

В. А. ВАСИЛЬЕВ, М. С. ПОЛЯКОВА

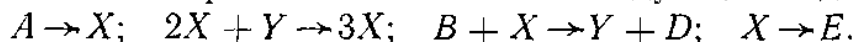
НЕКОТОРЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВЕДУЩИХ ЦЕНТРОВ

На примере модели автоколебательной химической реакции Тьюринга рассмотрены процессы распространения волн в одномерном реакторе с учетом простой и взаимной диффузии реагирующих веществ. Проводится сравнение свойств моделей с экспериментальными данными.

В последнее время все больший интерес привлекают к себе пространственные эффекты, возникающие при протекании автоколебательных химических реакций в достаточно больших объемах. В [1] экспериментально показано, что в однородных активных химических средах в результате локальных возмущений возникают небольшие области — ведущие центры, период колебаний концентраций реагирующих веществ в которых меньше периода синфазных колебаний всей остальной среды. От ведущих центров распространяются волны химической активности с постоянной скоростью. Ведущие центры синхронизуют всю систему по своему периоду колебаний, причем ведущие центры с меньшими периодами «захватывают» центры с большими периодами. Они могут возникать самопроизвольно в любом месте реактора в результате флуктуаций концентраций.

Имеющиеся в литературе модели ведущих центров являются либо полуэмпирическими [2], либо используют среды с аксиоматически выбранными свойствами [3] и не объясняют механизма образования и закрепления ведущих центров. В данной работе построено несколько кинетических математических моделей ведущих центров на примере гипотетической автоколебательной химической реакции Тьюринга [4].

Цепь реакций Тьюринга записывается в следующем виде:



Здесь A и B — исходные вещества, E и D — продукты реакции, X и Y — промежуточные вещества.

На основе приведенной схемы можно написать следующие кинетические уравнения для концентраций промежуточных веществ:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= A + X^2Y - (B + 1)X, \\ \frac{dY}{dt} &= BX - X^2Y. \end{aligned} \tag{1}$$

Система уравнений (1) имеет на фазовой плоскости переменных X, Y единственную особую точку с координатами $X_0=A, Y_0=B/A$, устойчивую, если $B < 1+A^2$. Если же $B > A^2+1$, то особая точка неустойчива и у системы (1) есть предельный цикл.

Исследуем свойства этого предельного цикла в случае гармонических и релаксационных колебаний.

Если $B = A^2 + 1 + 2\delta$ ($\mu = \frac{\delta}{A} \ll 1$), то система (1) слабонелинейная. Далее, используя метод Боголюбова—Митропольского [5], можно получить укороченные уравнения первого приближения для амплитуды автоколебаний:

$$\frac{da}{dt} = \frac{a}{2A} [2\delta - 3a^2]. \quad (2)$$

Из (2) видно, что амплитуда предельного цикла равна $a_0 = (B - A^2 - 1)/3$, и он устойчив.

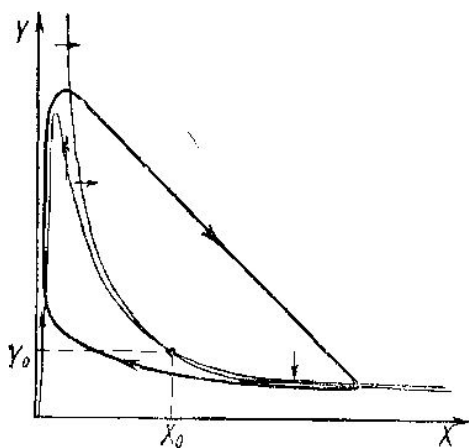


Рис. 1. Главные изоклины и форма предельного цикла системы уравнений (1) в сильно нелинейном случае $[B > (A+1)^2]$

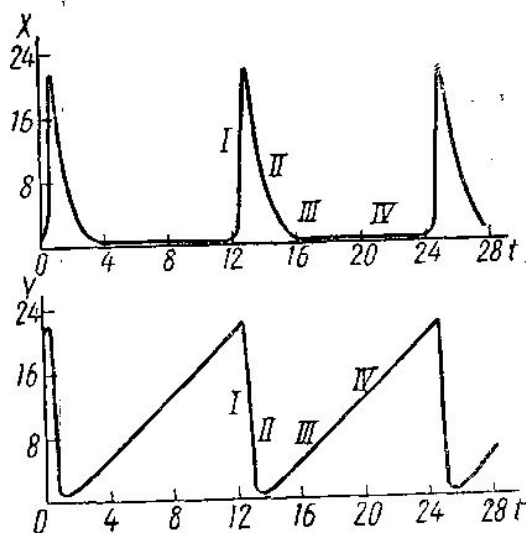


Рис. 2. Зависимость величин X и Y от времени, полученных интегрированием системы уравнений (1) на ЭЦВМ при $A=2$ и $B=12$

Если $B > (A+1)^2$, то особая точка системы уравнений (1) является неустойчивым узлом. Применение метода Боголюбова—Митропольского для определения параметров предельного цикла в этом случае, который соответствует релаксационным колебательным режимам системы, невозможно. Поэтому для получения характеристик предельного цикла использовались качественные методы, а точность полученных оценок проводилась посредством численного интегрирования системы (1) на ЭВМ.

На рис. 1 показаны главные изоклины системы уравнений (1) и форма предельного цикла, а на рис. 2 представлена форма колебаний переменных X и Y , полученная численным интегрированием системы (1).

Римскими цифрами обозначены характерные участки предельного цикла. Упрощая уравнения (1) на каждом из участков и интегрируя полученные уравнения, можно получить оценки для времен движения изображающей точки по этим участкам.

Для I участка $X \gg 1$, $Y \gg 1$, $Y \simeq \text{const} - X$,

$$T_I \simeq -\frac{1}{B} [\ln(1 - B/C^2) + 2(B/C^2) \ln B/C^2].$$

Для II участка $\dot{Y} \simeq 0$, $\dot{X} \simeq A - X$,

$$T_{II} \simeq 2 \ln \left(\frac{B+1}{2A} \right).$$

Для III участка получение точных оценок затруднено, но машинные эксперименты показывают, что T_{III} порядка T_{II} .

Для IV участка $X \simeq 0$, $Y \simeq A$,

$$T_{IV} \simeq \left(\frac{B+1}{2A} \right)^2.$$

При $B > (A+1)^2$, $A > 1$ погрешность приведенных формул не превышает 10%. Как видим, в указанной области параметров выполняется соотношение $T_{IV} \gg T_{III} \simeq T_{II} > T_I$. Поэтому для оценки периода колебаний системы уравнений (1) можно пользоваться приближенной формулой $T \simeq T_{IV}$.

Пусть реакция Тьюринга протекает в одномерном кольцевом реакторе длиной l . Учитывая только простую диффузию веществ X и Y , получим следующую систему дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2 Y - (B+1)X + D_{XX} \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2 Y + D_{YY} \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2}$$

с граничными условиями

$$\left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_l = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_0, \quad \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_l = \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_0, \quad X|_l = X|_0, \quad (4)$$

$Y|_l = Y|_0$ — кольцевой реактор.

Рассмотрим случай, когда система уравнений (3) является сильно-нелинейной, т. е. $\frac{B-A^2-1}{A} \gg 1$. Будем считать, что область среды находится в возбужденном состоянии, если изображающая точка движется по I участку предельного цикла (см. рис. 1).

В этой терминологии процесс распространения волны состоит в перемещении возбужденной области вдоль реактора. Посмотрим, когда будет распространяться возбуждение от возбужденной области к соседней.

Если $D_{XX} = 0$, а $D_{YY} \neq 0$, то возбужденная область не способна возбуждать соседнюю, более того, связь с возбужденной областью может лишь задержать изображающую точку соседней области в районе IV участка предельного цикла. Ясно, что при такой связи волна не будет распространяться. Устойчивым является синхронный режим.

Если $D_{YY} = 0$, а $D_{XX} > D_{кр}$, то связь с возбужденной областью резко ускорит переход изображающей точки соседней с ней области с IV участка предельного цикла на I. Это означает, что в этом случае возбужденная область будет перемещаться, т. е. при такой связи возможно распространение волны. Величина $D_{кр}$ зависит от параметров A и B , а также от величины фазового сдвига между возбужденной и соседней с ней областью.

Таким образом, при $D_{XX} > D_{кр}$ и соответствующем выборе начальных условий возможно распространение возбуждения. Однако диффузионная связь со временем может лишь сблизить изображающие точки соседних областей, что при выбранной форме предельного цикла приводит к выравниванию фаз колебаний.

Система уравнений (3) решалась на ЭЦВМ. Начальные условия выбирались так, чтобы одна область опережала по фазе остальные. В системе пробегает одна или несколько волн, а затем устанавливается синфазный режим колебаний.

Аналогичные расчеты показали, что в случае гармонических колебаний у системы (3) нет устойчивых решений в виде стационарных бегущих волн.

Таким образом, как в случае гармонических, так и в случае релаксационных колебаний у системы (3) отсутствуют устойчивые режимы типа стационарных бегущих волн, соответствующие ведущим центрам. По-видимому, можно утверждать, что этот вывод справедлив для систем вида (3) с любой другой кинетикой реакции, если у системы есть предельный цикл треугольной формы. В работе [6] рассмотрена система вида (3), кинетика реакции в которой описывается известным уравнением Ван-дер-Поля. Показано, что в такой системе возможны устойчивые бегущие волны. Однако их возбуждение требует специальных начальных условий. Большинство же начальных условий приводит к синфазному режиму, т. е. и в этой системе нет волновых решений, соответствующих ведущим центрам.

Волновые решения типа ведущих центров можно получить для гетерогенной модели, если предположить, что коэффициенты A и B в системе уравнений (3) зависят от пространственной координаты ξ следующим образом. Величины параметров A и B постоянны по пространству, за исключением одной области (области ведущих центров), в которой они выбраны так, чтобы собственная частота колебаний этой области превышала частоту синхронных колебаний среды. Обратный случай не интересен, так как, очевидно, устойчивым тогда будет лишь синхронный режим колебаний. Система уравнений (3) решалась на ЭЦВМ при граничных условиях в виде (4) и для реактора в виде линии с непроницаемыми на концах стенками:

$$\left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_0 = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_l = \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_0 = \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_l = 0. \quad (5)$$

Система (3) решалась в следующей области значений параметров: $A = 1 \div 2,2$; $B = 6 \div 12$; $D_{YY} = 0,05 \div 0,10$; $D_{XX} = 0,1 \div 0,2$ ($D_{XX} > D_{кр} \approx 0,1$).

Сформулируем кратко результаты машинного эксперимента.

Система уравнений (3) имеет в качестве решения режим типа ведущих центров, т. е. из области неоднородности по параметру разбегаются волны. Этот режим устойчив, если собственная частота колебаний области неоднородности выше частоты синхронных колебаний среды. Характер распространения волн в случаях неоднородности, заданной в центре линии и на кольце, практически одинаков. Если в системе задать две неоднородности, то колебания ведущих центров с большей частотой захватывают область другого ведущего центра. В стационарном режиме существует лишь один ведущий центр. Скорость распространения волны увеличивается с увеличением расстояния до неоднородности; эта скорость в любой точке приблизительно пропорциональна $\sqrt{D_{XX}}$. Такой результат совпадает с оценками, полученными теоретически в [7] для скорости распространения вещества, участвующего в автокаталитической реакции.

Итак, система уравнений (3) с зависящими от ξ параметрами довольно хорошо описывает ведущие центры. Однако в рамках данной модели остается неясным механизм, приводящий к неоднородности параметра. В эксперименте до сих пор неоднородность обнаружить не удалось. Однако можно предположить, что параметры A и B сами являются концентрациями некоторых веществ, и попытаться построить модель, в которой распределение A и B в пространстве будет соответствовать вышеуказанному. Такая модель рассмотрена в [8]. В построенной в [8] модели возможны режимы типа стационарных устойчивых бегущих волн, однако модель не описывает некоторые особенности эксперимента А. М. Жаботинского: волна бежит как от ведущего центра, так и к нему, на достаточно больших расстояниях от ведущих центров среда перестает быть автоколебательной ($B < A^2 + 1$); частота ведущих центров определяется лишь параметрами системы и не зависит от начальных флуктуаций.

Для построения модели гомогенной активной среды, в которой возможны устойчивые режимы типа ведущих центров, можно использовать явление взаимной диффузии, при которой поток i -того вещества зависит не только от градиента концентрации этого вещества, как при простой диффузии, но и от градиентов других веществ, образующих данную смесь. Уравнение для потока i -того вещества записывается следующим образом:

$$I_i = \sum_j D_{ij} \nabla C_j. \quad (6)$$

Здесь C_j — концентрация j -того вещества, $\|D_{ij}\|$ — матрица коэффициентов диффузии, причем члены матрицы должны удовлетворять соотношениям взаимности Онзагера. Недиagonальные коэффициенты матрицы диффузии должны стремиться к нулю, когда концентрация диффундирующего вещества стремится к нулю, т. е. $D_{ij} \rightarrow 0$ ($i \neq j$), если $C_i \rightarrow 0$. Обычно полагают, что коэффициенты взаимной диффузии малы, однако для растворов электролитов эти коэффициенты могут достигать значительной величины. Здесь уместно сослаться на работу Р. Вендта [9], который работал с растворами Na_2SO_4 и H_2SO_4 в воде и установил, что в этой смеси $D_{23} \simeq D_{32} \simeq D_{22} = D_{33}$. Поэтому интересно рассмотреть роль взаимной диффузии в распространении волн в активной среде и возникновении режимов ведущих центров.

Видоизменим нашу модель следующим образом. Предположим, что параметр A является концентрацией некоторого вещества A , причем вещество A образуется из вещества ω в результате реакции первого порядка $A \rightleftharpoons \omega$, и будем считать, что диффузия вещества A зависит от градиентов веществ X и Y . Тогда соответствующая система уравнений запишется в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A + X^2 Y - (B + 1) X + D_{XX} \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y + D_{YY} \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial A}{\partial t} &= \omega - \alpha A + D_{AA} \frac{\partial^2 A}{\partial \xi^2} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[A \left(D_{AX} \frac{\partial X}{\partial \xi} + D_{AY} \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

с граничными условиями для кольцевого реактора

$$X|_0 = X|_l; \quad \frac{\partial X}{\partial \xi} \Big|_0 = \frac{\partial X}{\partial \xi} \Big|_l; \quad Y|_0 = Y|_l; \quad \frac{\partial Y}{\partial \xi} \Big|_0 = \frac{\partial Y}{\partial \xi} \Big|_l; \quad A|_0 = A|_l; \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_0 = \left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_l$$

или для реактора с непроницаемыми стенками

$$\left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_0 = \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_l = \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_0 = \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_l = \left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_0 = \left. \frac{\partial A}{\partial \xi} \right|_l = 0. \quad (9)$$

Для того чтобы в системе (7) были режимы типа ведущих центров, нужно получить стабильное опережение фазой ведущих центров

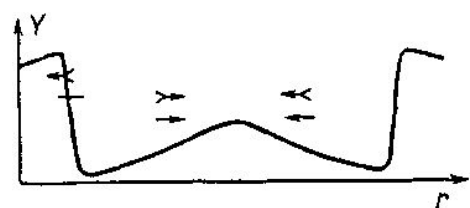
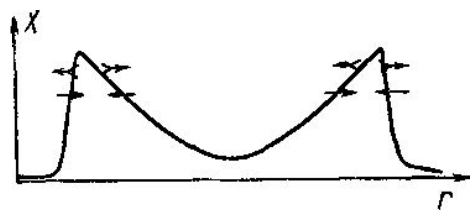


Рис. 3. Примерная форма профилей концентрационных волн веществ X и Y в системе Тьюринга. Стрелки показывают направления градиентов веществ X или Y , двойные стрелки показывают направления потоков вещества A при $D_{AX} > 0$ и $D_{AY} < 0$

фаз остальной части среды. Для этого достаточно, чтобы в $\xi < \xi_0$ среды, когда изображающая точка ведущих центров движется по II участку фазовой траектории (см. рис. 1), и, наоборот, $A(\text{в ВЦ}) > A(\text{среды})$, когда эта точка движется по IV участку, так как это приведет к уменьшению периода колебаний ведущих центров. Причем такое распределение A должно быть устойчивым. Опираясь на исследование системы (3) с изменяющимся по пространству параметром A , можно качественно представить вид профилей волн концентраций веществ X и Y (рис. 3). Стрелками на рисунке показаны направления потоков вещества A при $D_{AX} > 0$, $D_{AY} < 0$. Такое направление потоков вещества A способствует поддержанию необходимого распределения вещества A (неоднородности A), т. е. ведет к образованию устойчивых ведущих центров.

Система уравнений (7) численно интегрировалась на ЭЦВМ при граничных условиях (8) и (9) методом конечных разностей по явной схеме при следующих значениях параметров: $B = 9 \div 12$; $\omega = 1 \div 2$; $D_{XX} = 0,1 \div 0,2$; $D_{YY} \approx D_{AA} = 0,06 \div 0,10$; $D_{AX} = 0,2 \div 0,05$; $D_{AY} = -0,02 \div -0,05$; $\alpha \approx 1$. Из анализа полученных решений можно сделать следующие выводы.

Система уравнений (7) при соответствующем задании начальных условий имеет решением устойчивые режимы ведущих центров во всей указанной выше области значений параметров (вне этой области система не исследовалась). Профили волн веществ X и A в режиме ведущих центров показаны на рис. 4. Система уравнений (7) с постоянными коэффициентами является моделью гомогенной среды. Приведенные на рис. 4 профили являются результатом численного интегрирования системы уравнений (7) на ЭЦВМ при $\alpha = 1$; $\omega = 2$; $B = 12$; $D_{XX} = 0,2$; $D_{YY} = D_{AA} = 0,06$; $D_{AX} = -D_{AY} = 0,04$; $n \geq 3$.

Частота колебаний в режиме ведущих центров на 3—5% больше синхронных колебаний среды.

Перед волной вещества X бежит волна вещества A , которая ускоряет переход среды в возбужденное состояние, ввиду этого увеличение коэффициента взаимной диффузии способствует увеличению скорости распространения волны.

Способы перевода системы из синхронного режима колебаний в режим ведущих центров могут быть самыми разнообразными, необходимо лишь однажды перебросить изображающую точку одной области

с IV участка фазовой траектории на I участок, оставив остальные области на IV, и в этой области разовьются ведущие центры, т. е. точка образования ведущего центра определяется начальными условиями, а не гетерогенностью среды.

Для возникновения ведущих центров на краю линии требуются меньшие отклонения значений концентраций от синхронных, чем для образования ведущих центров в середине линии.

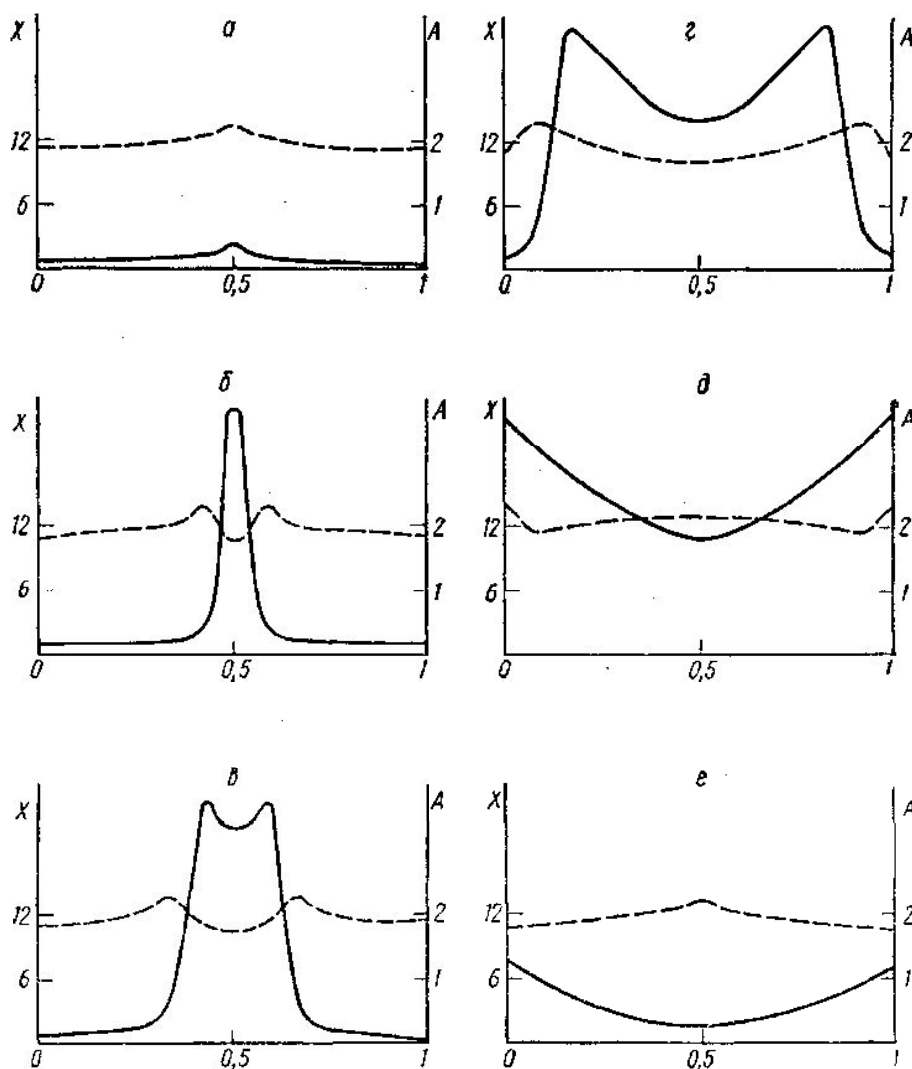


Рис. 4. Профили установившихся волн концентраций веществ X (сплошная линия) и A (штриховая линия)

Приведенная модель описывает многие свойства ведущих центров, наблюдавшиеся в эксперименте [1, 2], кроме одного. В эксперименте разные ведущие центры имеют разные частоты, в 1,5—2 раза бóльшие частоты синхронных вспышек. В нашей модели частота в режиме ведущих центров полностью определяется значениями D_{ij} , α , ω , β . Это явление, по-видимому, можно объяснить, если рассматривать модель не однородного, а двумерного или трехмерного реактора, в котором имеются гетерогенности. Частота может зависеть от геометрии гетерогенности, так как от нее зависят величины потоков веществ, а они-то и определяют частоту колебаний.

В заключение авторы приносят благодарность А. М. Жаботинскому, А. Н. Заикину и Ю. М. Романовскому за полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жаботинский А. М., Заикин А. Н. В сб.: «Колебательные процессы в биологических и химических системах», т. 2. Пушино-на-Оке, 1971, стр. 279—288.
2. Zaikin A. N., Zhabotinsky A. M. *Nature*, **225**, 535, 1970.
3. Кринский В. И. В сб.: «Колебательные процессы в биологических и химических системах», т. 2. Пушино-на-Оке, 1971, стр. 284.
4. Turing A. *Phil. Frans. Roy. Soc. (L.)*, **B237**, 37, 1952.
5. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М., 1958, гл. IV.
6. Полякова М. С., Романовский Ю. М., Сидорова Г. А. В сб.: «Прикладная математика и кибернетика». М., 1973, стр. 95.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1967.
8. Пригожин И., Николис Ж. «Успехи физических наук», **109**, 3, 517, 1973.
9. Wendt R. P. *J. Physic. Chem.*, **66**, 7, 1279, 1962.

Поступила в редакцию
8.6 1973 г.

Кафедра
общей физики для мехмата