

М. С. ПОЛЯКОВА, Ю. М. РОМАНОВСКИЙ

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ЖЕСТКИМ РЕЖИМОМ САМОВОЗБУЖДЕНИЯ В ОДНОМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Рассматривается модель химической автоколебательной реакции с жестким режимом самовозбуждения, протекающей в одномерном пространстве с диффузией. Получены оценки для значений параметров, при которых существуют те или иные синхронные режимы, а также исследована их устойчивость.

Автоколебания в химических системах отличаются большим разнообразием: синусоидальные, релаксационные, с мягким и жестким режимами самовозбуждения. Интересный пример автоколебательной реакции окисления малоновой кислоты рассмотрен в работе [1]. Изменяя начальные концентрации реагирующих веществ, можно получить как синусоидальные, так и релаксационные колебания. Имеется также область значений концентраций, в которой наблюдаются автоколебания с жестким режимом самовозбуждения. Исследованию модели автоколебательной химической реакции с мягким режимом самовозбуждения, протекающей в одномерном пространстве, посвящена работа [2]. Для слабонелинейных систем показано, что единственным устойчивым режимом являются синфазные автоколебания всех точек пространства. В данной работе рассмотрена автоколебательная химическая реакция с жестким режимом самовозбуждения. В качестве модели такой системы возьмем одномерный реактор, пространство которого заполнено «точечными» химическими генераторами типа Ван дер Поля с жестким режимом самовозбуждения. Связь между генераторами осуществляется за счет диффузии реагирующих веществ. Тогда уравнения для отклонений концентраций реагирующих веществ от некоторого положительного уровня (сами концентрации по смыслу всегда положительны)  $x$  и  $y$  примут вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial t} &= -\omega_0^2 x - 2(\delta_0 - \delta_2 x^2 + \delta_4 x^4) y + D_1 \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial x}{\partial t} &= y + D_2 \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} \end{aligned} \quad (1)$$

с граничными условиями (непроницаемые стенки):

$$\frac{\partial x}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial x}{\partial \xi}(l, t) = \frac{\partial y}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial y}{\partial \xi}(l, t) = 0. \quad (2)$$

Решение системы уравнений (1) запишем в виде

$$x = A(\xi, t) \cos[\omega t + \varphi(\xi, t)], \quad (3)$$

где  $A(\xi, t)$  и  $\varphi(\xi, t)$  — медленно меняющиеся по сравнению с  $\cos \omega t$  функции  $t$ .

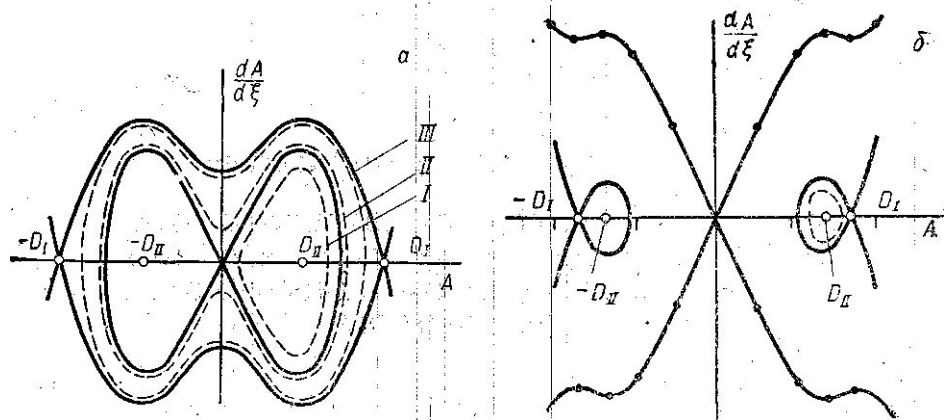


Рис. 1. Фазовый портрет системы (6) для  $\delta_0 \delta_4 < \frac{3}{32} \delta_2^2$  (a) и для  $\frac{3}{32} \delta_2^2 < \delta_0 \delta_4 < \frac{4}{32} \delta_2^2$  (б)

Подставляя (3) в (1) и (2) и усредняя по  $t$  [3], получим укороченные уравнения первого приближения для  $A$  и  $\varphi$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} = & -A \left( \delta_0 - \frac{1}{4} \delta_2 A^2 + \frac{1}{8} \delta_4 A^4 \right) + \frac{1}{2} (D_1 + D_2) \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} - \\ & - \frac{1}{2} (D_1 + D_2) A \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right)^2, \\ A^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = & \frac{1}{2} (D_1 + D_2) \frac{\partial}{\partial \xi} \left( A^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial A}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial A}{\partial \xi}(l, t) = \frac{\partial \varphi}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial \varphi}{\partial \xi}(l, t) = 0. \quad (5)$$

Из второго уравнения (4) и граничных условий (5) следует, что  $\varphi \equiv \text{const}$ . Тогда уравнение для стационарных значений амплитуд примет вид

$$\frac{1}{2} (D_1 + D_2) \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} = A \left( \delta_0 - \frac{1}{4} \delta_2 A^2 + \frac{1}{8} \delta_4 A^4 \right). \quad (6)$$

На рис. 1 представлен фазовый портрет системы (6) на плоскости переменных  $A, \frac{dA}{d\xi}$ . Граничным условиям (5) удовлетворяют лишь те интегральные кривые уравнения (6), которые дважды пересекают ось  $A$ . На рис. 1 они отмечены пунктиром. Время движения по отмеченным

интегральным кривым от одной точки пересечения с осью  $A$  до другой должно равняться  $l/k$ , где  $k=1,2,\dots$ . Кроме этого, уравнению (6) удовлетворяют решения  $A=0$ ,  $\pm D_1$ , и, являющиеся корнями полинома:

$$A \left( \delta_0 - \frac{1}{4} \delta_2 A^2 + \frac{1}{8} \delta_4 A^4 \right) = 0,$$

$D_{1,2}$  — амплитуды устойчивого и неустойчивого циклов «точечной» системы уравнений.

На рис. 2 представлены возможные зависимости  $A(\xi)$ . В отличие от систем с мягким режимом самовозбуждения появляются ступенеобразные решения (I на рис. 2). Однако эти решения не имеют физического смысла, так как независимо от значений коэффициентов диффузий (в том числе и при  $D_1 \rightarrow 0$  и  $D_2 \rightarrow 0$ )  $\max A < C_1 < D_1$  в случае а)  $\delta_0 \delta_4 < \frac{3}{32} \delta_2^2$  и  $\min A > C_{II} > 0$  в случае б)  $\frac{3}{32} \delta_2^2 < \delta_0 \delta_4 < \frac{4}{32} \delta_2^2$ . Из

простых физических соображений следует, что у системы (1) могут быть ступенеобразные решения, когда часть пространства возбуждена и совершает автоколебания, а другая часть пространства совершает вынужденные колебания с малой амплитудой. Для таких решений с уменьшением коэффициента диффузии  $\max A \rightarrow D_1$ , а  $\min A \rightarrow 0$ .

Кроме того, форма такого ступенеобразного решения должна зависеть от начальных условий. Ступенеобразное решение, удовлетворяющее (6), не зависит от начальных условий.

Решение системы уравнений (1) на ЭЦВМ конечно-разностным методом показало, что из всех стационарных решений уравнения (6) устойчивыми являются лишь два решения IV и VI:  $A = D_1 \equiv \text{const}$  и  $A \equiv 0$ , т. е. синфазное колебание всех точек  $\xi$  с амплитудой «точечного» генератора, либо устойчивое положение равновесия  $A \equiv 0$ . Кроме этого, при определенных значениях коэффициентов диффузии  $D_1$  и  $D_2$  система уравнений (1) имеет ступенеобразные решения с  $\max A(\xi) \rightarrow D_1$  и  $\min A(\xi) \rightarrow 0$  при  $\frac{D_1 + D_2}{2} \rightarrow 0$ , которые, как уже указывалось, не являются решениями уравнения (6). Дело в том, что при достаточно малых коэффициентах диффузии  $D_{1,2} \sim \delta^2$  нужно в укороченных уравнениях учитывать члены второго порядка малости. Уравнение для амплитуды не изменится, а уравнение для фазы примет вид

$$A^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{2} (D_1 + D_2) \frac{\partial}{\partial \xi} \left( A^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) + \frac{A^2}{\omega} \Phi(A^2), \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(A^2) = & -\frac{1}{2} \delta_0^2 + \frac{1}{2} \delta_0 \delta_2 A^2 - \frac{3}{8} \delta_0 \delta_4 A^4 - \\ & - \frac{7}{64} \delta_2^2 A^4 + \frac{19}{128} \delta_2 \delta_4 A^6 - \frac{38}{768} \delta_4^2 A^8. \end{aligned}$$

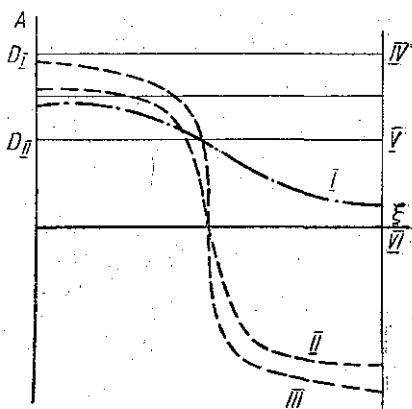


Рис. 2. Зависимость амплитуды стационарных колебаний от пространственной переменной  $\xi$  для отрезка линии.

В этом случае  $\varphi \neq \text{const}$ , и укороченные уравнения для амплитуды и фазы остаются связанными. Зависимость фазы  $\varphi$  от координаты  $\xi$  для ступенеобразных решений является существенной. Она отражает факт зависимости частоты автоколебаний от амплитуды, который называется на членах второго порядка малости. Найти точные стационарные решения укороченной системы уравнений второго приближения трудно, поэтому мы ограничимся лишь получением некоторых оценок для значений коэффициента диффузии  $D = \frac{1}{2}(D_1 + D_2)$ , при которых в системе возможны ступенеобразные решения.

Предположим, что мы знаем зависимость  $A(\xi)$  в стационарном режиме, и пусть она имеет следующий вид:

$$A(\xi) = \begin{cases} \varepsilon \ll D_1, & 0 \leq \xi < l, \\ D_1, & l < \xi \leq L. \end{cases}$$

Подставим функцию  $A(\xi)$  в уравнение (7), приравняв  $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$ :

$$A^2 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \frac{2}{D\omega} \int_0^{\xi} A^2 \Phi(A^2) d\xi \quad (8)$$

При написании (8) мы уже учли, что  $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}(0, t) = 0$ .

Проведя интегрирование, вместо (8) получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = \begin{cases} \alpha \xi, & 0 \leq \xi < l, \\ \alpha l - \beta(\xi - l), & l < \xi \leq L, \end{cases} \quad (9)$$

где

$$\alpha = \frac{2(L-l)}{D\omega L} (\Phi_1 - \Phi_2); \quad \beta = \frac{2l}{D\omega L} (\Phi_1 - \Phi_2)$$

и

$$\Phi_1 = \Phi(D_1^2), \quad \Phi_2 = \Phi(\varepsilon^2).$$

Частота  $\omega$  находится, если применить второе граничное условие  $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}(l, t) = 0$  к (9):

$$\omega^2 = \omega_0^2 - 2\Phi_2 \frac{L-l}{L} - 2\Phi_1 \frac{l}{L}. \quad (10)$$

Найденную функцию  $\varphi(\xi)$  (9) подставим в первое уравнение (4). Тогда в стационарном режиме получим

$$D \frac{d^2 A}{d\xi^2} = A \left[ \delta - \frac{1}{4} \delta_2 A^2 + \frac{1}{8} \delta_4 A^4 \right], \quad (11)$$

где  $\delta = \delta_0 + \frac{1}{2} D \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right)^2$  — коэффициент, зависящий от  $\xi$ .

Попробуем оценить, какой должна быть функция  $\delta(\xi)$ , чтобы при подстановке ее в уравнение (11) мы получили бы решение  $A(\xi)$ , близкое к решению, взятому в качестве нулевого приближения. Аппроксимируем функцию  $\delta(\xi)$  (рис. 3, пунктирная кривая) функцией  $\bar{\delta}(\xi)$  (рис. 3, сплошная кривая). Рассмотрим далее фазовый портрет системы

(11). Пусть  $\delta_1 < \frac{3}{32} \delta_2^2 / \delta_4$ . На рис. 4, а сплошными жирными линиями показаны сепаратрисы системы (11) для  $\bar{\delta} = \delta_0$  (I и III на рис. 2), тонкими линиями — сепаратрисы для  $\bar{\delta} = \delta_1$  (II на рис. 2), а пунктиром — движение изображающей точки. Из рассмотрения возможных траекторий изображающей точки ясно, что амплитуда  $A$  не может быть больше  $A < M < D_1$ , и для  $A(\xi)$  мы не получим зависимость, близкую к начальному приближению.

Пусть  $\frac{4}{32} \delta_2^2 / \delta_4 > \delta_1 > \frac{3}{32} \delta_2^2 / \delta_4$  (рис. 4, б). Из рассмотрения возможных движений изображающей точки ясно, что  $A$  может принимать значения, близкие к  $D_1$ . Следовательно, для того чтобы уравнение (11) могло иметь решение, близкое к начальному приближению, нужно, чтобы  $\delta_1 \geq$

$$\geq \frac{3}{32} \delta_2^2 / \delta_4, \text{ или}$$

$$\delta_0 + \frac{4(L-l)^2 l^2}{D^2 \omega^2 L^2} (\Phi_1 - \Phi_2)^2 \geq \frac{3}{32} \delta_2^2 / \delta_4. \quad (12)$$

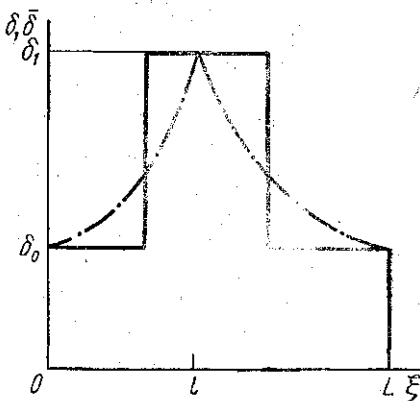


Рис. 3. Зависимость  $\delta$  и  $\bar{\delta}$  от пространственной переменной  $\xi$

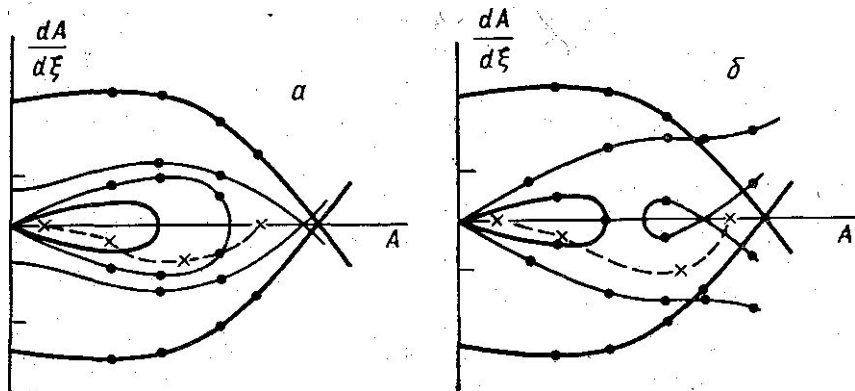


Рис. 4. Фазовый портрет системы (11) для  $\delta_1 < \frac{3}{32} \delta_2^2 / \delta_4$  (а) и для  $\frac{4}{32} \delta_2^2 / \delta_4 > \delta_1 > \frac{3}{32} \delta_2^2 / \delta_4$

Получаемые из неравенства (12) значения коэффициента диффузии  $D < D_{кр}$  можно рассматривать лишь как довольно грубую оценку области коэффициентов диффузии  $D$ , при которых система (1) имеет ступенеобразные решения. Сравнение  $D_{кр1}$ , получаемого из соотношения (12), и  $D_{кр2}$ , получаемого на ЭЦВМ, дало хорошее совпадение ( $D_{кр1}$  и  $D_{кр2}$  — величины одного порядка).

Рассмотрим результаты исследования на ЭЦВМ устойчивости ступенеобразного решения. Оказывается, что ступенеобразные решения неустойчивы к возмущениям, сдвигающим их фронт вдоль координаты  $\xi$ .

Такая неустойчивость более всего соответствует безразличному состоянию равновесия. В фазовом пространстве переменных  $A, \frac{dA}{d\xi}, \frac{d\varphi}{d\xi}$  это, по всей видимости, соответствует семейству замкнутых траекторий. На примере ступенеобразных решений хорошо видна принципиальная разница между непрерывными и соответствующими им дискретными (в данном случае конечно-разностная сетка) системами. Так, в дискретной системе, для того чтобы сместить фронт ступенеобразного решения на одну ячейку, необходимы конечные (большие некоторого порогового значения) возмущения. В непрерывной системе даже сколь угодно малые возмущения вызывают тоже малые смещения фронта. Порог в первом случае обусловлен дискретностью системы.

Дискретным аналогом системы уравнений (1) является цепочка из  $n$  автогенераторов типа Ван дер Поля с жестким режимом самовозбуждения, связанных через два коэффициента связи, пропорциональных  $D_1$  и  $D_2$ . Процессы синхронизации в такой цепочке автогенераторов исследовались нами на аналоговой модели для решения дифференциальных уравнений высокого порядка.

Использование аналоговой модели позволило рассмотреть пространственно неоднородную систему, в частности, ввести расстройку по частоте между генераторами в цепочке. В работе [4] изложены результаты исследования ширины полосы синхронизации, синхронной частоты и стационарных разностей фаз между генераторами в цепочке из автогенераторов с мягким режимом самовозбуждения. Здесь мы остановимся на результатах, касающихся исследования процессов синхронизации в цепочке из автогенераторов типа Ван дер Поля с жестким режимом самовозбуждения. Если возбуждены все генераторы в цепочке, то наблюдаемые в ней процессы полностью совпадают с процессами в цепочке из генераторов с мягким режимом самовозбуждения.

В случае, если какое-то количество генераторов в цепочке не возбуждено, и коэффициент связи меньше некоторого критического значения, то в них происходят вынужденные колебания с частотой возбужденных генераторов. Если невозбужденные генераторы находятся в середине цепочки, то получается две независимые синхронные группы автогенераторов, разделенные несколькими невозбужденными генераторами. В невозбужденных генераторах происходят вынужденные колебания с частотой  $\omega_1$  первой группы генераторов, так и с частотой  $\omega_2$  второй группы (биения с частотой  $\omega_1 - \omega_2$ ). При коэффициентах связи, больших критического, все генераторы возбуждаются один за другим.

Итак, в автоколебательной системе с жестким режимом самовозбуждения, которая является моделью химической реакции, протекающей в одномерном пространстве, можно наблюдать три физических реализуемых режима. Первый, когда все точки пространства совершают синхронные колебания с амплитудой автоколебаний «точечного» генератора. Второй, когда все точки пространства находятся в положении равновесия, автоколебаний нет. И, наконец, третий режим, когда часть пространства совершает автоколебания с амплитудой, близкой к амплитуде «точечного» генератора, а в другой части пространства наблюдаются вынужденные колебания. Получена оценка для коэффициентов диффузии  $D = \frac{1}{2}(D_1 + D_2)$ , при которых возможен третий режим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жаботинский А. М. Сб. «Колебательные процессы в биологических и химических системах». М., «Наука», 1967.

2. Полякова М. С., Романовский Ю. М., Сидорова Г. А. «Вести Моск. ун-та», физ., астрон., 6, 86, 1968.
3. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М., Физматгиз, 1958.
4. Малафеев В. М., Полякова М. С., Романовский Ю. М. «Изв. вузов», радиофизика, 13, 6, 1970.

Поступила в редакцию  
3.9 1970 г.

Кафедра  
общей физики для мехмата

---