i, q\}$.

Состояние системы X_j в момент t_j определяется совокупностью векторов заполнения всех принадлежащих ей ячеек s_{iq} и характеризуется матрицей состояния:

$$S(X_j) = \{s_{iq}\}, \quad q = 0, 1, \dots, n_\alpha, \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.8)$$

Назовем событием изменение одного или нескольких элементов матрицы состояния системы S_j (4.8) при реализации одного из N_e возможных элементарных поверхностных процессов, описываемых кинетической схемой.

Будем считать, что переходы системы из одного состояния в другое $X_i \rightarrow X_j$ происходят под воздействием независимых пуассоновских потоков событий, интенсивности которых определяются скоростями элементарных стадий.

Эволюция системы рассматривается как *марковский случайный процесс* с непрерывным временем t и конечным фазовым множеством \mathbf{X} , элементами которого являются микросостояния системы:

$$\mathbf{X} = \{X_j\}, \quad j = 1, 2, \dots, N_s \quad (4.9)$$

где N_s – число всевозможных состояний системы. Если число узлов равно N , и каждый узел может находиться в N_α состояниях, то общее число микросостояний системы задается формулой:

$$N_s = (N_\alpha)^N.$$

Понятно, что это число огромное, хотя и конечное.

Каждое состояние системы X_j характеризуется вероятностью P_{X_j} . Обозначим через $\lambda_{XX'}(t)$ интенсивность пуассоновского потока событий, переводящего систему из фазового состояния с матрицей $S(X)$ в состояние, характеризующееся матрицей $S(X')$, в момент t :

$$\lambda_{XX'}(t) = \sum_{l=1}^{N_e} \lambda_{XX',l}(t), \quad (4.10)$$

где $\lambda_{XX',l}(t)$ – интенсивность пуассоновского потока событий, переводящего систему S из состояния X в состояние X' в момент t при реализации l -го элементарного поверхностного процесса. А через $\lambda_{XX}(t)$ обозначим интенсивность пуассоновского потока событий, приводящего систему S в

состояние X из некоторого состояния X' . Эта величина вычисляется по формуле, аналогичной (4.10).

Изменение вероятности нахождения системы в состоянии X описывается системой Колмогорова (4.2). Для рассматриваемых процессов эта система называется *основным кинетическим уравнением* (ОКУ) (*master equation*) и имеет вид:

$$\frac{dp(X(t))}{dt} = \sum_{X' \in X} (\lambda_{X'X}(t) \cdot p(X'(t)) - \lambda_{XX'}(t) \cdot p(X(t))), \quad (4.11)$$

где $p(X(t))$ – вероятность фазового состояния X в момент t ; X' – состояние, в которое может перейти система S , находящаяся в момент t в состоянии X , в результате реализации одного из элементарных поверхностных процессов, который затрагивает одну или несколько соседних ячеек, если этот процесс многоузельный.

При $t = t_0$ задается начальное распределение вероятностей состояний:

$$P_0(t_0) = \{p_{X_j}(t_0)\}, \quad X_j \in X, \quad (4.12)$$

$$\sum_{X_j \in X} p_{X_j}(t_0) = 1.$$

Система дифференциальных уравнений (4.11) (4.12) полностью описывает эволюцию химической системы в приближении марковского случайного процесса с непрерывным временем и дискретным конечным множеством микросостояний. Однако, огромная размерность системы не позволяет произвести интегрирование уравнений. Тем не менее, решение этой системы может быть найдено с помощью метода Монте-Карло для целого ряда задач гетерогенного катализа. Решения, полученные методом МК, представляют собой отдельные траектории, или реализации марковского случайного процесса.

4.3. Алгоритмы стохастического моделирования

Метод Монте-Карло заключается в построении марковской цепочки случайных событий, соответствующих решению ОКУ (4.11) (4.12). Эта цепочка состоит из двух взаимосвязанных последовательностей: последовательности моментов времени переходов $\{t_0 < t_1 < \dots < t_k < \dots\}$ из одного состояния в другое, и последовательности этих состояний $\{X_0 < X_1 < \dots < X_k < \dots\}$. Пуассоновский поток событий, происходящий со скоростью (4.10), порождает цепочку времен ожидания $\{\delta t_k\}$, определяющих интервалы между переходами. Успех имитационного моделирования во многом зависит от быстроты используемого вычислительного алгоритма, то есть от числа операций, необходимых для осуществления перехода из одного состояния в другое [10].

Итак, состояние реакционной системы в момент t характеризуется матрицей состояния $S(t) = \{s_{iq}\}$, представляющей собой совокупность всех векторов заполнения (4.8); где индекс i обозначает номер ячейки и пробегает все ячейки от 1-й до N -й. Для каждой ячейки i определяются номера ее первых, а при необходимости, и вторых, и более дальних соседей. Далее вычисляются скорости v_j всех возможных элементарных событий $j = 1, \dots, N_v$, выводящих систему из текущего состояния, составляется список скоростей $\{v_j\}$ и рассчитывается суммарная скорость:

$$V = \sum_{j=1}^{N_v} v_j. \quad (4.13)$$

Отметим, что при переходе к другому состоянию изменяется заполнение только одной ячейки или немногих соседних ячеек. Таким образом, изменения в матрице состояний S и матрице скоростей W носят локальный характер.

Для построения эффективного МК алгоритма очень важно задать правильную структуру и нумерацию в матрицах S и W , так чтобы легко находить и пересчитывать локальные изменения при переходах от одного состояния к другому.

В начале расчета эволюции системы методом МК надо задать начальное состояние системы.

1. Задание начального состояния системы S . Обычно начальное состояние системы $S(t_0)$ является результатом либо имитации процесса адсорбции, либо случайного разбрасывания частиц по узлам фрагмента. Иногда в качестве $S(t_0)$ используется промежуточный или конечный результат одного из расчетов, проведенных ранее.

Состояние $S(t_0)$ задается таким образом, чтобы общее количество занятых узлов соответствовало бы заданному начальному распределению концентраций y_j :

$$y_j(t_0) = N_j / N, \quad j = 1, \dots, n_\alpha,$$

где n_α – число компонент решеточного газа.

Если начальное состояние получено, значит, известна характеризующая его матрица $S(t_0)$ и вероятность его равна 1:

$$p(X(t_0)) = 1, \quad S(t_0) = S(X(t_0)).$$

Далее переход ко второму состоянию, а от второго к третьему и т.д. осуществляется по одному и тому же алгоритму.

Рассмотрим наиболее известные алгоритмы дискретных событий, или алгоритмы с переменным шагом по времени.

Любой такой алгоритм разбивается на несколько основных этапов:

1) расчет времени пребывания Δt_k системы в текущем состоянии X_k , или времени задержки (ожидания); тогда момент перехода в следующее состояние находится по формуле:

$$t_{k+1} = t_k + \Delta t_k;$$

2) выбор элементарного события, переводящего систему в другое состояние X_{k+1} ;

3) обновление матрицы состояния и матрицы скоростей.

Алгоритм 1. Метод отказа

Этот алгоритм основывается на механизме отбора и реализации элементарного события, которое выбирается случайно. Все скорости элементарных событий, выводящие систему из текущего состояния, нумеруются и привязываются к конкретному месту на решетке, где они могут происходить. Выбирается максимальная скорость: $\hat{v} \geq v_j, j = 1, \dots, N_v$ (рис. 4.4).

Алгоритм состоит из следующих шагов:

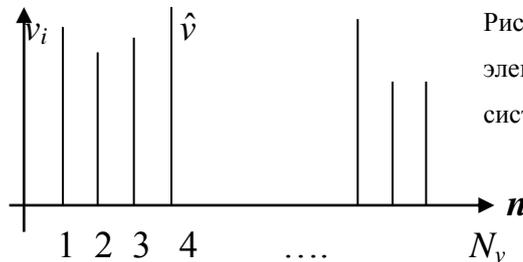


Рис. 4.4. Диаграмма скоростей элементарных событий, выводящих систему из текущего состояния

1. Задание начального состояния системы

2. Определение момента выхода системы из текущего состояния.

Генерируется значение случайной величины η , равномерно распределенной на интервале $(0,1]$:

$$\eta \in (0,1].$$

Время пребывания системы в текущем состоянии X рассчитывается по формуле:

$$\Delta t = -\ln(\eta)/V, \quad (4.14)$$

где V – это интенсивность выхода из состояния X , равная сумме всех скоростей элементарных событий (4.13).

3. Выбор события

а) Выбирается случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, N_v)$:

$$\xi \in [0, N_v).$$

б) В качестве возможного элементарного события, осуществляющего выход из данного состояния, рассматривается событие под номером k :

$$k = \text{Int}(\xi) + 1.$$

в) Это событие осуществляется, если случайное число ξ выпало достаточно близко к его номеру в списке, так что выполняется условие:

$$k - \xi < \frac{v_k}{\hat{v}}. \quad (4.15)$$

Если же неравенство (4.15) не выполняется, то процедура выбора события повторяется, начиная с пункта а), пока не будет успешной.

4. Изменение состояния фрагмента. Если случайно выбранное событие оказалось подходящим, и условие (4.15) выполнилось, то производится реализация этого события и переход к новому состоянию, локально изменяется матрица состояний и обновляется список скоростей, которые могут выводить систему из нового состояния. Далее происходит переход к пункту 2 алгоритма.

Достоинством алгоритма 1 является простота. Трудозатратность этого метода определяется отношением общего числа попыток выбрать событие к числу успешных попыток. Обратная к этому величина ε определяет эффективность метода. Эффективность метода можно оценить по формуле

$$\varepsilon = \frac{\bar{V}}{\hat{V}}, \quad \hat{V} = \hat{v} \cdot N_v, \quad \bar{V} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K V_k. \quad (4.16)$$

Она равна отношению средней суммы \bar{V} всех скоростей элементарных событий, осуществляющих выходы из текущих состояний, к верхней границе этой суммы \hat{V} .

Эффективность метода 1 невелика для систем, в которых скорости элементарных событий сильно различаются (на порядки), и заметно преобладает число элементарных реакций с небольшой скоростью. Тогда алгоритм 1 делает много безуспешных попыток, когда выбранное событие отвергается. Поэтому этот алгоритм называют *методом отказа*.

Алгоритм 2. Метод частичных сумм №1

Во многих химических системах скорости элементарных актов сильно различаются, поэтому алгоритм 1 является не эффективным, и не используется. Применяются другие алгоритмы. Основная идея этих алгоритмов заключается в том, что упорядочивается список всевозможных скоростей элементарных процессов, они разбиваются на группы, и случайно выбирается сначала группа, а потом конкретное событие. Пункт 1 и пункт 2 являются такими же, как и в алгоритме 1, а пункт 3 существенно отличается, он состоит из следующих шагов.

3. Выбор события

а) Рассчитываются частичные суммы скоростей $V_m = \sum_{j=1}^m v_j$, $m = 1, \dots, N_e$ и

упорядочиваются в списке, тогда общая сумма: $V = V_{N_e}$.

б) Выбирается случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, V)$: $\xi \in [0, V)$.

в) Последовательно перебирается список частичных сумм до тех пор, пока случайное число не попадет в интервал: $V_{m-1} \leq \xi < V_m$.

г) Выбирается и осуществляется m -е элементарное событие.

4. Изменение состояния фрагмента. Обновление матрицы состояния, матрицы скоростей и переход к пункту 2.

С точки зрения алгоритма 1 эффективность второго алгоритма равна $\varepsilon = 1$, так как в этом алгоритме каждая попытка выбрать элементарное событие является успешной. Однако, этот метод довольно трудоемкий, поскольку просмотр списка частичных сумм и сравнение их со случайным числом требует проведения большого числа операций с плавающей запятой, порядка $O(m)$, или $O(N_e)$, как оценка сверху.

Затраты можно существенно уменьшить, если упорядочить список скоростей, разбив их на M групп, и подсчитав сумму скоростей в этих группах: V_1, V_2, \dots, V_M .

Алгоритм 3. Динамический метод Монте-Карло (Метод частичных сумм № 2)

В разных ячейках решетки могут происходить одни и те же элементарные события (адсорбция, десорбция, реакция, миграция и т.п.) с одной и той же скоростью. Объединим в группы одинаковые элементарные события, как это схематически показано на рис. 4.5, а. Число групп M обычно на много меньше, чем общее число скоростей N_e в списке ($M \ll N_e$).

3. Выбор процесса. а) Вычисляются суммы скоростей в каждой группе:

$V_l = m_l \cdot v_l$, где m_l – число элементарных событий в группе, осуществляющих l -й элементарный процесс; далее находятся частичные суммы $\tilde{V}_m = \sum_{l=1}^m V_l$, $m = 1, \dots, M$ и упорядочиваются в списке. Тогда общая сумма равна: $V = \tilde{V}_M = \sum_{l=1}^M V_l$.

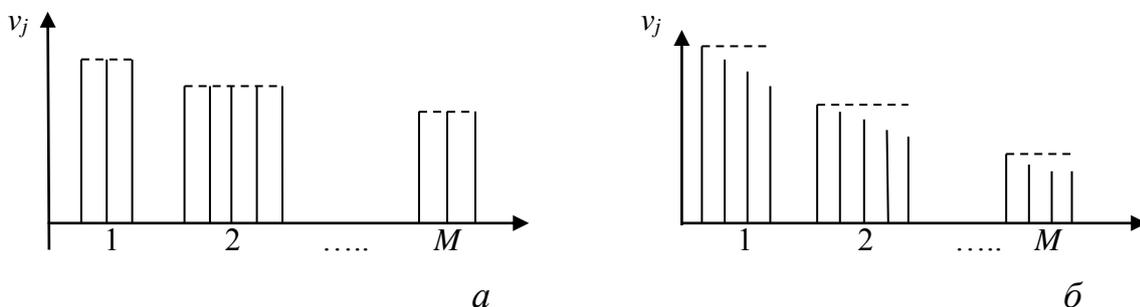


Рис. 4.5. Схематические диаграммы реорганизованного списка скоростей элементарных событий:

а – группы упорядочены по значению скоростей; б – группы сформированы по категориям

б) Выбирается случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, V)$: $\xi \in [0, V)$.

в) Последовательно перебирается список частичных сумм до тех пор, пока случайное число не попадет в интервал: $\tilde{V}_{m-1} \leq \xi < \tilde{V}_m$.

г) Выбирается m -я группа, состоящая из m_l одинаковых элементарных событий.

4. Выбор события. а) Выбирается случайное число η , равномерно распределенное на интервале $[0, m_l)$: $\eta \in [0, m_l)$.

б) В качестве элементарного события, осуществляющего выход из данного состояния, выбирается событие под номером k : $k = \text{Int}(\eta) + 1$.

5. Изменение состояния фрагмента. Производится обновление матриц состояния и скоростей, осуществляется переход к пункту 2.

На решетках большого размера этот алгоритм позволяет быстрее локализовать элементарное событие, осуществляющее выход из текущего состояния, чем предыдущий алгоритм. Число действий, затрачиваемое на определения элементарного процесса, здесь намного меньше, чем в алгоритме 2, и составляет $O(M)$. И число операций, необходимых для выбора элементарного события в группе, также имеет порядок $O(M)$, поскольку случайно выбирается одно из равновероятных событий.

Алгоритм 4. Метод отказа с частичными суммами (Метод частичных сумм № 3)

Динамический метод Монте-Карло (алгоритм 3) не применим, если все элементарные события имеют разные скорости. Однако его можно обобщить и на этот случай. Для этого надо упорядочить элементарные процессы по убыванию и разбить их на несколько групп по категориям, как это схематически показано на рис. 4.5, б. В каждую группу попадает c_l элементарных событий со скоростями, принадлежащими некоторому интервалу: $V_l = \{v \mid \hat{v}_{l-1} \leq v < \hat{v}_l\}$, где \hat{v}_{l-1} , \hat{v}_l – границы интервалов. Модифицированный алгоритм 3 состоит из следующих шагов:

3. Выбор групп:

а) Рассчитываются верхние границы частичных сумм скоростей $\hat{V}_l = \sum_{j=1}^l \hat{v}_j \cdot c_j$, $l = 1, \dots, M$ и упорядочиваются в списке.

б) Выбирается случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, \hat{V}_M)$: $\xi \in [0, \hat{V}_M)$.

в) Последовательно перебирается список частичных сумм до тех пор, пока случайное число не попадет на интервал: $\hat{V}_{l-1} \leq \xi < \hat{V}_l$.

г) Выбирается l -я группа и m -е элементарное событие в группе, где m определяется из равенства:

$$m = \text{Int}\left(\frac{\hat{V}_l - \xi}{\hat{v}_l}\right) + 1.$$

д) Это событие осуществляется, если выполняется неравенство:

$$\left(\frac{\hat{V}_l - \xi}{\hat{v}_l}\right) \leq \frac{v_{m,l}}{\hat{v}_l},$$

иначе происходит возврат к пункту б) алгоритма.

4. Изменение состояния фрагмента. Обновление матрицы состояния, матрицы скоростей. При этом, надо обновить список тех групп, которых коснулись изменения: увеличить или уменьшить мультипликатор c_l на единицу и упорядочить скорости по убыванию.

Алгоритм 5. Кинетический метод Монте-Карло

Этот метод часто используется для моделирования роста кристаллов, пленок, фуллеренов и других структур. Время выхода системы из текущего состояния здесь рассчитывается по-другому, отличному от всех описанных здесь алгоритмов, но тоже соответствует течению реального физического времени. Алгоритм состоит из следующих шагов:

1. Задание начального состояния системы.

2. Определение момента и места (элементарной ячейки) выхода системы из текущего состояния.

а) В каждой j -й элементарной ячейке $j = 1, \dots, N$ рассчитывается сумма V_j скоростей элементарных событий, которые могут произойти и изменить состояние данной ячейки, а значит и всей системы.

б) Для каждой j -й элементарной ячейки рассчитывается время пребывания ее в текущем состоянии и момент выхода из данного состояния благодаря пуассоновскому потоку элементарных событий, связанных с данной ячейкой. Для этого генерируется значение случайной величины η_j , равномерно распределенной на интервале $(0, 1]$. Время пребывания ячейки в текущем состоянии рассчитывается по формуле:

$$\Delta t_j = -\ln(\eta_j)/V_j, \quad j = 1, \dots, N. \quad (4.17)$$

в) Производится сравнение времен пребывания (4.17) ячеек в текущих состояниях и выбирается ячейка j^* , имеющая минимальное время задержки $\Delta t_{j^*} \leq \Delta t_j$.

3. Выбор события:

а) Генерируется случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, V_{j^*})$: $\xi \in [0, V_{j^*})$.

б) Выбирается элементарное событие, осуществляющее выход ячейки j^* и всей системы из текущего состояния.

4. Изменение состояния фрагмента. Производится обновление состояний ячейки j^* и соседних ячеек, которых затронул элементарный процесс. Только в этих ячейках заново считаются скорости возможных элементарных процессов и находятся их суммы. Далее осуществляется переход к пункту 2, б.

В этом методе приходится N раз генерировать случайное число и N раз вычислять времена выхода. Кроме того, чтобы найти ячейку и выбрать элементарное событие, надо сделать $O(N)$ действий. Но зато пункт 4 требует очень мало действий, в то время как в других алгоритмах пересчет скоростей и обновление матриц состояния и скоростей занимает много операций. Кроме того этот метод легко распараллеливается.

Во многих задачах алгоритм 5 работает на порядок быстрее, чем динамический метод Монте-Карло № 3.

Алгоритм 6. Многоуровневый метод частичных сумм (№4)

Для возможности быстро рассчитать эволюцию реакционной системы на большом фрагменте решетки, содержащей $\sim N^{6\div 7}$ узлов и примерно столько же элементарных событий, нужны методы, позволяющие выбрать событие за существенно меньшее число операций, не зависящее от размеров решетки. Такие методы существуют, они основаны на структурном упорядочивании списка скоростей элементарных событий в виде дерева. Они позволяют быстро локализовать элементарное событие, но требуют больше памяти для хранения частичных сумм.

Рассмотрим сначала двухуровневый метод ($K = 2$), в котором решетка имеет $N = q^2$ узлов, то есть N равно квадрату целого числа, скажем $N = 1000 \times 1000$ или $N = 500 \times 500$ и т.п. Разделим фрагмент на q частей, и каждую часть в свою очередь разделим на q ветвей. Тогда каждая ветвь первого уровня содержит q узлов и примерно столько же элементарных событий: $l_q = O(q)$. А на втором уровне каждая ветвь представлена одной ячейкой. Упорядочим список элементарных событий в каждой ветви и подсчитаем суммы скоростей:

1) на нижнем уровне: $V_{i,m} = \sum_{j=1}^m v_j$, $m = 1, \dots, N_{e,i}$, $i = 1, \dots, q$ – частичные суммы,

состоящие из сумм скоростей элементарных процессов каждой ветви.

2) на верхнем уровне: $\hat{V}_k = \sum_{l=1}^k V_l$, $k = 1, \dots, q$ – частичные суммы, состоящие из

сумм скоростей ветвей, тогда общая сумма $V = \hat{V}_q$.

Таким образом, структура скоростей элементарных процессов является двухуровневым деревом, имеющим $q = \sqrt{N}$ главных ветвей, принадлежащих первому уровню.

Алгоритм состоит из следующих шагов. Первый шаг – задание начального распределения, и второй шаг – определение времени выхода из текущего состояния, рассчитываются как в алгоритме 1, 2, 3 и др.

3. Выбор элементарного события распадается на два этапа: сначала выбирается ветвь, или часть фрагмента решетки, в которой произойдет элементарное событие, а затем находится само событие:

а) Выбирается случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, V)$: $\xi \in [0, V)$.

б) Последовательно перебирается список частичных сумм первого уровня до тех пор, пока случайное число не попадет на интервал:

$$\hat{V}_{l-1} \leq \xi < \hat{V}_l, \quad l = 1, \dots, q.$$

в) Выбирается l -я ветвь на первом уровне.

г) Генерируется случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, V_l)$: $\xi \in [0, V_l)$.

д) Перебирается список частичных сумм скоростей, относящихся к l -й ветви, до тех пор, пока случайное число не попадет на интервал:

$$V_{i-1,l} \leq \xi < V_{i,l}.$$

е) Выбирается и осуществляется i -е элементарное событие, принадлежащее l -й ветви.

4. Изменение состояния фрагмента. Далее происходит обновление матрицы состояния, матрицы скоростей и переход к 2-му шагу. При этом обновляется список скоростей, принадлежащих только тем ветвям, которых коснулись изменения. Если событие произошло не на границе, то оно затрагивает только одну ветвь, и структурированный список скоростей, принадлежащих другим ветвям, остается без изменения. Количество операций с плавающей запятой в этом методе имеет порядок $O(\sqrt{N})$.

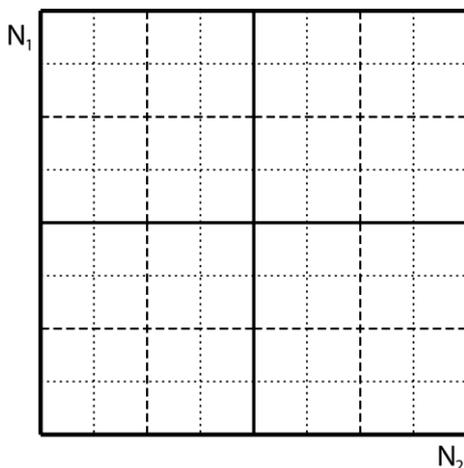


Рис. 4.6. Схематическое изображение 3-х уровневой схемы, $q=4$; $N = N_1 \times N_2 = 4^3 = 64$

Этот метод легко обобщается на K -уровневый метод. Пусть общее число ячеек на решетке $N = q^K$. Разделим фрагмент на q частей, каждую часть также разделим на q частей, полученные части опять разделим на q частей. Процесс деления будем продолжать до тех пор пока не получим K -уровневое дерево. Схема процесса изображена на рис. 4.6.

В этом методе K раз генерируется случайное число. С помощью метода частичных сумм (алгоритма 2) на каждом уровне находится ветвь, которой принадлежит случайное событие. Спускаясь все ниже и ниже по уровням, доходим до последнего деления. На самом нижнем уровне выбираем событие.

Исследования показали, что поскольку приходится обновлять немного списков сумм событий, порядка $O(K \cdot q)$, то этот метод является очень эффективным, и может на два порядка превосходить динамический метод МК по быстрдействию. В некоторых задачах наилучшие результаты показали многоуровневые методы с $K = 5, 6$.

Алгоритм 7. Метод бинарного дерева (метод частичных сумм № 5)

Еще более быстрым считается метод, в котором список элементарных событий структурируется в виде бинарного дерева. Пусть общее число ячеек на решетке (или элементарных процессов) представимо в виде $N = 2^K$, тогда $K = \log_2 N$. Разделим решетку пополам, каждую половинку опять разделим пополам, и т.п. Каждую полученную ветвь на k -й итерации будем делить пополам до тех пор, пока не спустимся до нижнего уровня. На самом нижнем K -м уровне мы имеем веточки, состоящие из двух элементарных ячеек (или событий). Построенное таким образом дерево имеет фрактальную структуру. (рис. 4.7).

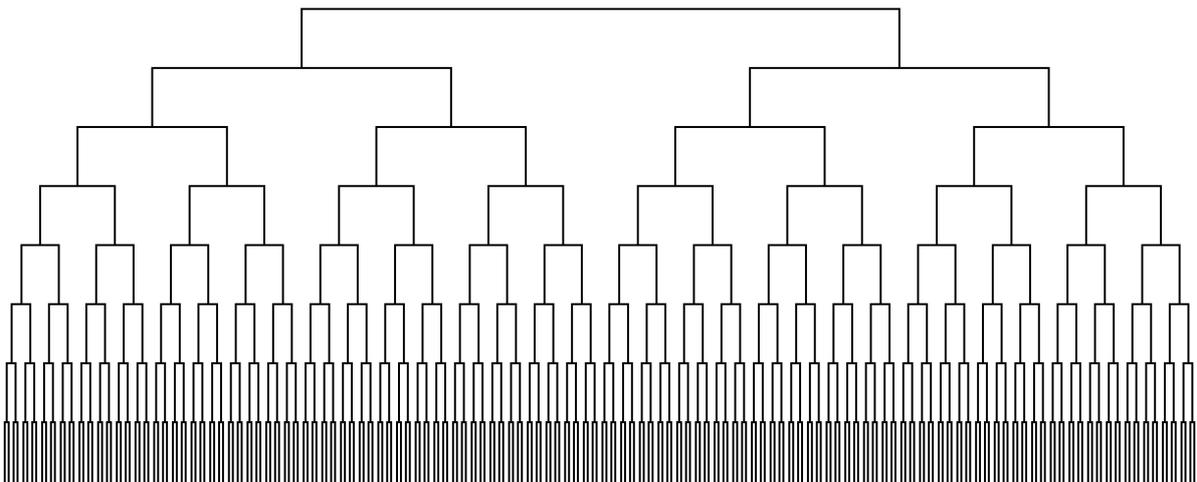


Рис. 4.7. Схематическое изображение фрактальной структуры бинарного дерева

Для того чтобы выбрать элементарное событие, осуществляющее выход из текущего состояния, в этом методе производят случайный спуск по уровням дерева. На каждом этапе спуска генерируется случайное число ξ , равномерно

распределенное на интервале $[0, V_l^k)$, где $V_l^k = V_{l,1}^k + V_{l,2}^k$ – это сумма скоростей в первой и во второй половине l -й ячейки, принадлежащей k -му уровню, $k = 1, \dots, K$, $l = 2k$. Если $0 \leq \xi < V_{l,1}^k$, то выбирается первая половинка ячейки, иначе – вторая.

Число операций, производимых в этом алгоритме, имеет порядок $O(\log_2 N)$. Дополнительное пространство, требуемое для хранения структурированного списка скоростей, занимает $O(N)$ ячеек памяти.

Точность и достоверность стохастического моделирования

Получение отдельных реализаций основного кинетического уравнения (4.11) с помощью стохастических алгоритмов требует значительных затрат вычислительных ресурсов. В связи с этим перед исследователем встает задача поиска оптимального соотношения между объемом статистического материала, необходимого для обеспечения достаточной точности и достоверности результатов моделирования, и необходимостью эффективного использования ресурсов ЭВМ.

В процессе вычислительного эксперимента приходится решать следующие проблемы: 1) проводить статистическую проверку используемых генераторов случайных чисел; 2) изучать влияние начальных и граничных условий на результаты стохастического моделирования; 3) исследовать зависимость точности и достоверности результатов моделирования от размеров решетки и числа реализаций ОКУ.

Эффективность стохастического моделирования и достоверность получаемых результатов существенно зависят от качества исходных последовательностей псевдослучайных чисел. Хотя в настоящее время практически во всех языках программирования и пакетах прикладных программ встроены хорошие генераторы случайных чисел, тем не менее рекомендуется перед началом моделирования проводить статистические тесты.

Выбор начальных условий в вычислительном эксперименте, как правило, определяется схемой соответствующего натурального эксперимента, или исходит из постановки решаемой задачи.

Характерной особенностью непрерывно-стохастической модели является конечность размеров системы S . Как правило, объем моделируемой реакционной системы составляет не более 10^{6-7} центров адсорбции, тогда как практический интерес представляют свойства каталитических систем, существенно больших размеров. Экстраполяция на термодинамический предел $N \rightarrow \infty$ осуществляется в работе с использованием периодических граничных условий. Для анализа эффектов конечности размеров и влияния граничных условий на результаты моделирования выполняется серия расчетов для разных фрагментов большого размера. Итогом исследования может стать вывод о том, насколько большей должна быть система S , чтобы одна реализация ОКУ (4.11), описывающего ее эволюцию, характеризовала бы поведение каталитической системы макроскопического размера.

Жесткие ограничения на ресурсы ЭВМ могут не позволить завершить изучение влияния конечных размеров системы и граничных условий. В этом случае характеристики моделируемой системы оцениваются, исходя из нескольких реализаций ОКУ.

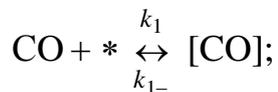
4.4. Колебательные и волновые режимы в стохастической модели реакции окисления СО на платиновых катализаторах

Математическое моделирование нелинейной динамики реакции окисления СО проводилось выше. Была построена и изучена система двух согласованных детерминистических моделей в приближении среднего поля. В рамках этих моделей были найдены и исследованы кинетические автоколебания и волны в бистабильной и возбудимой средах. Здесь будет рассмотрена микроскопическая стохастическая модель этой реакции и изучены механизмы возникновения колебаний и диссипативных структур на микроуровне.

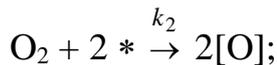
4.4.1. Система математических моделей

Кинетическая схема. Рассматриваемая реакция окисления СО на металлах платиновой группы сопровождается окислением и восстановлением поверхности катализатора. Кинетическая схема реакции включает следующие стадии:

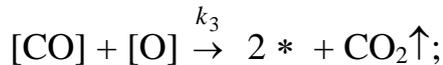
1) адсорбция из газовой фазы на поверхность катализатора и десорбция молекулы СО:



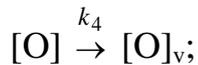
2) адсорбция из газовой фазы молекулы кислорода O_2 :



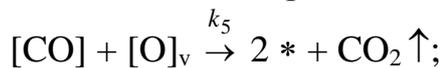
3) реакция между соседними адсорбированными частицами $[\text{CO}]$ и $[\text{O}]$:



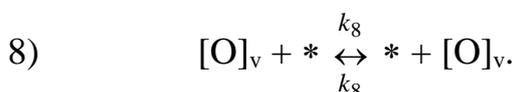
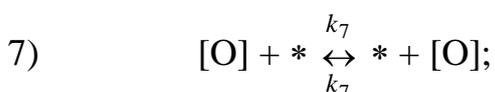
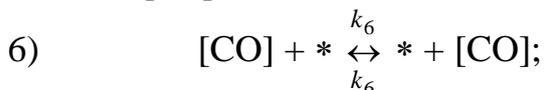
4) окисление каталитической поверхности:



5) восстановление поверхности:



миграция адсорбированных частиц:



Здесь CO , O_2 – молекулы в газовой фазе; * – свободный адсорбционный центр на поверхности; $[\text{CO}]$ и $[\text{O}]$ – частицы, адсорбированные на поверхности катализатора; $[\text{O}]_v$ – атом кислорода в приповерхностном слое (поверхностный оксид); k_1, k_1, \dots, k_8 – константы скоростей элементарных стадий [1/с].

Основное кинетическое уравнение. В основе математического описания химической реакции, протекающей на гранях монокристаллов благородных металлов, лежит модель многокомпонентного двумерного решеточного газа и предположение о марковском характере течения эволюции.

Рассмотрим в качестве математической модели поверхности катализатора и адсорбционного слоя регулярную двумерную решетку энергетически эквивалентных адсорбционных центров с квадратной элементарной ячейкой. Схематическое изображение модели решеточного газа для исследуемой реакции приведено на рис. 4.8. Рассмотрим конечный фрагмент решетки, содержащий $N \times N$ узлов, с периодическими граничными условиями. Микросостояние системы S в момент t определяется совокупностью состояний всех принадлежащих ей узлов. Состояние i -го узла в момент времени t характеризуется вектором заполнения $s_{iq}(t)$. Для рассматриваемой реакции каждый узел может находиться в одном из 4-х состояний ($q=4$): $s_{iq} \in \{*, [\text{CO}], [\text{O}], [\text{O}]_v\}$, а общее состояние системы описывается матрицей: $\vec{S} = (s_{iq}), i = 1, \dots, N^2$.

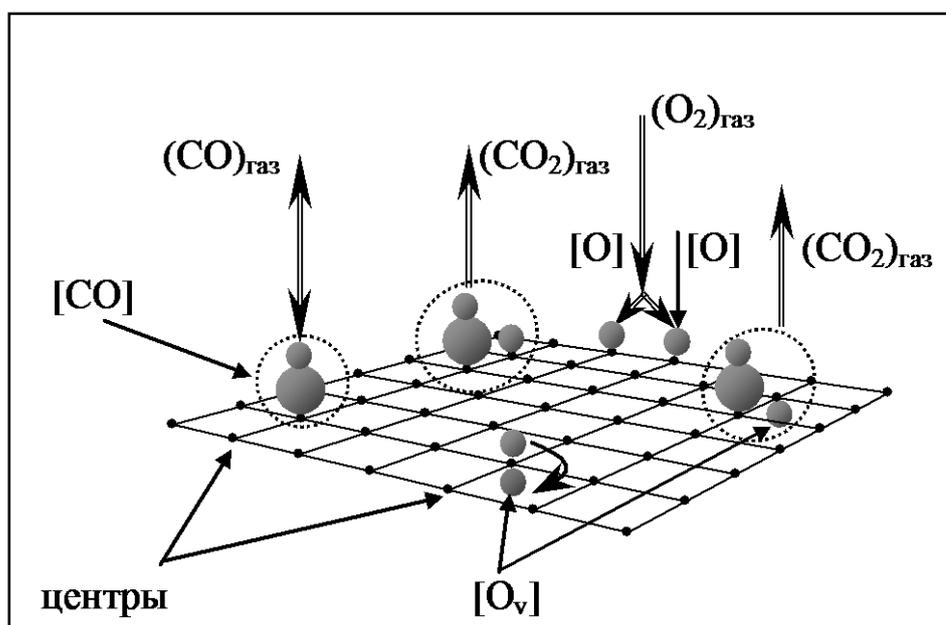


Рис. 4.8. Схематическое изображение элементарных стадий реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ в модели решеточного газа

Эволюция вероятностей состояний фрагмента решетки в марковском приближении описывается основным кинетическим уравнением (4.11), (4.12). Интенсивность перехода определяется скоростями возможных поверхностных процессов, переводящих фрагмент из одного состояния в другое, и зависит от

текущего состояния фрагмента решетки. В рассматриваемой реакции имеют место одно- и двухузельные процессы. Их скорости вычисляются в соответствии с теорией переходного состояния по формулам (4.6) или (4.7).

Имитационная математическая модель. Уравнение (4.11) представляет собой систему большой размерности, поэтому воспользуемся методом Монте-Карло для построения отдельных траекторий реакционной системы в пространстве состояний. Применим динамический алгоритм Монте-Карло с переменным шагом по времени – алгоритм 3. Он состоит из следующих этапов.

1) Задание начального состояния фрагмента. Начальное состояние системы $\vec{S}(t_0)$ при $t=0$ получим, используя случайное разбрасывание частиц $[CO]$, $[O]$, $[O]_v$ по узлам фрагмента в соответствии с заданным начальным распределением концентраций.

2) Вычисление скоростей элементарных стадий. Выбор процесса. Пусть в текущий момент времени $t=t_1$ фрагмент находится в состоянии $\vec{S}(t_1)$. По формулам (4.6) и (4.7) вычислим скорости всех возможных поверхностных процессов, переводящих систему в другие состояния \vec{S}' , и найдем суммарную скорость V изменения текущего состояния:

$$V = \sum_l V_m(\vec{S} \rightarrow \vec{S}'), \quad m = 1, 2, \dots, 9. \quad (4.18)$$

где V_m – это суммарная скорость выхода системы из состояния $\vec{S}(t_1)$ за счет m -го элементарного процесса, определяемого кинетической схемой, и рассчитанная по всем узлам фрагмента.

Выберем случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $[0, V)$: $\xi \in [0, V)$ (рис. 4.9). Последовательно перебирается список частичных сумм до тех пор, пока случайное число не попадет в интервал: $\tilde{V}_{m-1} \leq \xi < \tilde{V}_m$. Выбирается m -я элементарная реакция, состоящая из m_l одинаковых элементарных событий.

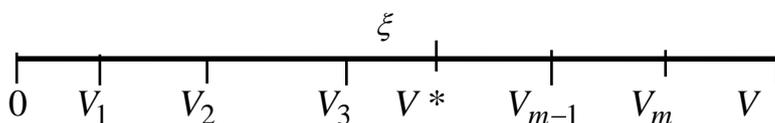


Рис. 4.9. Схема распределения скоростей элементарных стадий, выводящих систему из текущего состояния

Вероятность изменения текущего состояния фрагмента за счет m -го элементарного процесса пропорциональна относительной скорости этого процесса: $p_m = V_m / V$.

3) Определение времени выхода системы из текущего состояния. Генерируется значение случайной величины η , равномерно распределенной на интервале $(0, 1]$: $\eta \in (0, 1]$.

Время пребывания системы в текущем состоянии $\vec{S}(t_1)$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta t = -\ln(\eta)/V, \quad (4.19)$$

где V – это интенсивность выхода из состояния $\vec{S}(t_1)$, равная сумме всех скоростей элементарных событий (4.18).

4) Выбор события и изменение состояния фрагмента. Выбирается случайное число η , равномерно распределенное на интервале $[0, m_1)$: $\eta \in [0, m_1)$. В качестве элементарного события, осуществляющего выход из данного состояния, выбирается событие под номером k : $k = \text{Int}(\eta) + 1$.

Далее изменяется состояние фрагмента решетки за счет выбранного элементарного акта и осуществляется переход к этапу 2).

Точечная модель. Приближение среднего поля. Точечная модель выводится из ОКУ (4.11) в приближении идеального адсорбционного слоя, которое в общем случае называется приближением среднего поля. Приближение идеального адсорбционного слоя опирается на две гипотезы: а) решетка является бесконечно большой, б) адсорбционный слой – пространственно-однородный.

Точечная модель исследуемой реакции описывает изменение средних концентраций $y_{CO}(t)$, $y_O(t)$, $y_{O_v}(t)$ адсорбированных частиц $[CO]$, $[O]$, $[O]_v$ соответственно и представляет собой систему трех ОДУ (2.101).

Эта система рассматривалась нами ранее в гл. 2.4.4. Было показано, что в зависимости от значений параметров, эта модель имеет области единственности и множественности стационарных решений, область автоколебаний.

Точечная модель выводится из стохастической модели в пределе при стремлении скоростей миграции k_6, k_7, k_8 в бесконечность и размера решетки $N \rightarrow \infty$. Высокие скорости миграции обеспечивают хорошее перемешивание адсорбционного слоя, при котором он становится пространственно-однородным. Таким образом, точечная модель имеет строгую микроскопическую интерпретацию, и ее решения могут быть с любой точностью приближены решениями стохастической модели при условии, что состояние адсорбционного слоя близко к идеальному.

Распределенная модель. Приближение среднего поля. Для изучения различного вида пространственно-временных структур в точечную модель был добавлен диффузионный член, описывающий диффузию адсорбированных частиц по поверхности катализатора.

Распределенная математическая модель рассматриваемой реакции, представляет собой систему трех квазилинейных параболических уравнений типа реакция-диффузия. Она описывает изменение поверхностных концентраций веществ CO , O и O^* и имеет вид:

$$\frac{dy_i}{dt} = D_i \Delta y_i + f_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.20)$$

где f_i – правые части точечной системы ОДУ (2.101); Δy_i – оператор Лапласа, описывающий поверхностную диффузию, D_1, D_2, D_3 – коэффициенты поверхностной диффузии адсорбированных частиц CO, O, и O*, равные скоростям миграции k_6, k_7, k_8 соответственно.

Решения системы (4.20) рассматриваются либо на отрезке, либо на бесконечной прямой, либо в прямоугольнике в двумерном случае. Система уравнений (4.20) дополняется граничными условиями и начальным распределением концентраций адсорбированных веществ. На концах отрезка задаются или периодические условия, или условия непротекания Неймана.

Полученная смешанная задача представляет собой математическую модель мезоуровня и описывает формирование, эволюцию и взаимодействие различных пространственно-временных структур, возникающих на поверхности катализатора в ходе реакции.

Иерархическая система математических моделей с переходом от микро- к макроуровню дает возможность описать физико-химические процессы, происходящие на каждом пространственно-временном масштабе. Математические модели разного уровня взаимосвязаны между собой, и наиболее глубокого понимания и объяснения поведения реакционной системы можно достичь, только исследуя их параллельно. Микроскопическая модель объясняет природу тех нелинейностей, которые отвечают за явления самоорганизации, и описывает детальный механизм их реализации с учетом флуктуаций. Точечная макроскопическая модель описывает поведение средних характеристик, и, кроме того, она определяет возможное поведение распределенной модели. Так, уединенные бегущие волны, как мы видели, возникают только в возбудимой среде, которая задается особой пространственной конфигурацией изоклин точечной системы, а волны переключения существуют в области бистабильности системы ОДУ. Кроме того, точечная модель хорошо описывает форму уединенных волн в фазовом пространстве системы и определяет направление переключения.

Рассмотрим теперь методику поиска различных типов колебательных режимов и пространственно-временных структур в имитационной модели. Эта методика опирается на согласованную иерархическую систему математических моделей, знание динамического поведения детерминистических систем при разных значениях параметров и прогнозирование поведения химической реакции при наличии разного рода флуктуаций. Понятно, что если диффузия адсорбированных частиц по поверхности катализатора велика, и адсорбционный слой является хорошо перемешанным, то поведение имитационной модели близко к поведению макроскопической модели. Интерес представляет изучение влияния различного рода флуктуаций на динамику реакционной системы.

Рассмотрим решетки малого размера, которые дают высокий уровень

флуктуаций в системе, и проведем классификацию колебательных режимов, которые можно наблюдать в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$. Методика позволила выделить и изучить: 1) кинетические колебания, 2) наведенные флуктуациями колебания и 3) наведенные флуктуациями случайные переходы от одного стационарного состояния точечной модели к другому.

4.4.2. Кинетические колебания

Бифуркационный анализ точечной макроскопической модели реакции (2.101) был проведен в гл. 2.4.4. Было показано, что она имеет кинетические автоколебания. Возьмем набор параметров из области существования автоколебаний в системе ОДУ: $k_1 = 3 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$, $k_{-1} = 3 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 2,5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 2,5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, $k_4 = 0,11 \text{ c}^{-1}$, $k_5 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

На большом фрагменте и при высокой скорости миграции всех частиц по поверхности в микроскопической модели, реализуемой методом Монте-Карло, возникают макроскопические колебания, близкие к кинетическим колебаниям системы ОДУ. Быстрая диффузия обеспечивает хорошее перемешивание адсорбционного слоя и сильную связь между всеми ячейками фрагмента, так что происходит синхронизация процессов во всех частях фрагмента, и формируется единая колебательная структура.

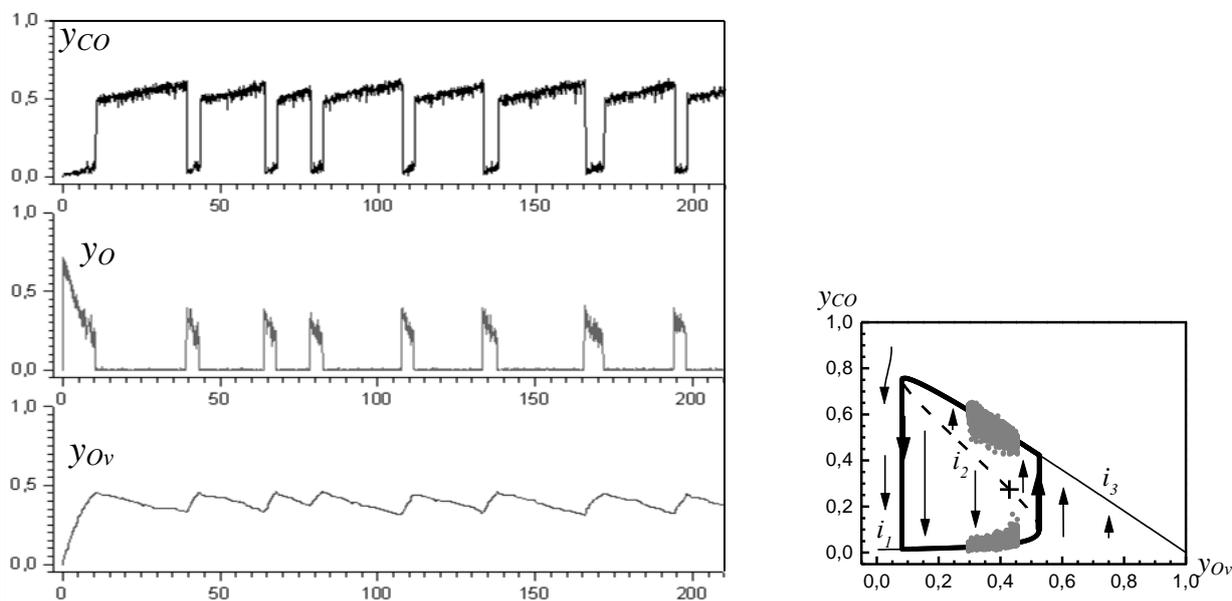


Рис. 4.10. Кинетические колебания в стохастической модели на решетке 20×20 (слева), и фазовая плоскость точечной модели в области колебаний (справа)

Рассмотрим теперь решетку малого размера 20×20 , скорость миграции по-прежнему будет высокой: $k_6 = k_7 = k_8 = 10^5 \text{ c}^{-1}$. Понятно, что большая диффузия на малом фрагменте обеспечивает отличное перемешивание и синхронизацию элементарных процессов. Пространственные флуктуации частиц решеточного газа отсутствуют, однако из-за малого размера фрагмента

сильны флуктуации общей численности адсорбированных частиц. Результаты моделирования методом Монте-Карло динамики реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ в этом случае изображены на рис. 4.10 (слева). Мы видим, что траектории реакционной системы представляют собой колебания с почти постоянной амплитудой и переменным периодом, флуктуации числа частиц на малом фрагменте больше всего отражаются во флуктуациях периода колебаний. Для сравнения этих колебаний с кинетическими колебаниями макроскопической модели рассмотрим фазовую плоскость системы. На рис. 4.10 (справа) изображены проекции на плоскость $(y_{\text{CO}}, y_{\text{O}_2})$ предельного цикла (жирная линия), S -образной изоклины и стационарной точки (отмечена крестиком). Это типичные релаксационные автоколебания, период которых определяется временем движения изображающей точки системы вдоль притягивающих ветвей изоклины i_1 и i_3 . Переход от одной притягивающей ветви изоклин к другой происходит почти мгновенно. Серыми точками отмечены траектории реакционной системы в процессе колебаний в стохастической модели. Мы видим, что они располагаются вблизи притягивающих ветвей изоклин i_1 и i_3 точечной модели, однако цикл в стохастической модели существенно 'уже и период меньше. Эта особенность решеточной модели малого размера связана с влиянием внутренних флуктуаций, перебрасывающих реакционную систему в область притяжения то одной, то другой ветви изоклины. Увеличение скорости миграции адсорбированных частиц снижает уровень флуктуаций в системе, размер цикла и период колебаний увеличиваются. Наоборот, по мере уменьшения подвижности в системе наблюдается переход от кинетических колебаний к случайным флуктуациям, и затем к отравлению катализатора кислородом в оксидной форме

Таким образом, внутренние флуктуации и пространственные корреляции могут препятствовать реализации кинетических колебаний в имитационной модели реакции. Ниже будет показано, что флуктуации могут не только гасить колебания в микроскопической стохастической модели, но и, напротив, возбуждать их.

4.4.3. Наведенные флуктуациями колебания в возбудимой среде

Микроскопическая стохастическая модель может демонстрировать колебания, которые не соответствуют автоколебаниям точечной модели реакции. Эти колебания наблюдаются в возбудимой среде, где система ОДУ имеет единственное устойчивое стационарное состояние, обладающее свойствами возбудимости. В системе типа реакция-диффузия в этом случае, как мы видели, можно возбудить уединенный бегущий импульс. В микроскопической модели возьмем параметры, соответствующие возбудимой среде: $k_1 = 1 \text{ c}^{-1}$, $k_{1-} = 0,2 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 0,5 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 10^5 \text{ c}^{-1}$, $k_4 = 0,03 \text{ c}^{-1}$, $k_5 = 0,02 \text{ c}^{-1}$ и рассмотрим решетки малого размера 20×20 . Скорость миграции адсорбированных частиц зададим довольно большой: $k_6 = k_7 = k_8 = 10^4 \text{ c}^{-1}$.

Фазовая плоскость (y_{O_v}, y_{CO}) точечной модели изображена на рис. 4.11 (справа). Система ОДУ в рассматриваемом случае колебаний не имеет. Единственное устойчивое стационарное состояние (точка p_1) находится вблизи точки поворота S-образной изоклины, что обеспечивает возбудимую динамику. Вблизи стационара p_1 проходят траектории, уводящие от него систему и приближающие ее к устойчивой ветви i_3 изоклины. Далее траектории идут вдоль i_3 вплоть до точки поворота этой ветви, где они также поворачивают и быстро приближаются ко второй устойчивой ветви i_1 S-образной изоклины, вдоль которой система вновь возвращается в устойчивое состояние p_1 .

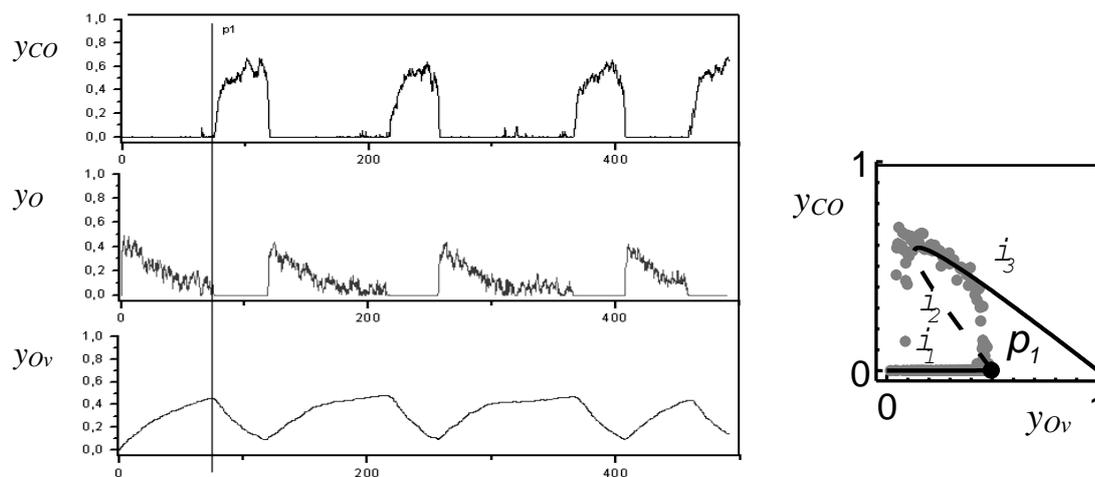


Рис. 4.11. Наведенные флуктуациями колебания в стохастической модели на решетке 20×20 (слева), и фазовая плоскость точечной модели в возбудимой среде (справа); стохастический предельный цикл отмечен серыми точками

Нетрудно предсказать поведение стохастической модели в таких условиях. Случайные флуктуации, приводящие к увеличению числа частиц $[CO]$ или $[O_v]$ будут периодически выбрасывать систему из области притяжения стационара p_1 , а кинетика будет стремиться возвратить систему обратно, поскольку p_1 – единственный глобально устойчивый аттрактор в системе. Действительно, расчеты показали, что большую часть времени траектории стохастической модели располагаются вблизи устойчивых ветвей i_1 и i_3 изоклины точечной модели, совершая случайные перескоки с одной ветви на другую. На рис. 4.11 траектории стохастической модели на фазовой плоскости отмечены серыми точками, они образуют *стохастический предельный цикл*. Как и в предыдущем случае, эти колебания описывают периодические процессы окисления и восстановления поверхности катализатора, заложенные в кинетике системы. При движении системы вдоль ветви i_1 концентрация y_{O_v} растет – происходит окисление поверхности, при движении вдоль i_3 происходит восстановление поверхности.

Вид колебаний, наведенных флуктуациями, показан на рис. 4.11 (слева). Мы видим, что по форме они совсем не похожи на кинетические колебания и больше напоминают возмущения, вызванные прохождением импульса.

Исследования показали, что на решетках малого размера в возбудимой среде наблюдаются стохастические колебания с заметно изменяющейся амплитудой и периодом. Увеличение размера фрагмента ведет к снижению уровня флуктуаций, форма колебаний стабилизируется, и время пребывания в состоянии p_1 растет.

Численные исследования показали также, что при уменьшении скорости миграции адсорбированных частиц период и амплитуда колебаний приобретают все более случайный характер, и при низкой скорости миграции колебания исчезают. Таким образом, для реализации колебаний данного типа требуется определенный уровень флуктуаций. При низком уровне флуктуаций колебания не возбуждаются, поскольку система не может выйти из области притяжения устойчивого стационара. При высоком уровне внутренних флуктуаций система не может проявить заложенную в кинетике возбудимую динамику и демонстрирует случайные осцилляции, которые могут быть охарактеризованы как шум.

4.4.4. Наведенные флуктуациями фазовые переходы

Стохастическая модель может демонстрировать еще один тип колебательной динамики, вызванной флуктуациями. Она наблюдается в решеточных системах малого размера в области множественности стационарных решений точечной модели.

Пусть система ОДУ содержит два притягивающих множества (два устойчивых стационара). В этом случае можно ожидать, что при наличии достаточных флуктуаций динамическое поведение реакционной системы будет представлять собой обратимые случайные переходы из окрестности одного притягивающего множества в окрестность другого.

Возьмем следующий набор параметров: $k_1=0,9 \text{ c}^{-1}$, $k_1=0,002 \text{ c}^{-1}$, $k_2=0,5 \text{ c}^{-1}$, $k_3=100 \text{ c}^{-1}$, $k_4=0,0003 \text{ c}^{-1}$, $k_5=0,0002 \text{ c}^{-1}$. В этом случае точечная модель рассматриваемой реакции имеет три стационарных состояния p_1 , p_2 и p_3 , из которых два (p_1 и p_3) устойчивы.

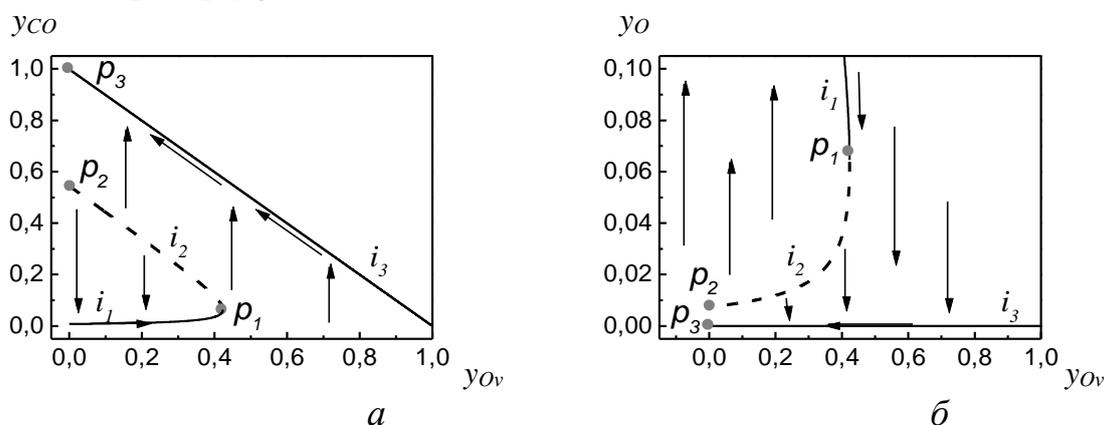


Рис. 4.12. Фазовый портрет точечной модели в области множественности:
 а – фазовая плоскость (y_{ov} , y_{co}); б – фазовая плоскость (y_{ov} , y_o)

Рассмотрим подробнее фазовый портрет точечной системы. Его проекции на две фазовые плоскости изображены на рис. 4.12. Изоклина первого

уравнения состоит из трех ветвей; ветви i_1 и i_2 образуют одну линию, а ветвь i_3 – другую. Ветви i_3 и i_1 устойчивы (изображены непрерывными линиями), к ним притягиваются траектории; ветвь i_2 неустойчива (пунктирная линия). Направления движения вдоль траекторий обозначены стрелками. Обратим внимание на то, что стационар p_1 расположен вблизи точки поворота изоклины, и имеет возбудимый характер. Незначительное увеличение y_{CO} или y_{Ov} выводит систему из области притяжения стационара p_1 и приводит в другое устойчивое состояние p_3 с бóльшим значением концентрации $[CO]$. Чтобы система из p_3 вернулась в состояние p_1 , нужно скачком увеличить концентрацию поверхностного кислорода $[O]$ и заметно снизить y_{CO} , «перешагнув» через неустойчивую ветвь i_2 . В этом случае траектории будут притягиваться к устойчивой ветви i_1 и далее идти вдоль этой изоклины вплоть до точки p_1 .

Рассмотрим теперь динамику имитационной модели на решетке малого размера 20×20 для этого набора параметров. Характерный вид спонтанных фазовых переходов изображен на рис. 4.13 (слева). Отметим, что наведенные флуктуациями фазовые переходы осуществляются только при очень низкой или равной нулю скорости миграции; основные расчеты проводились при $k_6 = k_7 = k_8 = 0 \text{ c}^{-1}$. Мы видим, что значительную часть времени реакционная система находится в состоянии, p_3 в котором почти все узлы решетки заняты молекулами $[CO]$ (концентрация CO близка к 1). В случайные моменты времени наблюдаются переходы в состояние близкое к стационару p_1 , где система задерживается недолго и возвращается в состояние p_3 .

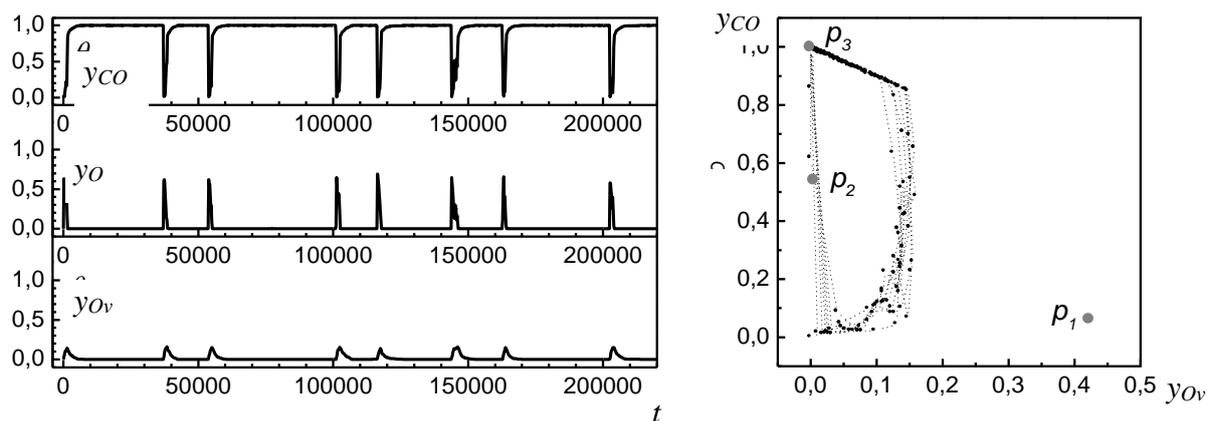


Рис. 4.13. Наведенные флуктуациями фазовые переходы в стохастической модели (слева), и траектории этой модели на фазовой плоскости точечной системы (справа)

Структура фазового портрета точечной модели помогает понять, почему в имитационной модели система большую часть проводит в состоянии p_3 , а не в состоянии p_1 ; для перехода от p_3 к p_1 амплитуда флуктуаций должна быть значительно бóльшей, чем для движения в обратном направлении. На рис. 4.13 (справа) на фазовой плоскости серыми точками изображены траектории

имитационной модели; они описывают спонтанные переходы из стационара p_3 в область притяжения устойчивой ветви i_1 и обратно.

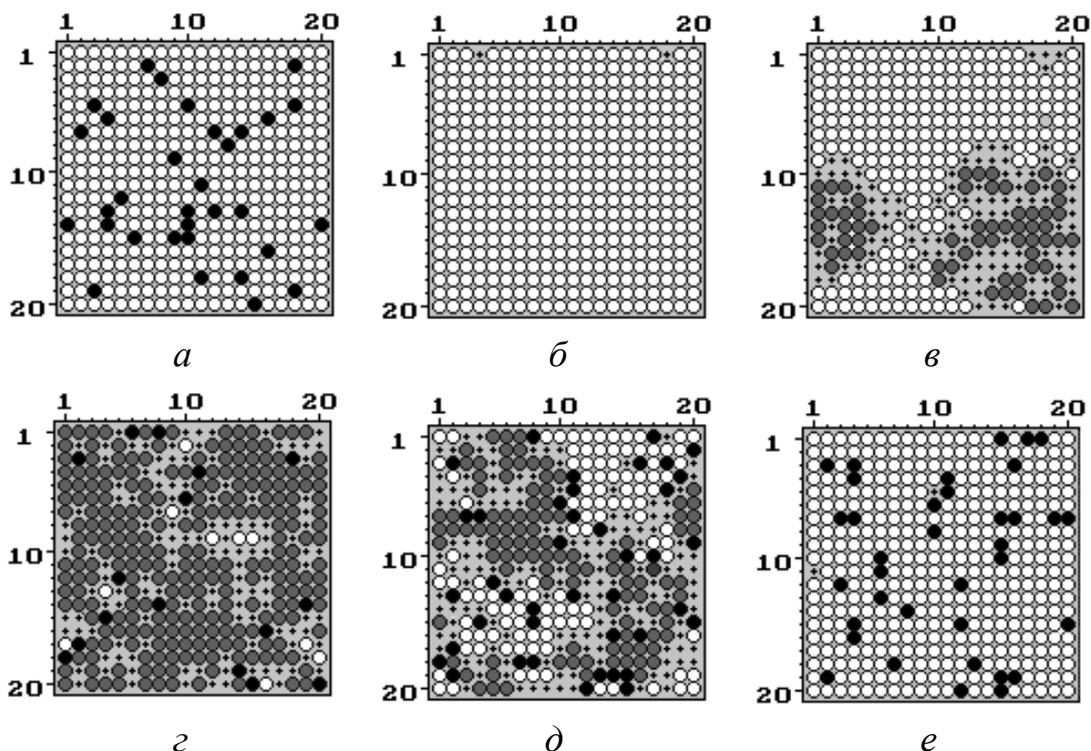


Рис. 4.14. Состояния поверхности в некоторые моменты времени в решеточной модели; Адсорбированные атомы [CO] изображены белыми кругами, [O] и $[O]_v$ – соответственно, серыми и черными кругами, свободные узлы решетки отмечены знаком \oplus

Опишем механизм реализации наведенных флуктуациями переходов в имитационной модели. На рис. 4.14 приведена серия состояний адсорбционного слоя в процессе реакции. Изучение динамики пространственного распределения адсорбированных частиц показало, что переход из состояния p_3 с преимущественным покрытием [CO] (рис. 4.14, б) в состояние p_1 с преимущественным покрытием атомами кислорода (рис. 4.14, г) имеет вид кислородной волны, случайно зарождающейся, в одном – двух местах поверхности (если решетка небольшая), и постепенно распространяющейся по всей поверхности (рис. 4.14, в, г). Парадоксально, но кислородная волна распространяется не за счет миграции, а благодаря ее отсутствию. Случайно возникший достаточно большой островок новой фазы, состоящий из атомов кислорода, окружается «буфером» из свободных мест, появляющимся в результате быстрой реакции [O] с [CO]. На освободившиеся в результате реакции места преимущественно адсорбируются атомы кислорода, так как скорость адсорбции кислорода выше скорости адсорбции CO. Вновь образовавшиеся адсорбированные атомы [O] реагируют с ближайшими молекулами [CO], смещая буферную зону и раздвигая границы новой фазы вплоть до полного исчезновения старой. Атомы кислорода внутри островка новой фазы, удаленные от молекул [CO], частично переходят в

приповерхностный слой $[O]_v$. По мере заполнения приповерхностного слоя кислородом возрастает вероятность появления фрагментов исчезнувшей фазы. Наиболее стабильны молекулы и островки $[CO]$, расположенные вблизи окисленных центров $[O]_v$ (рис. 4.14, *д*), поскольку наличие приповерхностного кислорода уменьшает вероятность адсорбции молекулы кислорода из газовой фазы с последующей реакцией с $[CO]$. С другой стороны, реакция $[CO]$ с приповерхностным кислородом (стадия 5) протекает значительно медленнее реакции с поверхностным кислородом (стадия 3). Драматизм ситуации проявляется в том, что приповерхностный кислород, инициирующий на первых порах зарождение фрагментов фазы с преимущественным покрытием $[CO]$, затем ею же и уничтожается (стадия 5) (рис. 4.14, *е, а*), и цикл замыкается.

Отметим, что для осуществления рассмотренного сценария обратимых фазовых переходов необходимы существенные флуктуации в пространственном распределении частиц, ведущие к зарождению островков новой фазы. При этом случайно зарождающиеся кислородные островки распространяются по поверхности в основном за счет процессов адсорбции и растворения кислорода. Это возможно только при низкой скорости миграции, что принципиально отличает данный режим от колебаний, наведенных флуктуациями. Расчеты показали, что увеличение подвижности адсорбированных частиц приводит к качественному изменению поведения системы: сначала к затягиванию времени нахождения системы в состоянии p_3 , а затем к полному исчезновению фазовых переходов.

Статистический анализ полученных временных зависимостей концентраций $y(t)$ показал, что *спонтанные фазовые переходы, наблюдаемые в микроскопической стохастической модели, не могут быть отнесены к колебаниям, они представляют собой флуктуации, или шум.*

4.4.5. Волны переключения в имитационной модели

Наряду с наведенными флуктуациями фазовыми переходами в бистабильной среде можно наблюдать и волны переключения. Для их возбуждения необходимо, напротив, снизить влияние случайных флуктуаций плотности распределения частиц по поверхности на динамику реакции. Поэтому имитационное моделирование любых пространственных структур, в том числе и волн переключения, должно проводиться на решетках большого размера, геометрия которых отражает особенности изучаемого явления. Так, исследование волн переключения проводится на фрагменте решетки прямоугольной формы, длина которого намного превосходит ширину. На длинных сторонах фрагмента ставят периодические граничные условия, а на коротких используют условия свободных границ. Волна переключения, имеющая плоский фронт, распространяется вдоль длинной стороны фрагмента.

В рассматриваемой модели была реализована как кислородная волна переключения, при которой состояние с повышенным содержанием кислорода вытесняет состояние с преимущественным покрытием CO , так и волна $[CO]$, осуществляющая восстановление поверхности. Волны переключения удалось

возбудить при следующем наборе скоростей элементарных стадий: $k_{-1}=0,002 \text{ c}^{-1}$, $k_2=0,5 \text{ c}^{-1}$, $k_{-2}=0 \text{ c}^{-1}$, $k_3=100 \text{ c}^{-1}$, $k_4=0,0003 \text{ c}^{-1}$, $k_5=0,0002 \text{ c}^{-1}$ и коэффициентов миграции: $k_6=1000 \text{ c}^{-1}$, $k_7=k_8=0 \text{ c}^{-1}$, то есть в микроскопической модели только молекулы [CO] осуществляли прыжковую диффузию, причем скорость миграции превосходила скорость реакции k_3 .

Кислородная волна. Кислородная волна наблюдалась при $k_1=0,9 \text{ c}^{-1}$. Для ее возбуждения задавались следующие начальные данные. Фрагмент квадратной решетки размеров 100×800 узлов делился по длине на 8 равных квадратов. Крайний левый квадрат заполнялся случайным образом кислородом до достижения концентрации, соответствующей локальному максимуму данной переменной на профиле волны переключения, полученной с помощью распределенной модели типа реакция-диффузия (гл. 3, раздел 3.2.3), т.е. до значения порядка 0,6. Остальная часть фрагмента заполнялась частицами [CO] с концентрацией, соответствующей стационару p_1 .

На рис. 4.15 представлены мгновенные снимки поверхности для трех моментов времени. Они иллюстрируют фазовый переход из состояния с низкой скоростью реакции в высокореакционное состояние. После прохождения волны переключения катализатор покрывается поверхностным кислородом, в то время как до прохождения волны поверхность была заполнена молекулами [CO]. Со временем в соответствии с кинетической схемой на катализаторе формируется слой приповерхностного кислорода, и в системе устанавливается пространственно-однородный стационар p_3 , характеризующийся высокой концентрацией $[O_v]$.

Волна CO. При значении параметра $k_1=1,2 \text{ c}^{-1}$ в имитационной модели наблюдается волна переключения CO, осуществляющая восстановление поверхности (рис. 4.16). Она соответствует волне переключения, наблюдаемой в детерминистической модели типа реакция-диффузия (раздел 3.2.3). В фазовом пространстве системы траектория, описывающая фронт, движется вдоль ветви изоклины, на которой происходит

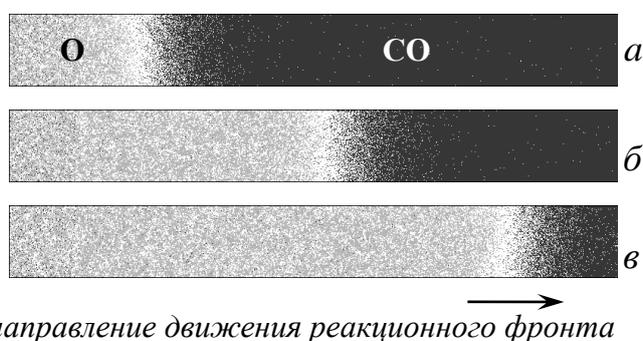


Рис. 4.15. Положения фронта кислородной волны в некоторые моменты времени:

$a - t=10 \text{ c}$; $б - t=30 \text{ c}$; $в - t=50 \text{ c}$

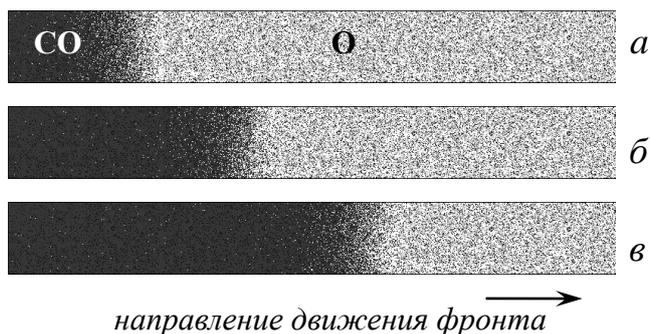


Рис. 4.16. Положения фронта волны CO в некоторые моменты времени:

$a - t=10 \text{ c}$; $б - t=30 \text{ c}$; $в - t=50 \text{ c}$

медленная реакция [CO] с приповерхностным кислородом, на освободившиеся места из газовой фазы адсорбируются молекулы CO, и фронт сдвигается.

4.4.6. Бегущие импульсы в имитационной модели

В стохастической модели в возбудимой среде при определенных условиях можно наблюдать уединенный бегущий импульс. Для его моделирования методом Монте-Карло, как и для волн переключения, используют решетки прямоугольной формы с сильно различающейся длиной и шириной. На границах фрагмента ставят периодические граничные условия. Импульс распространяется вдоль длинной стороны фрагмента.

Бегущие друг за другом импульсы можно возбудить и в активной автоколебательной среде. Такие волны называются фазовыми, поскольку они не переносят вещество, а только фазу. В распределенной детерминистической модели с диффузией *фазовые волны* описываются автомодельными решениями типа бегущей волны на отрезке с периодическими граничными условиями.

Чтобы сформировался импульс в имитационной модели надо задать специальные начальные условия. Для подготовки начальных условий можно использовать наведенные флуктуациями колебания, которые имеют место в возбудимой среде. Процедура состоит в следующем. На небольшом квадратном фрагменте решетки рассчитаем стохастический предельный цикл, описывающий наведенные флуктуациями колебания (рис. 4.11). Цикл разделим на несколько равных частей, например, 8. Из мгновенных снимков поверхности, выполненных через равные промежутки времени, составим прямоугольный фрагмент решетки, который и будем брать в качестве начального состояния. В расчетах использовались квадратные решетки размером 100×100 , из которых потом составлялся прямоугольный фрагмент размером 800×100 . Однако, в данной модели не удалось наблюдать устойчивый бегущий импульс. Через короткое время, сопоставимое со временем одного прохода импульса по фрагменту, независимо от размеров решетки форма импульса искажалась, и он разрушался. Причина гибели одиночного импульса в возбудимой среде может заключаться в противоречивости условий их зарождения и распространения. С одной стороны, стохастический предельный цикл инициируется внутренними флуктуациями концентраций веществ на поверхности, поэтому численное исследование этого явления проводится на решетках небольшого размера при низкой подвижности адсорбированных частиц. С другой стороны, для описания продвижения уединенного бегущего импульса по поверхности необходимо рассматривать большие решетки и снижать влияние естественных шумов путем увеличения скоростей миграции.

В стохастической модели удалось получить устойчивые *фазовые волны* в автоколебательной среде, которые наблюдались в расчетах длительное время. Возьмем следующий набор параметров, при которых выше были рассчитаны кинетические колебания: $k_1=1,0$, $k_{-1}=0,2$, $k_2=0,5$, $k_{-2}=0$, $k_3=10^5$, $k_4=0,03$, $k_5=0,005$, $k_6=100$, $k_7=k_8=0$, где размерность k_i [s^{-1}]. Воспользуемся описанной методикой задания начальных данных. Составим решетку, включающую 100×800 центров

адсорбции, из восьми квадратов размером 100×100 . Квадраты, стоящие друг за другом, представляют собой мгновенные снимки каталитической поверхности, полученные при моделировании реакции окисления CO методом Монте-Карло через равные промежутки времени $\delta t = T/8$, где T – средний период колебаний.

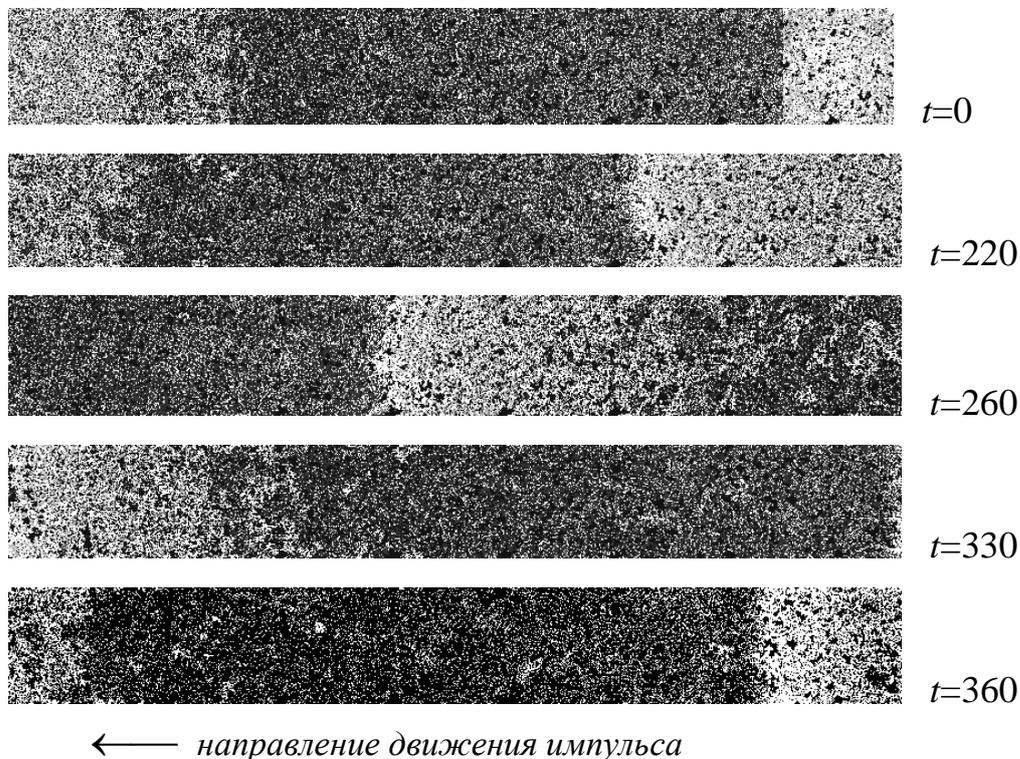


Рис. 4.17. Мгновенные снимки поверхности в имитационной модели, снятые в разные моменты времени в процессе движения импульса

На рис. 4.17 изображены результаты стохастического моделирования распространения уединенного бегущего. Он представляет собой кислородную волну, распространяющуюся по поверхности, покрытой в основном молекулами [CO]. Узлы решетки, занятые молекулами [CO], отмечены черным цветом, а атомами – [O] и [O_v] оттенками серого, пустые места – белые. Волна движется справа налево. На фронте идет интенсивная реакция между молекулами [CO] и атомами [O], в результате которой адсорбционные центры освобождаются; поэтому зона фронта – белая, на ней много свободных мест. Как и в распределенной детерминистической модели, в стохастической модели импульс представляет собой несимметричную зону возбуждения. Мы видим, что он имеет более крутой фронт и более размытый и длинный спад.

Периодические условия приводят к тому, что импульс все время расчетов находится на фрагменте: дойдя до границы, он появляется с другой стороны. Это хорошо видно на мгновенном снимке поверхности при $t=330$. Фронт (светлый), дошедший до левого торца фрагмента, появился на правом торце.

4.4.7. Спиральные волны в детерминистической и имитационной моделях

Рассмотрим сначала распределенную модель реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ STM в двумерном случае. В возбудимой среде эта модель имеет не только плоские

бегущие импульсы, ни и спиральные волны. В зависимости от значений параметров в детерминистической модели наблюдаются спиральные волны разных видов – простейшие ревербераторы (рис. 4.18, *а*), спиральные пары (рис. 4.18, *б*) и другие. Во всех проведенных расчетах наблюдался дрейф ядра спиральной волны.

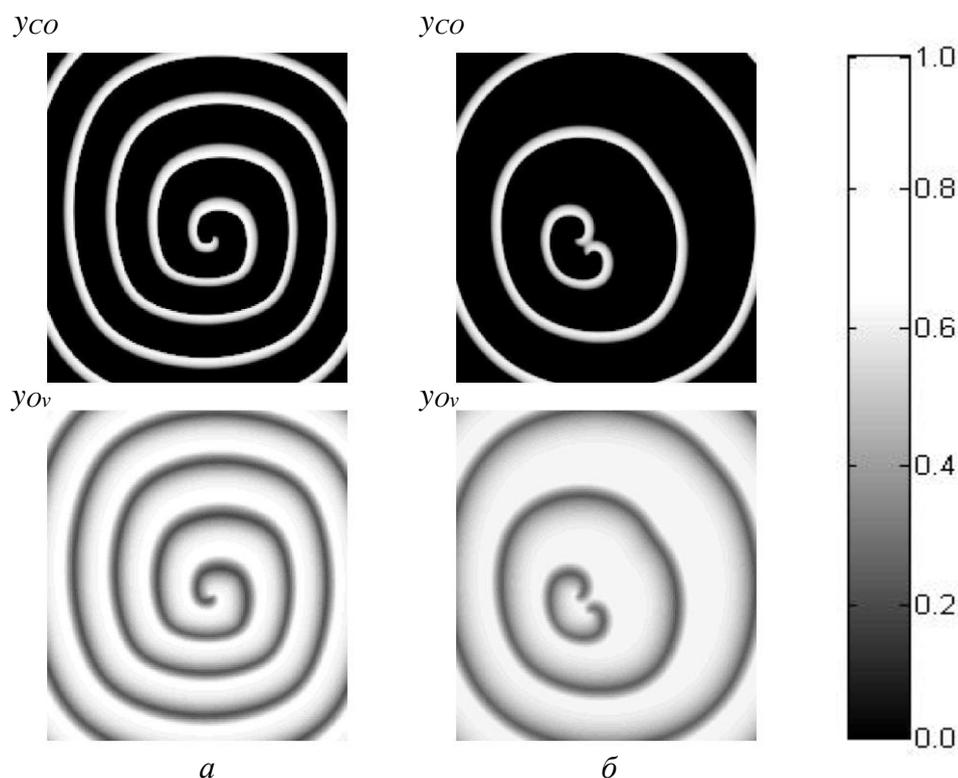
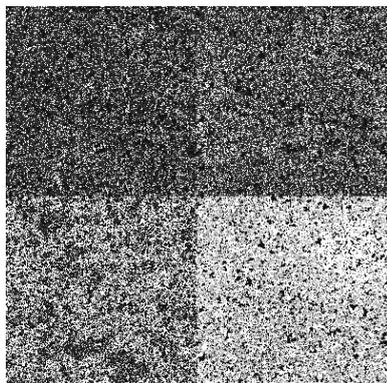


Рис. 4.18. Примеры спиральных волн в возбудимой среде ($k_1=1$, $k_1=0,2$, $k_2=0,5$, $k_3=10^3$, $k_4=0,03$, $k_5=0,005 \text{ c}^{-1}$):
а – простейший ревербератор, $D_1=1$, $D_2= D_3=0,1$, сетка 200×200 точек;
б – спиральная пара, $D_1=2$, $D_2= D_3=0,2$; сетка 220×220 точек

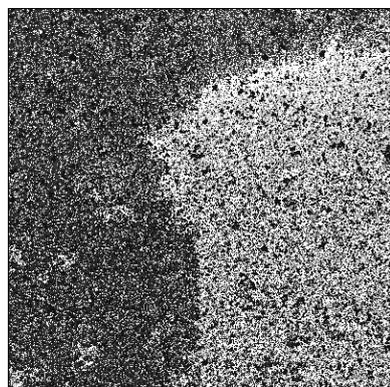
Сpirальную волну можно возбудить и в микроскопической модели. В расчетах удалось получить *фазовую спиральную волну*. Возьмем тот же набор параметров для колебательной среды, при котором были рассчитаны бегущие фазовые импульсы волны в стохастической модели. Зададим квадратную решетку размером 200×200 с периодическими граничными условиями. Начальные данные подготовим специальным образом. Квадрат, в котором рассчитывается решеточная модель, разделим на четыре равные части. Как и для уединенного импульса, будем использовать кинетические колебания. Колебания посчитаем методом Монте-Карло на фрагменте 100×100 . Начальные данные для спиральной волны сложим из четырех последовательных мгновенных снимка, полученных в процессе движения по стохастическому предельному циклу через равные промежутки времени: $\tau = T/4$, где T – близок к периоду цикла (рис. 4.19, *а*). В численном эксперименте можно наблюдать формирование на микроуровне спиральной волны, вращающейся по часовой

стрелке. На рис. 4.19 показаны мгновенные снимки с поверхности. Эта спиральная волна соответствует импульсу, изображенному на рис. 4.17.

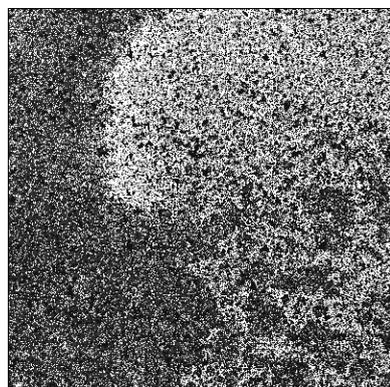


а

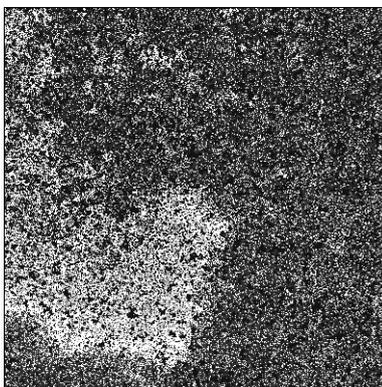
Рис. 4.19. Спиральная волна в микроскопической модели; мгновенные снимки с поверхности в разные моменты времени. Узлы решетки, занятые молекулами [CO], отмечены черным цветом, атомами кислорода оттенками серого, пустые места – белые



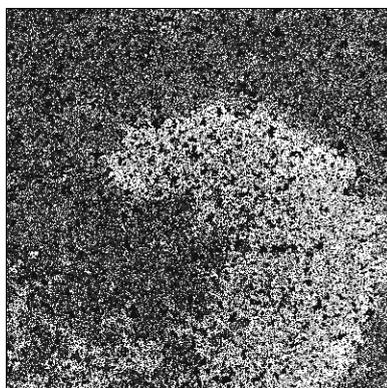
б



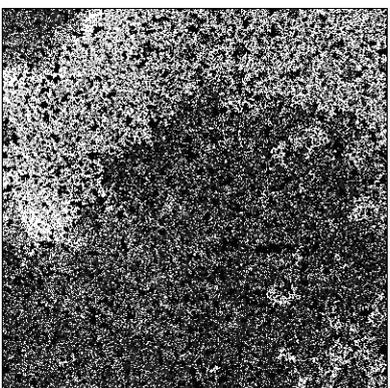
в



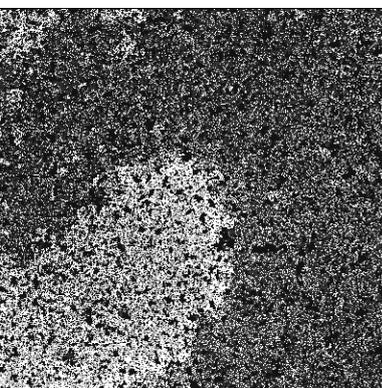
г



д



е



ж

Она представляет собой зону возмущения, в основном покрытую атомами кислорода, и вращается по поверхности, покрытой в основном молекулами [CO]. Механизм вращения спиральной волны на микроуровне в точности такой же, как и механизм продвижения импульса. На переднем фронте, где соседствуют молекулы [CO], из которых составлен фон, и атомы [O], принадлежащие зоне возбуждения, идет быстрая реакция. На освободившиеся в результате реакции адсорбционные центры садятся преимущественно атомы кислорода, поскольку их скорость адсорбции выше, чем скорость адсорбции молекул CO. На заднем более размытом фронте свободные места встречаются преимущественно поодиночке, на них могут адсорбироваться только молекулы CO, тем самым восстанавливая фон. В результате зона возбуждения смещается.

Список моделей

1. Простейший автокаталитический триггер с. 35;
2. Реакция окисления CO, механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда с. 37;
3. Модель химической реакции «Брюселлятор» стр.45, с диффузией с. 110;
4. Модель второго порядка с малым параметром и кубической нелинейностью типа *ФитцХью–Нагумо* с. 52;
5. Модель химической реакции Филда–Кереша–Нойеса с. 54, с диффузией с. 129, 143, 159;
6. Простейший автокаталитический осциллятор с буферной стадией с. 55;
7. Модели реакции окисления CO на металлах платиновой группы. Зависимость коэффициента скорости реакции от концентрации адсорбированных веществ с. 60, с диффузией с. 115;
8. Модель реакции $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$, учитывающей латеральные взаимодействия (модель А. Г. Макеева) с. 66, с диффузией с. 170;
9. Модели STM реакции окисления CO на металлах платиновой группы с. 71, 72, с диффузией с. 131, 145, 210, микроскопическая 196, 200, 211;
10. Модель реакции окисления CO на Pd(100) (модель Имбиля Р. и др.) с. 75;
11. Модель реакции окисления CO на микрокластере Pd (модель Е.С. Куркиной, М.М. Слинько) с. 77;
12. Модель реакции окисления CO в тонком слое Pd цеолитного катализатора в РИС с. 80;
13. Модель реакции Лэнгмюра–Хиншельвуда в РИС с. 83;
14. Модель экзотермической реакции первого порядка, происходящей в реакторе идеального смещения с. 85;
15. Модель реакции окисления CO на палладиевом цеолитном катализаторе, учитывающая тепловые эффекты с. 89, с. диффузией с. 164;
16. Трехкомпонентная модель гетерогенной каталитической реакции $\text{NO} + \text{CO}/\text{Pt}(100)$ (R. Imbihl, Ertl, Krisher, 1994) с. 119;
17. Модель КПП (Колмогорова, Петровского, Пискунова) с. 121;
18. Модель *ФитцХью–Нагумо с диффузией*, с. 142, 139, 155;
19. Модель Баркли с диффузией с. 158;
20. Микроскопическая стохастическая модель реакции окисления CO на грани монокристалла платины (100) с. 196, 200, 211;

Библиографический список

Введение и Глава 1

1. *Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г.* Автоволновые процессы. М.: Наука. 1987. 240 с.
2. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 432 с.
3. *Кольцова Э.М., Гордеев Л.С.* Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 256 с.
4. *Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С.* Введение в синергетику. М.: Наука, 1990. 270 с.
5. *Малинецкий Г.Г.* Математические основы синергетики. Хаос, структуры, вычислительный эксперимент. 4-е изд. М.: КомКнига, 2005. 312 с.
6. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 273 с.
7. *Полак Л.С., Михайлов А.С.* Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
8. *Руденко А.П.* Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Изд-во моск. ун-та, 1969. 276 с.
9. *Руденко А.П.* Самоорганизация и синергетика. В сб. Синергетика. Т.3 М.: Изд-во моск. ун-та, 2000, С. 61–99.
10. *Самарский А.А., Михайлов А.П.* Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 320 с.
11. *Самарский А.А., Слинько М.Г.* Математическое моделирование гетерогенных каталитических реакций и процессов // Известия РАН. Сер. химич. 1998. №10. С. 1985–1994.
12. *Слинько М.Г.* Некоторые тенденции развития теории химической технологии // Хим. промышленность. 2000. № 2. С. 69–74.
13. *Слинько М.Г.* Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Сб. статей. Новосибирск: Изд-во института катализа им. Г.К. Борескова, 2004.
14. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.

Глава 2

1. *Балабаев Н.К., Луневская Л.В.* Движение по кривой в мерном пространстве//Алгоритмы и программы на ФОРТРАНе. Материалы по мат. обеспечению ЭВМ, вып.1. Пушино: НЦБИ НИВЦ АН СССР, 1978. 52с.
2. *Быков В.И., Цебенова С.Б.* Нелинейные модели химической кинетики. М.: КомКнига, 2010. 350 с.
3. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: КомКнига, 2007. 328 с.
4. *Еленин Г.Г., Слинько М.Г.* Математическое моделирование элементарных процессов на поверхности катализатора. В сб. Наука, технология, вычислительный эксперимент. М.: Наука, 1993. С. 99–139.
5. *Кольцова Э.М., Гордеев Л.С.* Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 256 с.

6. Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинко М.М., Слинко М.Г. О природе хаотических колебаний скорости реакции окисления СО на Pd цеолитном катализаторе// Доклады АН. 1996. Т.351, № 4. С. 497–501.
7. Куркина Е.С., Макарова С.М., Слинко М.М. Математическое моделирование скорости автоколебаний реакции окисления окиси углерода на металлических катализаторах// Математическое моделирование. 1990. Т.2, № 1. С. 14–20.
8. Куркина Е.С., Макеев А.Г. Бифуркационный анализ четырехкомпонентной математической модели реакции (NO+CO)/Pt(100) // Обратные задачи естествознания. М.: Изд-во факультета ВМиК МГУ. 1997. С. 52–78.
9. Куркина Е.С., Семендяева Н.Л. Исследование колебательных режимов в стохастической модели гетерогенной каталитической реакции // ЖВМиМФ. 2004. Т.44, № 10. С. 1808–1823.
10. Малинецкий Г.Г. Математические основы синергетики. Хаос, структуры, вычислительный эксперимент. 4-е изд. М.: КомКнига, 2005. 312 с.
11. Слинко М.М., Слинко М.Г. Автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций // Кинетика и Катализ. 1982. Т.23, № 6. С. 1421–1427.
12. Хибник А.И., Быков В.И., Яблонский Г.Я. Параметрический портрет каталитического осциллятора // Препринт. Новосибирск: Ин-т Катализа СО АН СССР, 1986. 30 с.
13. Холоднюк М., Клич А., Кубичек М., Марек М. Методы анализа нелинейных динамических моделей. М.: Мир, 1991. 365 с.
14. Шеплев В.С., Слинко М.Г. Периодические режимы в проточном реакторе смешения//Доклады АН, 1998. Т.352, №6. С. 781–784.
15. Эрроусмит Д., Плейс К. Обыкновенные дифференциальные уравнения. Качественная теория с приложениями. М.: Мир, 1986. 243 с.
16. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
17. Bassett M.R., Imbihl R. Mathematical modeling of kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pd(1 10): The subsurface oxygen model //J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 811.
18. Doedel E., Keller H.B., Kernevez J.P. Numerical analysis and control of bifurcation problems (I) Bifurcation in finite dimensions//Intern. J. of Bifurcation and Chaos, V.1, N.3. 1991. P.493–520.
19. Fink T., Dath J.-P., Imbihl R., Ertl G. Kinetic oscillations in the NO+CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 2109–2118.
20. Imbihl R., Ertl G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis //J. Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 697–733.
21. Sales B.C., Turner J.E., Maple M.B. Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: theory //Surf. Sci. 1982. V.114. P. 381–394.
22. Turner J.E., Sales B.C., Maple M.B. Oscillatory instabilities in the CO over Pd and Ir catalysts//Surf. Sci. 1981. V.109. P. 591–604.
23. Slinko M.M., Kurkina E.S., Liauw M.A., Jaeger N.I. Mathematical modelling of complex oscillatory phenomena during CO oxidation over Pd zeolite catalysts//J. Chem. Phys. 1999. V.111, № 17. P. 8105–8114.

Глава 3

1. *Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г.* Автоволновые процессы. М.: Наука, 1987. 240 с.
2. *Еленин Г.Г., Куркина Е.С.* Диффузионная неустойчивость в трехкомпонентных системах типа реакция-диффузия. Реакция (NO+CO)/Pt(100) // Математическое моделирование. 1994. Т.6, № 8. С. 49–58.
3. *Елькин Ю.В.* Автоволновые процессы (краткий обзор) // Математическая биология и биоинформатика. 2006. Т. 1, № 1. С. 27–40.
4. *Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А.* Теория теплового распространения пламени // Ж. физ. Химии. 1938. Т. 12, Вып. 1. С. 100–105.
5. *Зыков В.С.* Кинематика стационарной циркуляции в возбудимой среде // Биофизика. 1980. С. 319–322.
6. *Зыков В.С.* Аналитическая оценка зависимости скорости волны возбуждения в двумерной возбудимой среде от кривизны ее фронта // Биофизика. 1980. Т.2. С. 888–892.
7. *Калачинская И.С., Еленин Г.Г., Куркина Е.С.* Стационарные диссипативные структуры в трехкомпонентной модели реакции (NO+CO)/Pt(100) // Математическое моделирование. 1997. № 7. С. 38–45.
8. *Кернер Б.С., Осипов В.В.* Автосолионы. Локализованные сильнонеравновесные области в однородных диссипативных системах. М.: Наука, 1991. 200 с.
9. *Колмогоров А.Н., Петровский И.Г., Пискунов Н.С.* Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ, Сек. А. 1937. Т.1, Вып. 6. С. 1–26.
10. *Кудрявцев И.К.* Химические неустойчивости. М.: Изд-во МГУ, 1987. 254 с.
11. *Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинко М.М., Слинко М.Г.* О природе хаотических колебаний скорости реакции окисления СО на Pd цеолитном катализаторе // Доклады АН. 1996. Т. 351, № 4. С. 497–501.
12. *Куркина Е.С., Малых А.В.* Исследование уединенных бегущих волн в одной четырехкомпонентной модели типа реакция-диффузия // ЖВМиМФ. 2001. Т.41, №10. С. 11597–1609.
13. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л.* Математическое моделирование пространственно-временных структур, возникающих в гетерогенной каталитической системе // Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ. М.: МАКС Пресс, 2011. № 37. С.14–43.
14. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 273 с.
15. *Полак Л.С., Михайлов А.С.* Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
16. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 422 с.
17. *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
18. *Barkley D.* A model for fast computer simulation of waves in excitable media. // J. Physica D. V. 49. 1991. P.61–70.
19. *Barkley D.* Spiral meandering//preprint of Math. Institute, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, England, 1998. 25 p.; <http://www.scholarpedia.org>

20. *Eiswirth M., Ertl G.* Pattern formation on catalytic surfaces // *Chemical Waves and Patterns*. Dordrecht: Kluwer. 1995. P. 447–483.
21. *FitzHugh R.A.* Impulses and physiological states in theoretical models of nerve membrane // *J. Biophys.* 1961. P. 445–466.
22. *Imbihl R., Fink T., Krisher K.* Bifurcation analysis of the tree-variable model for the NO+CO reaction on Pt surfaces // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, № 8. P. 6236–6248.
23. *Kurkina E.S., Tolstunova E.D.* The general mathematical model of CO oxidation reaction over Pd-zeolite catalyst // *Appl. Surface Science*. V. 182/1-2. 2001. P. 77–90.
24. *Kurkina E.S., Peskov N.V., Slin'ko M.M.* Dynamics of catalytic oscillators locally coupled through the gas phase // *J. Physica D*. 1998. V. 118. P. 103–122.
25. *Mikhailov A.S. and Zykov V.S.* Kinematical theory of spiral waves in excitable media: Comparison with numerical simulations // *J. Physica D*. 1991. V. 52, P. 379–397.
26. *Osipov V.V.* Criteria of spontaneous interconversions of traveling and static arbitrary dimensional dissipative structures // *J. Physica D*. 1996. V. 93. P. 143–156.
27. *Rocsoreanu C., Georgescu A., Giurgiteanu N.* The FitzHugh-Nagumo model: bifurcation and dynamics. Springer, 2000. 248 p.
28. *Slinko M.M., Kurkina E.S., Liauw M.A., Jaeger N.I.* Mathematical modelling of complex oscillatory phenomena during CO oxidation over Pd zeolite catalysts // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111, № 17. P. 8105–8114.

Глава 4

1. *Елохин В.И., Латкин Е.И.* Статистическая модель колебательных и волновых явлений на поверхности катализатора в реакции окисления СО // *Доклады АН*. 1995. Т. 344, № 1. С. 56–61.
2. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л.* Исследование колебательных режимов в стохастической модели гетерогенной каталитической реакции // *ЖВМиМФ*. 2004. Т. 44, № 10. С. 1808–1823.
3. *Куркина Е.С., Макеев А.Г.* Математическое моделирование колебаний в химической реакции типа Лотки, происходящей на поверхности катализатора // *Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ. М.: МАКС Пресс, 2011. №39. С. 70–99.*
4. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л., Боронин А.И.* Математическое моделирование десорбции азота с поверхности иридия. Исследование влияния структуры поверхности и подповерхностного кислорода // *Кинетика и Катализ*. 2001. Т. 42, № 5. С. 1–17.
5. *Макеев А.Г., Семендяева Н.Л.* Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции: сравнение стохастического и детерминистического подходов к моделированию // *Математическое Моделирование*. 1996. Т. 8, № 8. С. 76–96.
6. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л.* Математическое моделирование пространственно-временных структур, возникающих в гетерогенной каталитической системе // *Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ. М.: МАКС Пресс, 2011. № 37. С. 14–43.*
7. *Куркина Е.С., Семендяева Н.Л.* Колебательная динамика реакции окисления СО на катализаторах платиновой группы: моделирование методом Монте-Карло // *Кинетика и Катализ*. 2005. Т. 46, № 4. С. 608–620.

8. Методы Монте-Карло в статистической физике. *Ред. К. Биндер*. М.: Мир, 1982. 400 с.
9. *Battaile C.C.* The Kinetic Monte Carlo method: Foundation, implementation, and application// *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 2008. V. 197. P. 3386–3398.
10. *Blue J.L., Beichl I., Sullivan F.* Faster Monte-Carlo simulations// *Phys. Rev. E.* 1995. V. 51. P. 867–868.
11. *Bortz A.B., Kalos M.H., Lebowitz J.L.* New algorithm for Monte-Carlo simulations of Ising spin systems // *J. Comput. Phys.* 1975. V.17. P. 10–18.
12. *Devita J., Smereka P., Sander L.* Multiscale kinetic Monte-Carlo for simulating epitaxial growth// *Phys. Rev. B*, 2005. V.72. Article No. 205421.
13. *Gillespie D.T.* Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 81. P. 2340–2361.
14. *Gillespie D.T.* A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions // *J. Comput. Phys.* 1976. V. 22. P. 403–434.
15. *Jansen A.P.J.* Monte Carlo simulations of chemical reactions on a surface with time-dependent reaction-rate constants // *Computer Phys. Comm.* 1995. V. 86. P. 1–12.
16. *Jansen A.P.J., Lukkien J.J.* Dynamic Monte-Carlo simulations of reactions in heterogeneous catalysis// *Catalysis Today.* 1995. V.53. P. 259.
17. *Kurkina E.S., Semendyaeva N.L.* Fluctuation-induced transitions and oscillations in catalytic CO oxidation: Monte-Carlo simulations // *Surface Science.* 2004. V. 558. P. 122–134.
18. *Maksym P.A.* Fast Monte-Carlo simulation of MBE growth // *Semiconductor Sci. Tech.* 1998. V.3. P. 594–596.
19. *Marsaglia G.* Generating discrete random variables in a computer // *Commun. ACM.* 1963. V. 6. P. 37–38.
20. *Netto A., Frenklach M.* Kinetic Monte Carlo simulations of CVD diamond growth – Interplay among growth, etching, and migration// *J. Diamond Relat. Mater.* 2005. V.14. P. 1630–1646.
21. *Norman J.E., Cannon L.E.* A computer program for the generation of random variables from any discrete distribution // *J. Stat. Comput. Simul.* 1972. V. 1. P. 331.
22. *Rathinam M., Petzold L.R., Cao Y., Gillespie D.T.* Stiffness in stochastic chemically reacting systems: the implicit tau-leaping method // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P.12784–12794.
23. *Segers J.* Algorithms for the simulation of surface processes. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 1999.
24. *Schulze T.P.* Kinetic Monte-Carlo with minimal searching // *Phys. Rev. E.* 2002. V.65. Art. No. 036704.
25. *Schulze T.P.* Efficient kinetic Monte Carlo simulation // *J. Comp. Phys.* 20008. V. 227. P. 2455–2462.
26. *Vishnevskii A.L., Latkin E.I., Elokhin V.I.* Autowaves on catalyst surface caused by carbon monoxide oxidation kinetics: imitation model // *Surf. Rev. Lett.* 1995. V.2. № 4. P. 459–469.
27. *Weinan E., Liu D., Vanden-Eijnden E.* Nested stochastic simulation algorithm for chemical kinetic systems with disparate rates // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P.194107.
28. *Zhdanov V.P.* Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and pattern formation in heterogeneous catalytic reactions // *Surf. Sci. Rep.* 2002. V. 45. P. 231–326.

Оглавление

Предисловие.....	3
Введение.....	5
Глава 1. Математическое моделирование явлений самоорганизации.....	7
1.1. Синергетика.....	7
1.2. Явления самоорганизации в физико-химических системах.....	8
1.3. Математическое моделирование.....	10
1.4. Классификация математических моделей явлений самоорганизаций.....	12
Глава 2. Явления самоорганизации в системах ОДУ.....	19
2.1. Параметрический анализ моделей.....	19
2.2. Множественность стационарных состояний.....	32
2.3. Автоколебания в химических системах.....	41
2.4. Параметрические портреты автоколебательных гетерогенных каталитических реакций.....	60
Глава 3. Явления самоорганизации в распределенных системах типа реакция-диффузия.....	97
3.1. Стационарные диссипативные структуры.....	97
3.2. Волны переключения.....	122
3.3. Уединенные бегущие волны в возбудимых средах.....	136
3.4. Спиральные волны.....	150
3.5. Пространственно-временной хаос.....	162
Глава 4. Стохастические имитационные модели микроуровня.....	176
4.1. Система Колмогорова для вероятностей состояний.....	177
4.2. Микроскопическая стохастическая модель химической реакции.....	180
4.3. Алгоритмы стохастического моделирования.....	185
4.4. Колебательные и волновые режимы в стохастической модели реакции окисления СО на платиновых катализаторах.....	196
Список моделей.....	213
Библиографический список.....	214

Научное издание

КУРКИНА Елена Сергеевна

**АВТОКОЛЕБАНИЯ, СТРУКТУРЫ И ВОЛНЫ В
ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Редактор: Е. В. Копасова

Рисунок на обложке. Концентрационная спиральная волна, возникающая на поверхности катализатора в микроскопической стохастической модели реакции типа Лотки–Вольтерра

Подписано в печать 31.05.2012 г. Формат 60×84 1/16

Усл. печ. л. 12,8. Уч.-изд. л. 15,9. Тираж 500 экз.

Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047, Москва, Миусская пл., 9.