

УДК 539.19; 620.681

## ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ РЕАКЦИОННО-ДИФFUЗИОННЫХ СИСТЕМАХ

В.В. Красильников\*, С.Е. Савотченко

Белгородский государственный университет  
Российская Федерация, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

В рамках модели химической реакции показано, что учет неидеальности системы приводит к необходимости использования эволюционного уравнения для концентрации реагента, содержащего ее градиенты старших порядков и особого вида нелинейные слагаемые. Установлено, что в рассматриваемой реакционно-диффузионной системе образуются несколько типов новых пространственных неоднородных структур. Показано, что учет неидеальности системы приводит к возникновению волн концентрации, соответствующих периодическому решению эволюционного уравнения, которое найдено в аналитическом виде. Сформулированы условия существования пространственных структур, периодических и уединенных волн в зависимости от концентрации начального компонента и параметров неидеальности в рассматриваемой системе. На основе модели химической реакции с двумя промежуточными веществами с мономолекулярными и бимолекулярными процессами проанализирована роль неидеальности диффузионных потоков. Показано, что в таких системах образуются новые типы пространственных структур. Доказана возможность образования временных диссипативных структур (предельного цикла) вследствие неидеальности диффузионных процессов в рассматриваемых системах. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БелГУ, РФФИ № 03-02-16263, № 03-02-17695.

### ВВЕДЕНИЕ.

Известно, что учет неидеальности системы и неоднородности диффузионных процессов, происходящих в ходе химической реакции, приводит к появлению в кинетическом уравнении для концентрации реагентов слагаемых, представляющих собой производные старшего порядка от концентрации и нелинейные члены не степенного вида [1]. В последние годы активизировалось рассмотрение подобных уравнений в различных приложениях (например, [2,3]). Как правило, даже в случае нелинейных уравнений достаточно простого вида, описание таких процессов самоорганизации носит качественный характер, так как получение точных аналитических решений весьма затруднительно.

В данной работе на основе модели химической реакции, предложенной Шлеглем [4], предлагается учесть неидеальность раствора и неоднородность диффузионных процессов. Будет показано, что такой учет приводит к обобщению модели Шлегля и основан на нелинейном дифференциальном уравнении со старшими пространственными производными и особого вида нелинейностями, описывающем эволюцию концентрации реагента. Хотя классическая модель Шлегля не имеет конкретных реализаций, она является весьма важной модельной задачей, в рамках которой могут наблюдаться неравновесные фазовые переходы.

В неидеальных системах нарушается закон Фика в классической форме и закон действующих масс. Нарушение идеальности диффузии часто учитывается в виде модификации закона Фика [5-7], приводящей к включению в эволюционное уравнение для концентрации реагента слагаемых с ее градиентами высоких порядков.

\* [kras@bsu.edu.ru](mailto:kras@bsu.edu.ru)

Помимо таких поправок, неидеальность системы характеризуется избыточным термодинамическим потенциалом. Предполагается, что система представляет собой «регулярный раствор» [8], в котором все молекулы упакованы одним и тем же способом и занимают один и тот же объем. Тогда избыточный термодинамический потенциал записывается в виде [9]:

$$G = \frac{1}{n} \sum_{i \leq j} w_{ij} n_i n_j,$$

где  $n$  – полное число молей в системе,  $n_i$  – число молей молекул  $i$ -ого сорта, а величина  $w_{ij}$  определяется формулой  $w_{ij} = (2\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj})\theta$ , в которой  $\varepsilon_{ij}$  – энергия взаимодействия между молекулами  $i$ -ого и  $j$ -ого сортов, а числовой множитель  $\theta$  определяется моделью жидкого состояния. Величина  $w_{ij}$  характеризует неидеальность системы, связанную со взаимодействием молекул в растворе и обычно  $w_{ij} > 0$ . В случае бинарных растворов удобнее ввести параметр  $w = w_{12}/RT$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $T$  – температура раствора. Этот параметр в дальнейшем будем называть параметром неидеальности. Введение в рассмотрение такого параметра приводит к модификации выражения для химического потенциала и, в конечном итоге, к зависимости коэффициента диффузии вещества от его концентрации [10].

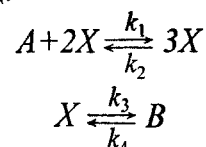
В данной работе показано, что последовательный учет нарушения идеальности системы приводит к образованию разнообразных пространственных неоднородных структур. Они могут быть стабильными в ходе химической реакции при определенных условиях, ограничивающих значения начальных концентраций компонентов и параметров всей системы. Некоторые типы пространственных неоднородных структур реализуются только при учете неидеальности, и в идеальных системах не образуются.

Параметры, характеризующие неидеальность системы, являются коэффициентами при нелинейных слагаемых и старших пространственных производных в эволюционном уравнении. Это позволяет рассматривать отклонение системы от идеальной как существенно нелинейное явление. Условия существования и устойчивости пространственных неоднородных структур определяются, в основном, именно параметрами, характеризующими неидеальность системы. Вывод этих условий проведен на основе линеаризованного уравнения. Подобные явления, когда некоторые свойства нелинейных систем могут быть определены из линеаризованных уравнений, рассматривались в приложении к описанию процессов рассеяния возбуждений в нелинейных средах с пространственной дисперсией в [11, 12].

## ЭВОЛЮЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ.

Будем исходить из обобщения известной модели Шлегля [4], считая, что химическая система представляет собой смесь веществ  $A$ ,  $B$  и  $X$ , причем она является открытой для поступления из внешней среды веществ, способных превращаться в  $X$  внутри реакционного объема. Будем также предполагать, что протекающие в этой системе процессы являются изотермическими и изобарическими, а также, что система находится в состоянии механического равновесия (но не термодинамического) и не подвержена воздействию внешних полей.

Рассмотрим реакцию, когда исходное вещество  $A$  превращается в конечный продукт  $B$  через промежуточное вещество  $X$ , катализирующее свое собственное образование. Схема такой реакции имеет вид:



где  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей реакций, являющиеся положительными величинами.

На основе закона действующих масс предполагаем, что скорость изменения концентрации каждого компонента пропорциональна частоте соударений молекул, участвующих в реакции компонентов. При этом сама частота соударений пропорциональна их концентрации.

Нас будет интересовать уравнение, описывающее эволюцию концентрации промежуточного реагента  $X$ . Будем считать, что концентрация зависит от времени  $t$  и пространственных координат:  $X=X(t, \mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор. Скорость изменения концентрации реагента  $X$  можно записать в виде:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{diff} + \left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{chem}, \quad (1)$$

где  $\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{diff}$  – часть изменения концентрации, обусловленная диффузионными процессами, а  $\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{chem}$  – часть изменения концентрации, обусловленная чисто химической кинетикой.

Рассмотрим структуру каждой такой части в отдельности. Изменение концентрации, обусловленное химической кинетикой, элементарно записывается на основе закона действующих масс исходя из схемы рассматриваемой реакции в виде [9]:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{chem} = k_1 A X^2 - k_2 X^3 - k_3 X + k_4 B. \quad (2)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $X$  – концентрации соответствующих реагентов. Это подразумевает, что  $A \geq 0$ ,  $B \geq 0$  и  $X \geq 0$ . Будем рассматривать случай, когда концентрации веществ  $A$  и  $B$  постоянны, что означает компенсацию потоком извне их производства внутри системы.

В [9] было показано, что в состоянии термодинамического равновесия концентрации реагентов не произвольны, а связаны соотношениями:

$$B^{(eq)} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} A^{(eq)}, \quad X^{(eq)} = \frac{k_1}{k_2} A^{(eq)}. \quad (3)$$

Нарушение связи между равновесными концентрациями реагентов (3) будет означать вывод системы из состояния термодинамического равновесия.

Теперь рассмотрим при учете неидеальности системы изменение концентрации, обусловленное диффузионными процессами. В модели Шлегля предполагается, что промежуточный компонент  $X$  и компоненты  $A$  и  $B$  образуют регулярный раствор, причем неидеальным считается только взаимодействие между  $X$  и другими компонентами. В [10] было показано, что из выражения для соответствующего химического потенциала при  $X \ll 1$  вытекает линейная зависимость коэффициента диффузии вещества  $X$  от его концентрации:

$$D(X) = D \cdot (1 - 2wX), \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии в идеальной системе, считающийся постоянным (при постоянной температуре), что подтверждается экспериментальными данными. Величина  $w$  есть определенный выше параметр неидеальности системы. В стехиометрических коэффициентах, входящих в обусловленное химической кинетикой изменение концентрации, описанной неидеальностью будем пренебрегать.

Нарушение идеальности диффузионного процесса можно учесть путем модификации закона Фика, предложенной в [5-7]. В основе такой модификации лежит разделение свободной энергии на две части [5], одна из которых  $f_0[X(\mathbf{r})]$  соответствует свободной энергии однородной жидкости, а вторая учитывает неоднородность фаз путем введения члена, пропорционального квадрату градиента концентрации  $\nabla X$ :

$$f[X(\mathbf{r})] = f_0[X(\mathbf{r})] + K[\nabla X(\mathbf{r})]^2/2, \quad (5)$$

где коэффициент  $K > 0$  характеризует неоднородность диффузионного потока, и поэтому в дальнейшем будет называться параметром неоднородности и считаться постоянным. С учетом этого, плотность диффузионного потока  $\mathbf{j}$  записывается в виде модифицированного закона Фика:

$$\mathbf{j} = -D(X) \cdot \nabla \frac{\partial f[X(\mathbf{r})]}{\partial X(\mathbf{r})} = -D(X) \cdot \nabla (X - K \nabla^2 X), \quad (6)$$

где вычислена функциональная производная от (5). Поскольку уравнение баланса для концентрации имеет вид:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{diff} = -\text{div} \mathbf{j}, \quad (7)$$

то, подставляя плотность потока (6) в (7) и учитывая зависимость (4), получим уравнение для эволюции концентрации:

$$\left( \frac{\partial X}{\partial t} \right)_{diff} = D \nabla^2 X - DK \nabla^4 X - 2Dw[(\nabla X)^2 + X \nabla^2 X] + 2DKw[\nabla X \nabla^3 X + X \nabla^4 X]. \quad (8)$$

Уравнение (8) имеет феноменологический характер, и без учета неидеальности (то есть при  $w=0$ ) было предложено Каном и Хилльярдом [6], которое качественно сводится к добавлению в уравнение, задающее закон Фика, дополнительного слагаемого, пропорционального четвертой производной от концентрации  $\nabla^4 X$ . Подобное уравнение при  $w=0$  в дальнейшем развивалось в ряде работ путем учета тепловых флуктуаций и при описании разделения фаз [7, 13].

Неидеальность внутренних свойств системы в уравнении (8) учтена особого вида нелинейными слагаемыми, а неоднородность диффузионных потоков – слагаемым с градиентом четвертого порядка. В дальнейшем связанные с ними эффекты будем считать малыми, и поэтому пренебрежем последними двумя нелинейными слагаемыми высокого порядка малости в уравнении (8).

Подставив в (1) выражения (2) и (8) с учетом сделанных предположений, получим эволюционное уравнение, описывающее изменение концентрации реагента  $X$ :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \nabla^2 X - DK \nabla^4 X - 2Dw[(\nabla X)^2 + X \nabla^2 X] + k_4 B - k_3 X + k_1 A X^2 - k_2 X^3. \quad (9)$$

Уравнение (9) при  $w=0$  можно привести к обобщенному уравнению Свифта-Хоенберга [14,15].

Будем предполагать, что рассматриваемая система является одномерной, конечной и подчиняющейся граничным условиям определенного вида. Тогда в уравнении (9) вместо  $\nabla X$  можно записать  $X'_x$  и т.д., имея в виду обыкновенные производные по координате  $x$ :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D(X''_{xx} - KX^{(4)}_{4x}) - 2Dw[(X'_x)^2 + XX''_{xx}] + k_4 B - k_3 X + k_1 A X^2 - k_2 X^3. \quad (10)$$

## ОДНОРОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ.

Однородными принято называть состояния, в которых концентрация реагента не зависит от пространственной координаты и постоянна во всем объеме системы  $-l \leq x \leq l$ . Такие состояния реализуются при отсутствии диффузионных потоков в системе. Стационарные состояния определяются из эволюционного уравнения при условии, что

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 0.$$

Однородные состояния, как стационарные, так и нестационарные, а также анализ их устойчивости достаточно подробно рассмотрены в литературе [4,9]. Кратко приведем основные

## ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ...

результаты линейного анализа устойчивости однородных стационарных состояний, на которые будем неоднократно ссылаться в дальнейшем.

Сначала рассмотрим стационарные однородные состояния. В отсутствие диффузии (при  $D=0$ ) из (10) получается уравнение для нахождения стационарных состояний [9]:

$$X^3 - aX^2 + cX - b = 0, \quad (11)$$

где  $a = \frac{k_1}{k_2} A$ ,  $b = \frac{k_4}{k_2} B$ ,  $c = \frac{k_3}{k_2}$ . Таким образом, вопрос о стационарных состояниях

сводится к анализу корней кубического уравнения (11). Количество и тип корней уравнения (11) зависит от знака выражения  $\Delta = p^3 + q^2$ , где  $p = (c - a^2/3)/3$  и  $q = a^3/27 - ac/6 + b/2$ : при  $\Delta > 0$  имеется один действительный корень и два комплексно-сопряженных, при  $\Delta < 0$  все три корня действительны, в пограничном случае при  $\Delta = 0$  два действительных корня

могут совпадать  $X^{(s_1)} = X^{(s_2)} = \frac{P}{3} - \sqrt[3]{q}$ ,  $X^{(s_3)} = \frac{P}{3} + 2\sqrt[3]{q}$ . Все три корня могут быть

одинаковы, если  $p=q=0$ , тогда реализуются нулевые стационарные состояния  $X^{(s_1)} = X^{(s_2)} = X^{(s_3)} = 0$ . Для этого случая были указаны (см., например, [9]) крити-

ческие значения концентраций компонентов  $A$  и  $B$ :  $A_s = \sqrt{\frac{3k_2k_4}{k_3}}$ ,  $B_s = \frac{1}{k_1} \sqrt{\frac{k_2^3k_3}{27k_4}}$ . Эти

критические значения соответствуют точке бифуркации в пространстве параметров, когда вместо одного стационарного состояния будут реализовываться два или три.

В отсутствие диффузии линеаризация в окрестности стационарного состояния приводит к уравнению:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\omega_0 Z + O(Z^2), \quad (12)$$

где  $Z = X - X^{(s)}$  – отклонение концентрации от стационарного значения,  $O(Z^2)$  – слагаемые квадратичного по  $Z$  порядка малости и выше, а величина  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = 3k_2 X^{(s)^2} - 2k_1 A X^{(s)} + k_3. \quad (13)$$

Решение уравнения (12) имеет вид  $Z(t) = Z_0 e^{-\omega_0 t}$ , где  $Z_0$  – значение отклонения концентрации в начальный момент времени. Это решение описывает однородные нестационарные состояния в рассматриваемой реакционно-диффузионной системе. Как было показано, при  $\omega_0 > 0$  концентрация компонента  $X$  стремится к своему стационарному значению  $X^{(s)}$  при  $t \rightarrow \infty$ , то есть такое решение согласно принципу линейной устойчивости является асимптотически устойчивым. Проведенный ранее [9] анализ показал, что в общем случае при  $\Delta < 0$  в рассматриваемой системе при определенных значениях параметров устойчивыми являются два стационарных состояния. Линейный анализ устойчивости и обсуждение свойств системы в окрестности точки бифуркации ( $A_s, B_s$ ) при учете неидеальности раствора приведен в [16].

Если переписать (13) в виде:

$$\omega_0 = 3k_2 (X^{(s)} - X_1^{(s)})(X^{(s)} - X_2^{(s)}), \quad (14)$$

где  $X_{1,2}^{(s)}(A) = \frac{k_1}{3k_2} \left( A \pm \sqrt{A^2 - A_c^2} \right)$  и  $A_c = \frac{\sqrt{3k_2k_3}}{k_1}$ , то соответствующее однородное

стационарное состояние устойчиво при условиях  $X^{(s)} < X_1^{(s)}$  и  $X^{(s)} > X_2^{(s)}$  (при  $X_1^{(s)} < X_2^{(s)}$ ), если концентрация начального компонента  $A \geq A_c$ . Легко видеть, что в самой критической точке  $A = A_c$  любые однородные решения устойчивы, так как в этом случае выражение (14) примет вид:

$$\omega_0(A_c) = 3k_2 \left( X^{(s)}(A_c) - \sqrt{\frac{k_3}{3k_2}} \right)^2 > 0. \quad (15)$$

В частности, совсем простой вид имеет выражение (15) для стационарного состояния  $X^{(s)}=0$ :  $\omega_0(A_c)=k_3>0$ , которое устойчиво в критической точке  $A=A_c$ .

### КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ УЧЕТЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ.

Проанализируем теперь возникающие в рассматриваемой реакционно-диффузионной системе неоднородные структуры на основе нелинейного уравнения (10), линеаризованного в окрестности однородных стационарных состояний. В результате такой линеаризации для  $Z=X-X^{(s)}$  получается следующее уравнение:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\omega_0 Z + D \cdot L_D[Z], \quad (16)$$

где введен линейный дифференциальный оператор

$$L_D = (1 - 2wX^{(s)}) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - K \frac{\partial^4}{\partial x^4}. \quad (17)$$

Тогда неоднородное нестационарное решение уравнения (16) будет иметь вид:

$$Z(x, t) = \psi(x) e^{-\omega t}, \quad (18)$$

где  $\psi(x)$  – собственная функция оператора (17),

$$\omega = \omega_0 - D\lambda, \quad (19)$$

а  $\lambda$  – собственное число оператора (17). В результате нахождение неоднородных пространственных структур сводится к поиску собственных функций и собственных чисел оператора (17):

$$L_D[\psi(x)] = \lambda \psi(x). \quad (20)$$

Анализ устойчивости пространственных структур сводится к определению знака выражения (19), так как для асимптотической устойчивости решения (18) требуется, чтобы выполнялось условие  $\omega = \omega_0 - D\lambda > 0$ .

Для нахождения собственных функций и собственных чисел оператора (17) будем использовать стандартные граничные условия, соответствующие равенству нулю функции  $\psi(x)$  и ее производной на границах системы при  $x = \pm l$ :

$$\psi(l) = \psi(-l) = \psi'(l) = \psi'(-l) = 0. \quad (21)$$

Таким образом, мы пришли к задаче Штурма-Лиувилля для уравнения (20) при условиях (21). Так как система обладает симметрией относительно начала координат, то собственные функции данной задачи разделяются на две составляющих:

$$\psi(x) = \psi_s(x) + \psi_a(x), \quad (22)$$

где  $\psi_s(x)$  – симметричное состояние, и  $\psi_a(x)$  – антисимметричное состояние.

Для (20) характеристическое уравнение будет иметь вид:

$$Kq^4 - (1 - 2wX^{(s)})q^2 + \lambda = 0, \quad (23)$$

из которого можно определить собственные числа оператора (17) по формуле:

$$\lambda(q) = (1 - 2wX^{(s)})q^2 - Kq^4, \quad (24)$$

причем корни характеристического уравнения (23) определяются непосредственно из граничных условий (21). Введем обозначения

$$q_c^2 = (1 - 2wX^{(s)})/K > 0, \quad \lambda_m = \lambda(q_c/\sqrt{2}) = (1 - 2wX^{(s)})^2/4K,$$

причем  $\lambda(q_c) = 0$ , а величина  $\lambda_m$  есть максимум на кривой (24).

В зависимости от типа корней характеристического уравнения (23) в рассматриваемой системе могут возникать несколько различных типов пространственных неоднородных структур. Проанализируем их.

### 1) Периодические структуры.

При условиях  $X^{(s)} > 1/2w$  и  $0 < \lambda < \lambda_m$  характеристическое уравнение (23) имеет четыре чисто мнимых корня  $q_j = \pm i\kappa_{1,2}$ , ( $j=1,2,3,4$ ), где

$$\kappa_{1,2}^2 = \frac{\kappa_c^2}{2} \pm \sqrt{\frac{\lambda_m - \lambda}{K}} > 0, \quad (25)$$

и обозначено  $\kappa_c^2 = (2wX^{(s)} - 1)/K > 0$ . В этом случае собственные функции задачи имеют вид (22), где

$$\psi_s(x) = C_{1s} \cos \kappa_1 x + C_{2s} \cos \kappa_2 x, \quad (26)$$

$$\psi_a(x) = C_{1a} \sin \kappa_1 x + C_{2a} \sin \kappa_2 x. \quad (27)$$

Рассмотрим сначала симметричные периодические структуры. Подстановка решения (26) в граничные условия (21) приводит к системе линейных однородных алгебраических уравнений относительно вектора констант  $C_s = (C_{1s}, C_{2s})$ , которая имеет вид  $A_s C_s = 0$ , где матрица системы:

$$A_s = \begin{pmatrix} \cos \kappa_1 l & \cos \kappa_2 l \\ -\kappa_1 \sin \kappa_1 l & -\kappa_2 \sin \kappa_2 l \end{pmatrix}.$$

Для существования нетривиального решения данной системы необходимо, чтобы  $\det A_s = 0$ , откуда определяются корни (25) состояний симметричного типа (26)  $\kappa_{2s} = \xi_s / l$  и  $\kappa_{1s} = \sqrt{\kappa_c^2 - \xi_s^2 / l^2}$ , а числа  $\xi_s = \xi_s(\xi_c)$  являются действительными корнями уравнения:

$$\xi_s \operatorname{tg} \xi_s = \sqrt{\xi_c^2 - \xi_s^2} \operatorname{tg} \sqrt{\xi_c^2 - \xi_s^2}, \quad (28)$$

где  $\xi_c = \kappa_c l$ .

Рассмотрим теперь антисимметричные периодические структуры. Поступая аналогично предыдущему случаю, и подставив решения (27) в граничные условия (21), получим систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно вектора констант  $C_a = (C_{1a}, C_{2a})$ , которая имеет вид  $A_a C_a = 0$ , где матрица системы:

$$A_a = \begin{pmatrix} \sin \kappa_1 l & \sin \kappa_2 l \\ \kappa_1 \cos \kappa_1 l & \kappa_2 \cos \kappa_2 l \end{pmatrix}.$$

Из условия существования нетривиального решения данной системы  $\det A_a = 0$  определяются корни (25) состояний антисимметричного типа (27)  $\kappa_{2a} = \xi_a / l$  и  $\kappa_{1a} = \sqrt{\kappa_c^2 - \xi_a^2 / l^2}$ , где числа  $\xi_a = \xi_a(\xi_c)$  являются действительными корнями уравнения:

$$\xi_a \operatorname{ctg} \xi_a = \sqrt{\xi_c^2 - \xi_a^2} \operatorname{ctg} \sqrt{\xi_c^2 - \xi_a^2}. \quad (29)$$

Условия существования действительных корней уравнений (28) и (29) имеют вид:

$$-\xi_c < \xi_{s,a} < \xi_c. \quad (30)$$

Условия (30) следует рассматривать как ограничения для корней уравнений (28) и (29), при которых могут образовываться пространственные периодические структуры.

Таким образом, в рассматриваемой системе могут возникать симметричные и антисимметричные периодические пространственные структуры, описываемые собственными функциями задачи Штурма-Лиувилля (20), (21):

$$\psi_s(x) = C_s \left( \cos \kappa_{1s} x - \frac{\cos \kappa_{1s} l}{\cos \kappa_{2s} l} \cos \kappa_{2s} x \right) \text{ и } \psi_a(x) = C_a \left( \sin \kappa_{1a} x - \frac{\sin \kappa_{1a} l}{\sin \kappa_{2a} l} \sin \kappa_{2a} x \right), \quad (31)$$

и собственными числами:

$$\lambda_{s,a} = K \frac{\xi_{s,a}^2}{l^2} \left( \kappa_c^2 - \frac{\xi_{s,a}^2}{l^2} \right), \quad (32)$$

полученными после подстановки соответствующих корней характеристического уравнения в (24).

При выполнении  $X^{(s)} > 1/2w$  коэффициент диффузии (4) становится отрицательным, что соответствует области так называемой диффузионной неустойчивости, в которой классический закон Фика заведомо не выполняется и обязательно должен быть модифицирован предложенным в п.1 способом.

Следует также отметить, что периодические пространственные структуры возникают и в идеальной системе (при  $w=0$ ) в условиях идеальной диффузии (при  $K=0$ ). Однако, как было показано в [9], эти структуры имеют простой вид и состоят из одного слагаемого, причем для граничных условий Дирихле собственные функции являются симметричными, а для граничных условий Неймана – антисимметричными. Из (31) видно, что учет неидеальности внутренних свойств системы и неоднородности диффузионных потоков приводит к периодическим структурам более сложного вида, причем симметричные и антисимметричные структуры получены для одного и того же набора граничных условий.

## 2) Квазипериодические структуры.

При  $\lambda < 0$  и произвольном значении  $X^{(s)}$  характеристическое уравнение (23) имеет два чисто мнимых корня  $q_{1,2} = \pm i\mu$  и два действительных корня  $q_{3,4} = \pm v$ , где

$$\mu^2 = \sqrt{\frac{\kappa_c^4}{4} + \frac{|\lambda|}{K}} + \frac{\kappa_c^2}{2} > 0 \text{ и } v^2 = \sqrt{\frac{\kappa_c^4}{4} + \frac{|\lambda|}{K}} - \frac{\kappa_c^2}{2} > 0. \quad (33)$$

Собственные функции задачи имеют вид (22), где

$$\psi_s(x) = C_{1s} \cos \mu x + C_{2s} \operatorname{ch} v x, \quad (34)$$

$$\psi_a(x) = C_{1a} \sin \mu x + C_{2a} \operatorname{sh} v x. \quad (35)$$

Структура этих собственных функций такова, что они содержат как периодические слагаемые, так и непериодические. Поэтому состояния, описываемые функциями вида (34) и (35), будем называть квазипериодическими.

Подставив (34) в граничные условия (21), можно получить уравнение, из которого определяются корни (33) состояний симметричного типа (34)  $v_s = \eta_s/l$  и  $\mu_s = \sqrt{\kappa_c^2 + \eta_s^2/l^2}$ , где числа  $\eta_s = \eta_s(\xi_c)$  являются действительными корнями уравнения:

$$\eta_s \operatorname{th} \eta_s = -\sqrt{\xi_c^2 + \eta_s^2} \operatorname{tg} \sqrt{\xi_c^2 + \eta_s^2}. \quad (36)$$

Аналогично, подставив (35) в граничные условия (21), можно получить уравнение, из которого определяются корни (33) состояний антисимметричного типа (35)  $v_a = \eta_a/l$  и  $\mu_a = \sqrt{\kappa_c^2 + \eta_a^2/l^2}$ , где числа  $\eta_a = \eta_a(\xi_c)$  являются действительными корнями уравнения:

$$\eta_a \operatorname{cth} \eta_a = \sqrt{\xi_c^2 + \eta_a^2} \operatorname{ctg} \sqrt{\xi_c^2 + \eta_a^2}. \quad (37)$$

Таким образом, в рассматриваемой системе при учете неидеальности межмолекулярного взаимодействия и неоднородности диффузионных процессов могут возникать симметричные и антисимметричные квазипериодические пространственные структуры, описываемые собственными функциями задачи Штурма-Лиувилля (20), (21):

$$\psi_s(x) = C_s \left( \cos \mu_s x - \frac{\cos \mu_s l}{\operatorname{ch} v_s l} \operatorname{ch} v_s x \right) \text{ и } \psi_a(x) = C_a \left( \sin \mu_a x - \frac{\sin \mu_a l}{\operatorname{sh} v_a l} \operatorname{sh} v_a x \right). \quad (38)$$



Собственные числа оператора (17) получаются после подстановки соответствующих корней характеристического уравнения в (24):

$$\lambda_{s,a} = -K \frac{\eta_{s,a}^2}{l^2} \left( \kappa_c^2 + \frac{\eta_{s,a}^2}{l^2} \right), \quad (39)$$

где величины  $\eta_{s,a} = \eta_{s,a}(\xi_c)$  являются корнями соответственно уравнений (36) и (37).

Следует отметить, что при  $X^{(s)} < 1/2w$  величины  $\kappa_c^2 < 0$  и, соответственно,  $\xi_c^2 < 0$ . Поэтому из (39) для случая  $X^{(s)} < 1/2w$  вытекает ограничение для корней уравнений (36) и (37)  $\eta_{s,a} = \eta_{s,a}(\xi_c)$ :

$$-|\xi_c| < \eta_{s,a} < |\xi_c|. \quad (40)$$

### 3) Непериодические структуры.

При условиях  $X^{(s)} < 1/2w$  и  $0 < \lambda < \lambda_m$  характеристическое уравнение (23) имеет четыре действительных корня  $\pm q_{1,2}$ , где

$$q_{1,2}^2 = \frac{q_c^2}{2} \pm \sqrt{\frac{\lambda_m - \lambda}{K}} > 0. \quad (41)$$

Собственные функции задачи имеют вид (22), где

$$\psi_s(x) = C_{1s} \operatorname{ch} q_{1s} x + C_{2s} \operatorname{ch} q_{2s} x, \quad (42)$$

$$\psi_a(x) = C_{1a} \operatorname{sh} q_{1s} x + C_{2a} \operatorname{sh} q_{2s} x. \quad (43)$$

Эти собственные функции являются непериодическими, и поэтому состояния, описываемые функциями вида (42) и (43), будем называть непериодическими.

Подставив (42) в граничные условия (21), получим корни (41) состояний симметричного типа (42)  $q_{2s} = \zeta_s/l$  и  $q_{1s} = \sqrt{q_c^2 - \zeta_s^2/l^2}$ , где  $\zeta_c = q_c l$ , а числа  $\zeta_s = \zeta_s(\zeta_c)$  являются действительными корнями уравнения:

$$\zeta_s \operatorname{th} \zeta_s = \sqrt{\zeta_c^2 - \zeta_s^2} \operatorname{th} \sqrt{\zeta_c^2 - \zeta_s^2}. \quad (44)$$

Аналогично из (43) и (21) получаются корни (41) состояний антисимметричного типа (43)  $q_{2a} = \zeta_a/l$  и  $q_{1a} = \sqrt{q_c^2 - \zeta_a^2/l^2}$ , где числа  $\zeta_a = \zeta_a(\zeta_c)$  являются действительными корнями уравнения:

$$\zeta_a \operatorname{cth} \zeta_a = \sqrt{\zeta_c^2 - \zeta_a^2} \operatorname{cth} \sqrt{\zeta_c^2 - \zeta_a^2}. \quad (45)$$

Условия существования действительных корней уравнений (44) и (45) имеют вид:

$$-\zeta_c < \zeta_{s,a} < \zeta_c. \quad (46)$$

Таким образом, в рассматриваемой системе при учете неидеальности внутренних свойств системы и неоднородности диффузионных процессов могут возникать симметричные и антисимметричные непериодические пространственные структуры, описываемые собственными функциями задачи Штурма-Лиувилля (20), (21):

$$\psi_s(x) = C_s \left( \operatorname{ch} q_{1s} x - \frac{\operatorname{ch} q_{1s} l}{\operatorname{ch} q_{2s} l} \operatorname{ch} q_{2s} x \right) \text{ и } \psi_a(x) = C_a \left( \operatorname{sh} q_{1a} x - \frac{\operatorname{sh} q_{1a} l}{\operatorname{sh} q_{2a} l} \operatorname{sh} q_{2a} x \right). \quad (47)$$

Собственные числа оператора (17) получаются после подстановки  $q_{2s,a} = \zeta_{s,a}/l$  и  $q_{1s,a} = \sqrt{q_c^2 - \zeta_{s,a}^2/l^2}$  в (24):

$$\lambda_{s,a} = K \frac{\zeta_{s,a}^2}{l^2} \left( q_c^2 - \frac{\zeta_{s,a}^2}{l^2} \right), \quad (48)$$

где величины  $\zeta_{s,a} = \zeta_{s,a}(\zeta_c)$  являются корнями уравнений (44) и (45) соответственно.

Следует отметить, что в случае идеальной системы (при  $w=0$ ) и диффузии (при  $K=0$ ) квазипериодические структуры (38) и непериодические структуры (47) образоваться не могут. Это означает, что образование таких неоднородных пространственных структур обусловлено исключительно неидеальностью системы.

### УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ НЕОДНОРОДНЫХ СТРУКТУР.

Ясно, что возникающие в рассматриваемой реакционно-диффузионной системе неоднородные пространственные структуры устойчивы не при любых значениях концентрации начального компонента  $A$  и параметров неидеальности  $w$  и неоднородности  $K$ . Анализ устойчивости неоднородных пространственных структур сводится к определению знака выражения (19) после подстановки в него найденных в предыдущем пункте собственных чисел оператора (17), что позволит определить ограничения для параметров системы.

Начнем с анализа устойчивости периодических пространственных структур (31). Будем предполагать, что выполнено условие устойчивости стационарного однородного состояния  $\omega_0 > 0$ . Подставив всегда положительные собственные числа  $\lambda_{s,a}$ , определяемые выражением (32), в (19), получим условие  $\omega_0 - D\lambda_{s,a} > 0$ , откуда вытекают новые ограничения для корней  $\xi_{s,a} = \xi_{s,a}(\xi_c)$  уравнений (28) и (29) соответственно:

$$\xi_{s,a} < -\xi_2, \quad -\xi_1 < \xi_{s,a} < \xi_1, \quad \xi_{s,a} > \xi_2, \quad (49)$$

где введены величины  $\xi_{1,2}^2 = \frac{\xi_c^2}{2} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\omega_0 l^4}{DK\xi_c^4}} \right\}$ , где  $\xi_1 < \xi_2$ . Так как  $\xi_1 < \xi_c$ , то, сравни-

вая (49) с уже имеющимся ограничением для этих же корней (30), окончательно получим условие

$$-\xi_1 < \xi_{s,a} < \xi_1. \quad (50)$$

Требование вещественности величины  $\xi_1$  приводит к дополнительному условию:

$$(Dw^2 - 3k_2K)(X^{(s)} - X_1)(X^{(s)} - X_2) \geq 0, \quad (52)$$

где

$$X_{1,2}(A) = \frac{Dw/2 - k_1K \left\{ A \mp \sqrt{(A - A_1)(A - A_2)} \right\}}{Dw^2 - 3k_2K}, \quad (53)$$

$$A_{1,2} = \frac{Dw \pm \sqrt{(Dw^2 - 3k_2K)(D - 4k_3K)}}{2k_1K},$$

причем  $X_1 < X_2$  и  $A_1 < A_2$ . Выражения (53) следует рассматривать как функции концентрации начального компонента  $A$ .

Условие (52) будет выполняться в двух случаях:

1) если параметры системы связаны ограничениями  $w > \sqrt{3k_2K/D}$  и  $D > 4k_3K$ , то должно выполняться  $X^{(s)} > X_2$ ;

2) если параметры системы удовлетворяют противоположным условиям  $w < \sqrt{3k_2K/D}$  и  $D < 4k_3K$ , то должно выполняться  $X_1 < X^{(s)} < X_2$ .

Сформулированные ограничения следует рассматривать как ограничения для концентрации начального компонента  $A$ , причем в обоих случаях необходимо брать те значения корней (53), для которых  $X_{1,2}(A) > 1/2w$  и  $A > A_2$ .

Эти условия и (50) представляют собой ограничения для параметров системы и для корней уравнений (28) и (29), при выполнении которых неоднородные периодические структуры стремятся к соответствующим стационарным однородным состояниям, то есть являются асимптотически устойчивыми.

## ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ...

Перейдем теперь к анализу устойчивости непериодических пространственных структур (47). Будем по-прежнему предполагать выполнение условия  $\omega_0 > 0$ . Подставив всегда положительные собственные числа  $\lambda_{s,a}$ , определяемые выражением (48), в (19), получим условие, из которого вытекают новые ограничения для корней  $\zeta_{s,a} = \zeta_{s,a}(\zeta_c)$  уравнений (44) и (45):

$$\zeta_{s,a} < -\zeta_2, \quad -\zeta_1 < \zeta_{s,a} < \zeta_1, \quad \zeta_{s,a} > \zeta_2, \quad (54)$$

где введены величины  $\zeta_{1,2}^2 = \frac{\zeta_c^2}{2} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4|\omega_0|l^4}{DK\zeta_c^4}} \right\}$ , где  $\zeta_1 < \zeta_2$ . Так как  $\zeta_1 < \zeta_c$ , то, сравни-

вая (54) с (46), окончательно получим условие устойчивости

$$-\zeta_1 < \zeta_{s,a} < \zeta_1. \quad (55)$$

Требование вещественности величин  $\zeta_{1,2}$  приводит к дополнительным условиям для значений параметров системы, полностью аналогичных предыдущему случаю за исключением того, что теперь необходимо брать те значения корней (53), для которых  $X_{1,2}(A) < 1/2w$  и по-прежнему  $A > A_2$ .

Более интересным является поведение неоднородных квазипериодических структур. Если выполнено условие устойчивости стационарного однородного состояния  $\omega_0 > 0$ , то в силу того, что собственные числа (39) отрицательны, условие  $\omega_0 + D|\lambda_{s,a}| > 0$  всегда выполняется. Поэтому квазипериодические структуры стремятся к устойчивому стационарному однородному состоянию при выполнении условий  $\omega_0 > 0$  и при  $X^{(s)} > 1/2w$ , а при  $X^{(s)} < 1/2w$  еще необходимо учесть ограничение (40) для корней уравнений (36) и (37).

Может оказаться нетривиальная ситуация, когда квазипериодические структуры устойчивы и при  $\omega_0 < 0$ . Условие устойчивости квазипериодических структур в этом случае и при  $X^{(s)} > 1/2w$  имеет вид:

$$\eta_{s,a} < -\eta_1 \quad \text{и} \quad \eta_{s,a} > \eta_1, \quad (56)$$

где обозначено  $\eta_1^2 = \frac{\zeta_c^2}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4|\omega_0|l^4}{DK\zeta_c^4}} - 1 \right\}$ . Если же  $X^{(s)} < 1/2w$ , то

$$-\eta_2 < \eta_{s,a} < \eta_2, \quad (57)$$

где обозначено  $\eta_2^2 = \frac{\zeta_c^2}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4|\omega_0|l^4}{DK\zeta_c^4}} + 1 \right\}$ . Сравнивая (57) с (40) и учитывая  $\zeta_c < \eta_2$ , а

также  $\zeta_c = |\xi_c|$  при  $X^{(s)} < 1/2w$ , заключаем, что для устойчивости достаточно выполнения условия (40).

### НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОЛНЫ КОНЦЕНТРАЦИИ В НЕИДЕАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННО-ДИФFUЗИОННОЙ СИСТЕМЕ.

В данном пункте получено точное аналитическое решение эволюционного уравнения, описывающее периодическую структуру. Нелинейное эволюционное уравнение выводится на основе обобщения модели химической реакции, предложенной Шлеглем [4].

Будем считать теперь, что вещество поступает во внутрь реакционной системы, то в плотности диффузионного потока можно учесть также вклад, пропорциональный его концентрации  $X$ . С учетом этого, плотность диффузионного потока  $j$  записывается в виде модифицированного закона Фика в одномерном случае:

$$j = sX - D(X) \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( X - K \frac{\partial^2}{\partial x^2} X \right), \quad (58)$$

где  $s$  – константа пропорциональности. Поскольку уравнение баланса для концентрации в одномерном случае имеет вид  $\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_{diff} = -\frac{\partial j}{\partial x}$ , то с учетом (58) получается уравнение:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_{diff} = -s\frac{\partial X}{\partial x} + D\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - DK\frac{\partial^4 X}{\partial x^4} - 2Dw\left\{\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)^2 + X\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right\} + 2DKw\left\{\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial^3 X}{\partial x^3} + X\frac{\partial^4 X}{\partial x^4}\right\}. \quad (59)$$

Подставив (2) и (59) в (1) с учетом сделанных предположений, можно получить эволюционное уравнение рассматриваемой модели, описывающее изменение концентрации реагента  $X$ :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -s\frac{\partial X}{\partial x} + D\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - DK\frac{\partial^4 X}{\partial x^4} - 2Dw\left\{\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)^2 + X\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right\} + B' - k_3X + A'X^2 - k_2X^3, \quad (60)$$

где обозначено  $Ak_1=A'$ ,  $Bk_4=B'$ , а штрихи в дальнейшем будут опущены. Уравнение (60) при  $w=0$  и  $s=0$  совпадает с точностью до знаков коэффициентов с обобщенным уравнением Свифта-Хоенберга [14,15].

Для описания процессов образования периодических структур в рассматриваемой системе найдено точное аналитическое решение уравнения (60), выраженное через эллиптическую функцию:

$$X(x,t) = adn^2(k(x-st), q) + b, \quad (61)$$

где параметры решения полностью определяются коэффициентами уравнения (60). Решение (61) представляет собой нелинейную стационарную волну концентрации. Ее параметры:

$$a = \frac{2(5Dw + g)k^2}{k_2}, \quad (62)$$

$$b = \frac{4Dk^2(2 - q^2)\{15Kk_2 - 4w(5Dw + g)\} + (5Dw + g) - 3Dk_2}{k_2(3Dw + g)}, \quad (63)$$

$$k^4 = \frac{2(3k_2k_3 - A^2)(5Kk_2 - wg) + D\{2Aw(5Aw + 2k_2) - k_2(3k_2 + 34k_3w^2)\}}{16D(1 - q^2 + q^4)\{45K^2k_2^2 - 8w[g(3Kk_2 - 4Dw^2) + Dw(27Kk_2 - 20Dw^2)]\}}, \quad (64)$$

где обозначено  $g = \sqrt{5D(5Dw - 6Kk_2)}$ , а модуль эллиптической функции  $q$  находится из уравнения:

$$8DKak^4q^4 + 2Dak^2q^2\{1 - 2w(a+b) + 4Kk^2\} + k_2(a+b)^3 - A(a+b)^2 + k_3(a+b) - B = 0, \quad (65)$$

в которое подставляются выражения (62)-(64). В результате (65) представляет собой алгебраическое уравнение относительно  $q$ . В результате численного анализа уравнения (65) установлено, что оно имеет действительные корни в интервале возможных значений модуля эллиптической функции  $0 \leq q \leq 1$  при условии, что значения концентрации начального компонента ограничены интервалом  $A_{\min} \leq A \leq A_{\max}$ . Эти граничные значения концентрации  $A_{\min}$  и  $A_{\max}$  зависят от остальных параметров уравнения (60), но наибольший интерес представляет изучение влияния на них параметра неоднородности диффузии  $K$ . Результаты численного решения (65) представлены на рис.1 в виде обратных зависимостей  $A(q)$ . (Числовые значения параметров системы подобраны из соображений наглядности графиков, а концентрации  $Ak_1 \rightarrow A$ ,  $Bk_4 \rightarrow B$ ). При фиксированных остальных значениях параметров уравнения (60) с ростом  $K$  интервал допустимых значений концентрации начального компонента  $A$  резко сужается. При этом существует также ограничение  $K \leq 5Dw^2 / 6k_2$  для значений параметра неоднородности диффузии, для которых существует волна концентрации (61).

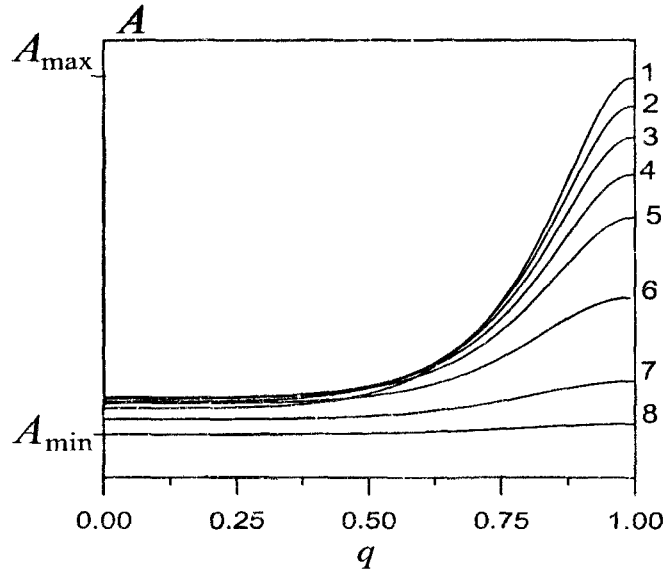


Рис. 1. Зависимости  $A$ ,  $\text{м}^3/\text{с} \cdot \text{кг}$ , от модуля  $q$  при фиксированных значениях параметров системы ( $k_2=0,21 \text{ м}^6/\text{с} \cdot \text{кг}^2$ ;  $k_3=1,25, 1/\text{с}$ ;  $w=0,6 \text{ м}^3/\text{кг}$ ;  $B=0,5 \text{ кг}/\text{с} \cdot \text{м}^3$ ;  $D=2 \text{ м}^2/\text{с}$ ) для различных значений параметра  $K$ ,  $\text{м}^2$ : 0 – (1); 1,5 – (2); 2 – (3); 2,3 – (4); 2,5 – (5); 2,7 – (6); 2,8 – (7); 2,83 – (8).

Интересной особенностью решения (61) является то, что при  $K=0$  оно может существовать, а при  $w=0$  – нет. Поэтому для распространения нелинейных волн концентрации (61) более существенно отклонение от идеальности раствора, чем от идеальности диффузии. Типичные графики решения (61) изображены на рис. 2. для характерного размера системы  $-l \leq x \leq l$  (рис. 2 – в движущейся системе отсчета с границей  $d=l-st$ ). Профиль волны не меняется с течением времени в системе отсчета, движущейся со скоростью, равной  $s$ .

При  $A=A_{\min}$  из (65)  $q=0$ , тогда из (61) получается стационарное однородное решение  $X=X^{(s)}=a(A_{\min})+b(A_{\min})$ . С ростом  $A$  от этого значения начинают появляться возмущения концентрации  $X$  в виде волн (61), амплитуда и период которых растут.

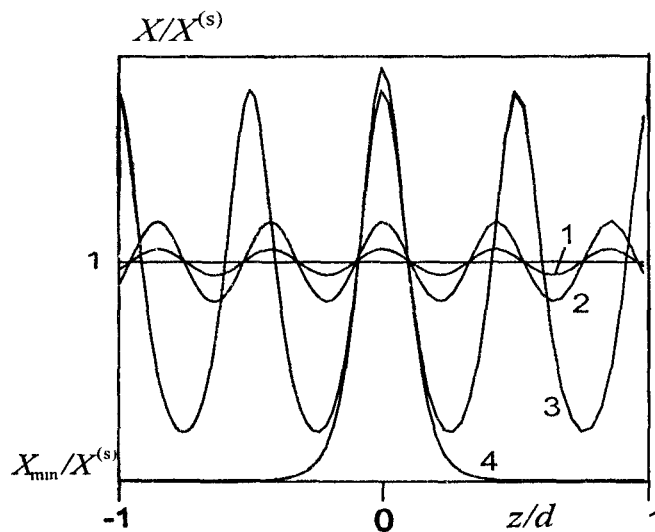


Рис. 2. Зависимости отношения концентраций  $X/X^{(s)}$  от  $z/d$ , где  $z=x-st$ , при фиксированных значениях параметров системы (значения параметров те же, что и для рис.1, а  $K=2 \text{ м}^2$ ) для различных значений концентрации начального компонента  $A$ ,  $\text{м}^3/\text{с} \cdot \text{кг}$ : (1): 0,9241, (2): 0,9254; (3): 0,9478; (4):  $A_{\max} \approx 0,9539$ . Прямая линия соответствует  $X^{(s)}$  при  $A=A_{\min}$ .

При  $A=A_{\max}$  из (11)  $q=1$ , тогда из (61) получается решение в виде уединенной волны стационарного профиля (кривая 4 на рис. 2):

$$X(x,t) = \frac{a_m}{\operatorname{ch}^2 k_m (x-st)} + b_m, \quad (66)$$

где параметры  $a_m=a(A_{\max})$ ,  $b_m=b(A_{\max})$ ,  $k_m=k(A_{\max})$  определяются выражениями (62)-(64), вычисленными при  $A=A_{\max}$  и  $q=1$ , а из (65) следует, что решение (66) существует только при определенном значении  $B(A_{\max}) = b_m(k_2 b_m^2 - A_{\max} b_m + k_3)$ . Максимум концентрации  $X_{\max}=a_m+b_m$  сосредоточен в середине системы, при удалении от которой концентрация быстро спадает до значения  $X_{\min}=b_m$ .

Следует отметить, что при  $D=0$  и  $s=0$  (полное пренебрежение диффузионными потоками возможно в случае очень хорошего перемешивания компонентов в ходе реакции) уравнение (60) также имеет точное аналитическое решение, получение и исследование устойчивости которого можно найти, например, в [9]. Однако это решение не является периодическим. Это означает, что основным механизмом образования периодических структур, к которым можно отнести и волны концентрации, в ходе химических реакций мономолекулярного типа являются диффузионные процессы, причем неидеальные.

#### ВОЗМОЖНОСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО ЦИКЛА В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ НЕИДЕАЛЬНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ СИСТЕМЕ С МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫМ И БИМОЛЕКУЛЯРНЫМ МЕХАНИЗМАМИ РЕАКЦИИ.

Одной из фундаментальных проблем нелинейной динамики является описание диссипативных структур и неравновесных фазовых переходов в химических реакционно-диффузионных системах [17,18]. Большой интерес представляет вопрос о характере нелинейности, которой должны обладать кинетические уравнения, для возможности образования в описываемой ими системе диссипативных структур. Известно несколько общих выводов относительно возможности возникновения в системах колебательных режимов [19]. В частности, в [9,18,20,21] было приведено доказательство невозможности возникновения предельного цикла в системе с двумя промежуточными веществами (такие системы часто называют двухкомпонентными) с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций. В данном пункте будет показано, что наличие неоднородных диффузионных потоков в таких системах может привести к возможности возникновения предельного цикла.

Следует отметить, что предельные циклы часто встречаются в системах с другими механизмами реакций, наиболее известными моделями которых являются Лотка-Вольтерра, бруселятор [9,18] и экспериментально наблюдаемая знаменитая реакция Белоусова-Жаботинского [22,23].

Основываясь на [9], рассмотрим модель химической системы, представляющую собой смесь начального  $A$  и конечного  $B$  продуктов реакции, и промежуточных веществ  $X_1, X_2$ , причем она является открытой для поступления из внешней среды веществ, способных превращаться в  $X_1, X_2$  внутри реакционного объема. Протекающие в этой системе процессы являются изотермическими и изобарическими, причем система находится в состоянии механического равновесия (но не термодинамического) и не подвержена воздействию внешних полей. Пусть только концентрации веществ  $X_1, X_2$  зависят от времени и пространственных координат  $r$ , а концентрации веществ  $A$  и  $B$  считаются постоянными.

Поступая аналогично проделанному в предыдущих пунктах, нарушение идеальности диффузии учтем в виде модификации закона Фика. Свободная энергия снова разделяется на две части, одна из которых  $f_{0i}[X_i(r)]$  ( $i=1,2$ ) соответствует свободной энергии однородной жидкости, а вторая учитывает неоднородность фаз путем введения члена,

пропорционального квадрату градиента концентрации  $\nabla X_i$ :  $f_i[X_j(\mathbf{r})]=f_{0i}[X_i(\mathbf{r})]+K[\nabla X_i(\mathbf{r})]^2/2$ , где коэффициент  $K>0$  характеризует неоднородность диффузионных потоков. Здесь для простоты предполагается, что он практически одинаков для веществ  $X_1, X_2$ . С учетом этого, плотности соответствующих диффузионных потоков  $j_i$  записывается в виде модифицированного закона Фика в одномерном случае:

$$j_i = -D_i \frac{\partial}{\partial x} \left( X_i - K \frac{\partial^2}{\partial x^2} X_i \right). \quad (67)$$

Поскольку уравнения баланса для концентрации в одномерном случае имеют вид  $\left( \frac{\partial X_i}{\partial t} \right)_{diff} = -\frac{\partial j_i}{\partial x}$ , то из (67) получаются уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial t} = D_1 L_D [X_1] + F_1(X_1, X_2), \\ \frac{\partial X_2}{\partial t} = D_2 L_D [X_2] + F_2(X_1, X_2), \end{cases} \quad (68)$$

где  $D_i$  - коэффициенты диффузии в идеальной системе, считающиеся постоянными (при постоянной температуре), дифференциальный оператор  $L_D = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - K \frac{\partial^4}{\partial x^4}$  и функции  $F_{1,2}(X_1, X_2)$  в рассматриваемой модели можно представить в общем виде [9]:

$$F_1(X_1, X_2) = a_0 \pm a_1 X_1 + a_2 X_2 - a_3 X_1^2 \pm a_4 X_1 X_2 + a_5 X_2^2, \quad (69)$$

$$F_2(X_1, X_2) = b_0 \pm b_1 X_2 + b_2 X_1 - b_3 X_2^2 \pm b_4 X_1 X_2 + b_5 X_1^2,$$

$a_j$  и  $b_j$  ( $j=1, \dots, 5$ ) являются положительными постоянными, отражающими значения констант скоростей реакций и концентраций начального и конечного продуктов. Такой выбор знаков в (69) основан на анализе возможных типов процессов в ходе мономолекулярных и бимолекулярных реакций [9,21].

Предполагается, что известны стационарные однородные состояния  $X_1^{(s)}$  and  $X_2^{(s)}$ , определяемые как решения системы уравнений  $F_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)})=0$ ,  $F_2(X_1^{(s)}, X_2^{(s)})=0$ . Для линеаризации системы (68) вблизи этих стационарных однородных состояний вводится вектор  $\mathbf{Z}=(Z_1, Z_2)$ , где  $Z_j = X_j - X_j^{(s)}$  ( $j=1,2$ ). С учетом этого линеаризованная система (68) примет вид

$$\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial t} = \hat{L}[\mathbf{Z}], \quad (70)$$

где матрица системы

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} L_{11} + D_1 L_D & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} + D_2 L_D \end{pmatrix}, \quad L_{ij} = \left. \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \right|_{X_j = X_j^{(s)}}$$

Решение системы (70) имеет вид  $\mathbf{Z}=\mathbf{h}\psi(x)\exp(\omega t)$ , где  $\psi(x)$  - собственные функции оператора  $L_D$ ,  $\mathbf{h}$  - постоянный собственный вектор матрицы

$$\hat{L}(\lambda) = \begin{pmatrix} L_{11} + D_1 \lambda & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} + D_2 \lambda \end{pmatrix}, \quad (71)$$

$\lambda$  - собственные числа оператора  $L_D$ , а  $\omega$  - собственные числа матрицы (71).

Собственные функции и собственные числа оператора  $L_D$  легко находятся для стандартных граничных условий (21), причем в силу симметрии системы собственные функции данной задачи разделяются на две составляющих (22). В результате такие собственные функции оператора  $L_D$  описывают пространственные распределения двух типов, аналогичных двум рассмотренным в п.3. А именно:

1) квазипериодические структуры вида (38) симметричного и антисимметричного типов. Важно, что собственные числа оператора  $L_D$  для квазипериодических структур являются отрицательными:

$$\lambda_{s,a}^{(q)} = -\frac{\eta_{s,a}^2}{l^2} \left( 1 + K \frac{\eta_{s,a}^2}{l^2} \right), \quad (72)$$

где величины  $\eta_s$  являются действительными корнями уравнения (36), а величины  $\eta_a$  – (37);

2) непериодические структуры вида (47) симметричного и антисимметричного типов. Как отмечалось в п. 3, действительные корни уравнений (44) и (45) существуют при выполнении условия  $-l/\sqrt{K} < \zeta_{s,a} < l/\sqrt{K}$ . Собственные числа оператора  $L_D$  для непериодических структур (47) при указанном условии являются положительными:

$$\lambda_{s,a}^{(n)} = \frac{\zeta_{s,a}^2}{l^2} \left( 1 - K \frac{\zeta_{s,a}^2}{l^2} \right), \quad (73)$$

где величины  $\zeta_s$  являются действительными корнями уравнения (44), а  $\zeta_a$  являются действительными корнями уравнения (45).

Следует отметить, что в случае идеальности диффузионных процессов (при  $K=0$ ) непериодические структуры образовываться не могут, а квазипериодические переходят в однокомпонентные периодические структуры. Это означает, что образование таких неоднородных пространственных структур обусловлено исключительно неоднородностью диффузионных потоков в реакционной системе.

Хорошо известно, что диагональные элементы матрицы (71) должны иметь разные знаки ( $\hat{L}_{11}\hat{L}_{22} < 0$ ) для того, чтобы в системе могли образовываться временные диссипативные структуры. В идеальной двухкомпонентной системе с моно- и бимолекулярным механизмами реакции, как показано в [9], диагональные элементы  $L_{11} < 0$ ,  $L_{22} < 0$ .

В системе с идеальной диффузией ( $K=0$ ) оператор  $L_D$  переходит в обычный оператор Лапласа (точнее, в  $\partial^2/\partial x^2$  в одномерном случае), который, как известно, обладает только отрицательными собственными числами  $\lambda = -k_n^2$ , где  $k_n$  принимают дискретные значения, явный вид которых определяется  $l$  и типом граничных условий. В этом случае  $\hat{L}_{11} = -|L_{11}| - D_1 k_n^2 < 0$  и  $\hat{L}_{22} = -|L_{22}| - D_2 k_n^2 < 0$ , откуда  $\hat{L}_{11}\hat{L}_{22} > 0$ . Поэтому временные диссипативные структуры в рассматриваемой системе с идеальной диффузией образовываться не могут [9].

Ситуация существенным образом может поменяться, если диффузионные процессы в рассматриваемой системе считать неидеальными, т.е.  $K \neq 0$ . В этом случае наибольший интерес представляют непериодические структуры, для которых собственные числа (73) являются положительными. В результате появляется возможность выполнения условия  $\hat{L}_{11}\hat{L}_{22} < 0$ , так как теперь  $\hat{L}_{11} = -|L_{11}| + D_1 \lambda_{s,a}^{(n)}$  и  $\hat{L}_{22} = -|L_{22}| + D_2 \lambda_{s,a}^{(n)}$ . Тогда это условие возникновения предельного цикла может реализовываться в двух случаях:

1)  $\hat{L}_{11} > 0$  и  $\hat{L}_{22} < 0$ , откуда следует ограничение для возможных значений собственных чисел (73):  $\frac{|L_{11}|}{D_1} < \lambda_{s,a}^{(n)} < \frac{|L_{22}|}{D_2}$ ;

2)  $\hat{L}_{11} < 0$  и  $\hat{L}_{22} > 0$ , откуда  $\frac{|L_{22}|}{D_2} < \lambda_{s,a}^{(n)} < \frac{|L_{11}|}{D_1}$ ;



## ОСОБЕННОСТИ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ

Это доказывает возможность появления предельного цикла в двухкомпонентной системе с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций.

Для рассматриваемого состояния собственные числа матрицы (71) имеют вид:

$$\omega_{s,a}^{(n)} = \frac{1}{2} \left\{ \lambda_{s,a}^{(n)} (D_1 + D_2) - |L_{11}| - |L_{22}| \pm \sqrt{[\lambda_{s,a}^{(n)} (D_1 - D_2) - |L_{11}| + |L_{22}|]^2 + 4L_{12}L_{21}} \right\}. \quad (74)$$

Для возникновения пространственной неустойчивости стационарных непериодических состояний возникает ряд дополнительных условий для корней уравнений (44) и (45). Они определяются максимумом зависимости (74) при некотором критическом значении  $\zeta_{s,a}^{(c)}$ , а также требованием  $\omega_{s,a}^{(n)}(\zeta_{s,a}^{(c)}) \geq 0$ . Наличие неоднородных диффузионных процессов в системе приводит к тому, что для каждого типа состояний появляются по две пары критических точек

$$\zeta_{s,a}^{(c)2} = \frac{l^2}{2K} \pm \sqrt{\frac{l^4}{4K^2} - \frac{1}{2K} \left( \frac{|L_{11}|}{D_1} + \frac{|L_{22}|}{D_2} \right)}. \quad (75)$$

Такие точки могут существовать не для всех значений параметра неидеальности, а при  $K \leq K_c$ , где  $K_c = D_1 D_2 / 2(D_1 |L_{22}| + D_2 |L_{11}|)$ . При  $K = K_c$  будет только одна критическая точка (так же, как и при идеальной диффузии), а при  $K \geq K_c$  они пропадают. Требование  $\omega_{s,a}^{(n)}(\zeta_{s,a}^{(c)}) \geq 0$  приводит к ограничению, связывающему значения управляющих параметров

$$|L_{11}| \frac{D_2}{D_1} - 2\sqrt{|L_{12}L_{21}|} \frac{D_2}{D_1} \leq |L_{22}| \leq |L_{11}| \frac{D_2}{D_1} + 2\sqrt{|L_{12}L_{21}|} \frac{D_2}{D_1},$$

где учтено, что  $L_{11}L_{22} < 0$ .

## ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Следует отметить, что возникновение пространственных неоднородных структур различных типов, условия их существования и устойчивости существенным образом определяются параметрами неидеальности системы. Аналогично работам [11, 12], некоторые особенности нелинейных систем удалось выявить на основе анализа линеаризованных уравнений.

Для нелинейного уравнения с производными высокого порядка в рамках простой модели химической реакции удалось получить точное периодическое решение в аналитическом виде, описывающее нелинейные волны концентрации. Очевидно, что рассматриваемое нелинейное уравнение (6) может иметь и решения другого типа. Хотя для рассмотренной модели химической реакции не найдено конкретных реализаций, она считается весьма важной с теоретической точки зрения, так как на ее основе выявлены основные механизмы образования концентрационных волн и указана роль неидеальных диффузионных процессов. Частично эти результаты были опубликованы в [24].

На основе простой модели доказана возможность появления предельного цикла в двухкомпонентной системе с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций, причем решающим фактором для этого является неоднородность диффузионных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БелГУ, РФФИ № 03-02-16263, № 03-02-17695.

**Список литературы**

1. Kuramoto V. and Tsuzuki T. // *Prog. Theor. Phys.* 1976. V.55. N.2. P. 356.
2. Karpman V.I. // *Phys. Lett. A* 284. 2001. P. 238-246.
3. Salupere A., Engelbrecht J. and Maugin G. // *Wave motion.* 2001. V.34. P. 51-61.
4. Schlögl F. // *Z. Physik.* 1971. V. 248. P. 446; *Z. Physik.* 1972. V. 253. P. 147.
5. Abraham F. // *Phys. Rep.* 1979. V. 53. P. 93.
6. Cahn J. and Hilliard J. // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 28. P. 258; *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. P. 688.
7. Langer J. // *Ann. Phys.* 1971. V. 65. P. 53; *Ann. Phys.* 1973. V. 78. P. 421.
8. Пригожин И., Дефэй Р. *Химическая термодинамика.* Новосибирск. 1966.
9. Кудрявцев И.К. *Химические неустойчивости.* – М.: Изд. МГУ. 1987. 254 с.
10. Lin S. // *Bull. Math. Biol.* 1979. V. 41. P. 151.
11. Косевич А.М., Савотченко С.Е. // *ФНТ.* 1999. Т.25. N.7. С.737–747.
12. Савотченко С.Е. // *Изв. вузов. Физика.* 2000. Т.43. N.10. С. 76–81.
13. Langer J. In: *Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions.* N.Y. 1975.
14. Swift J., Hohenberg P.C. // *Phys. Rev. A.* 1977. V. 15. N1. P. 319-329.
15. Рабинович М.Н., Суцник М.М. // *УФН.* 1990. Т.160. №1. С.1-64.
16. Li Ru-Sheng, Nicolis G. and Frisch H. // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 85. P. 1907.
17. Хакен Г. *Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах.* Пер. с англ. Москва: Мир. 1985. 419 с.
18. Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных системах.* Пер. с англ. Москва: Мир. 1979. 512 с.
19. Марри Дж. *Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях.* Пер. с англ. Москва: Мир. 1983. 324 с.
20. Hanusse P.C. // *R. Acad. Sci. Ser. C.* 1972. V. 274. P. 1245-1248.
21. Tyson J.J. and Light J.C. // *J. Chem. Phys.* V. 59. 1973. P. 4164-4166.
22. Жаботинский А.М. *Концентрационные автоколебания.* – М.: Н. 1974. 232 с.
23. Zhabotinsky A., Rovinsky A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1990. V. 42. № 2. P. 161-162.
24. Красильников В.В., Савотченко С.Е. // *Химическая физика.* 2003. Т. 22. N7. С. 75-82.

**FEATURES OF NONLINEAR DYNAMICS IN IMPERFECT  
REACTION-DIFFUSION SYSTEMS**

V.V. Krasil'nikov, S.E. Savotchenko

Belgorod State University  
Russian Federation, 308015, Belgorod, Pobeda St , 85  
E-mail. [kras@bsu.edu.ru](mailto:kras@bsu.edu.ru)

In the framework of a chemical reaction model it is shown that taking system imperfection into account leads to using the evolution equation for reagent concentration with high order gradients and special nonlinear terms. It is established that certain kinds of new spatial inhomogeneous structures can be formed in the considered reaction-diffusion system. It is shown that taking system imperfection into account leads to arising concentration waves corresponding to the obtained analytical periodical solution of the evolution equation. The existence conditions of the spatial structures, the periodical and solitary waves are formulated in dependence on the concentration of an initial component and imperfection parameters in the considered system. On the basis of the model of a chemical reaction with two intermediate substances in monomolecular and bimolecular processes, a role of imperfection of diffusion flows is analyzed. It is shown that the new types of spatial structures are formed in such systems. The possibility of forming temporal dissipative structures (limit cycle) due to imperfection of diffusion processes is proved for the considered systems. This work is carried out under the financial support of BSU grant, RFBR № 03-02-16263, № 03-02-17695 grants.