



MSC 80A30

АНАЛИЗ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ В СТОХАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ БИНАРНОЙ ЦИКЛИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Фам Минь Туан, Ю.П. Вирченко

Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия, e-mail: virch@bsu.edu.ru

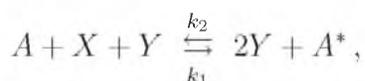
Аннотация. Изучается стохастическая модель бинарной циклической химической реакции на основе уравнений химической кинетики со стохастически возмущенными параметрами, в которой возмущение описывается обобщенным случайным процессом белого шума. Исследуется стационарная плотность распределения случайного процесса, описывающего эволюцию относительной концентрации одного из компонентов реакции. В отличие от исследований этой модели, выполненных ранее, исследуется фазовая диаграмма состояния смеси компонентов реакции в т.н. асимметричном случае, когда динамическая система параметризуется двумя свободными параметрами, но при одинаковой эффективной скорости производства катализаторов.

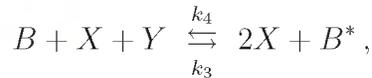
Ключевые слова: уравнения химической кинетики, стохастическая модель, уравнение Фоккера-Планка, плотность распределения, фазовый переход, бифуркация.

1. Введение. В этом сообщении анализируется стохастическая математическая модель химической кинетики, описывающая динамику бинарной циклической реакции (в присутствии катализаторов), которая учитывает влияние на нее тепловых флуктуаций в смеси реагентов. Случайность тепловых флуктуаций приводит к необходимости вероятностного подхода к изучению динамики реакции, так как фазовые координаты являются случайными величинами. Известно, что при учете флуктуаций проявляется качественно новое физическое явление – т.н. фазовый переход под воздействием шума. Этот переход математически описывается качественной перестройкой плотности распределения вероятностей в фазовом пространстве системы. Она из унимодальной превращается в плотность, имеющую более одного максимума. Анализ таких переходов см. в [2], где изучалась также модель, рассматриваемая в настоящей работе.

Представленная работа является продолжением исследований, выполненных в [1-3]. В отличие от анализа этой модели, выполненного ранее, мы исследуем индуцированный шумом фазовый переход в случае, когда динамическая система параметризуется двумя свободными параметрами, но при одинаковой эффективной скорости производства катализаторов.

Рассмотрим связанные пары химических реакций, которые осуществляются по следующей схеме:





где X, Y, A, B, A^*, B^* – символы химических реагентов и при этом вещества, обозначаемые символами A, B, A^*, B^* , выполняют роль химической среды, в которой возможно протекание прямой и обратной реакции со сравнимыми друг с другом скоростями k_i , $i = 1, 2, 3, 4$. На основании базовых уравнений химической кинетики, описывающих динамику связанных таким образом реакций, получается следующее динамическое уравнение (подробный вывод его см. в [3])

$$\dot{x} = \alpha - x + \lambda x(1 - x), \quad (1)$$

для относительной концентрации $x(t)$ молекул сорта X в смеси реагентов, где

$$\alpha = \frac{k_2 N(A^*)}{k_2 N(A^*) + k_4 N(B^*)}, \quad \alpha \in [0, 1]; \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{k_3 N(B) + k_4 N(B^*) - k_1 N(A) - k_2 N(A^*)}{k_2 N(A^*) + k_4 N(B^*)} \in \mathbb{R} \quad (3)$$

– безразмерные параметры, характеризующие систему, $N(A), N(A^*), N(B), N(B^*), N(X), N(Y)$ – числа частиц соответствующих реагентов, $x = N(X)/(N(X) + N(Y))$. Учет тепловых флуктуаций в детерминированной динамической системе, описываемой уравнением (1), приводит к замене его на стохастическое динамическое уравнение вида

$$d\tilde{x}_t = \left[\alpha - \tilde{x}_t + \lambda \tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t) + \frac{\sigma^2}{2} \tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t)(1 - 2\tilde{x}_t) \right] dt + \sigma \tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t) d\tilde{w}_t \quad (4)$$

для концентрации $\tilde{x}(t)$, являющейся случайной функцией времени t . В этом стохастическом дифференциальном уравнении стохастический дифференциал $d\tilde{w}_t$ от стандартного винеровского процесса w_t понимается по Стратоновичу (в монографии [2] дается обоснование такого подхода). Одной из важнейших характеристик случайной функции \tilde{x}_t , наблюдаемой экспериментально, является плотность распределения $p(x, t) = \langle \delta(\tilde{x}_t - x) \rangle$ случайного значения этой функции в момент времени t . Она, как известно (см., например, [2]), подчиняется эволюционному уравнению Фоккера-Планка (уравнению Колмогорова для диффузионного марковского процесса \tilde{x}_t)

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial [f(x)p(x, t)]}{\partial x} + \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 [g^2(x)p(x, t)]}{\partial x^2}, \quad (5)$$

в котором

$$f(x) = \alpha - x + \lambda x(1 - x) + \frac{\sigma^2}{2} x(1 - x)(1 - 2x), \quad g(x) = x(1 - x) \quad (6)$$

и параметр σ^2 – интенсивность теплового шума пропорционален температуре. Таким образом, стационарная плотность распределения $p(x)$, которая является финальной для случайного процесса \tilde{x}_t , подчиняется уравнению

$$-\frac{\partial [f(x)p(x)]}{\partial x} + \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 [g^2(x)p(x)]}{\partial x^2} = 0 \quad (7)$$



и представляется явной формулой

$$p(x) = \frac{A}{x(1-x)} \left(\frac{x}{1-x} \right)^\beta \exp \left\{ \frac{2}{\sigma^2} \left(\frac{\alpha-1}{1-x} - \frac{\alpha}{x} \right) \right\}, \quad (8)$$

в которой β – характеристика реакции равна

$$\beta = \frac{2(2\alpha + \lambda - 1)}{\sigma^2}. \quad (9)$$

и нормировочная постоянная

$$A = \frac{1}{2} \exp \left\{ \frac{2}{\sigma^2} + \beta \ln \sqrt{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \right\} \left[K_{-\beta} \left(-\frac{4}{\sigma^2} \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \right) \right]^{-1}, \quad (10)$$

$K_{-\beta}(\cdot)$ – модифицированная функция Бесселя второго рода с показателем $(-\beta)$,

$$K_\nu(x) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x \cosh u - \nu u} du, \quad x > 0, \nu \in \mathbb{C}.$$

Эта плотность сосредоточена, по определению, на отрезке $[0, 1]$.

В настоящем сообщении мы представим анализ плотности (8) в случае одинаковой эффективной скорости производства катализаторов, когда $\alpha = 1/2$.

2. Уравнение для критической поверхности. Бифуркационная перестройка финальной плотности $p(x)$ распределения вероятностей выражается в том, что она превращается из унимодальной в бимодальную при переходе через критическую поверхность в пространстве параметров $\langle \lambda, \sigma^2, \alpha \rangle$. Уравнение этой поверхности получается из условия одновременного обращения в нуль производных $p'(x) = p''(x) = 0$. Если x находится внутри интервала $[0, 1]$, то это приводит к требованию существования двойного корня полинома $S(x)$, который при $\alpha = 1/2$ имеет вид

$$S(x) \equiv 1/2 - x + \lambda x(1-x) - \frac{\sigma^2}{2} x(1-x)(1-2x) = 0, \quad x \in [0, 1], \quad (11)$$

то есть должно иметь место одновременное обращение в нуль $S(x)$ и производной $S'(x) = 0$. Для эквивалентности же условий $p'(x) = p''(x) = 0$ и $S(x) = S'(x) = 0$ нужно дополнительно потребовать, чтобы двойной корень полинома $S(x)$ находился на интервале $[0, 1]$.

Заметим, что нужно также проанализировать возможность, когда точками бифуркации являются концы интервала, то есть точки $0, 1$, так как в этих точках $p'(0) = p''(0) = p'(1) = p''(1)$ при любых значениях параметров λ и σ^2 . Однако, такая ситуация невозможна, так как если бы существовали критические значения параметров λ_c и σ_c^2 , при которых бы возникали дополнительные экстремальные точки (но крайней мере две), то они – эти точки $x_\pm(\lambda, \sigma^2)$ должны были бы, обязательно, находиться внутри



интервала ($p(0) = p(1) = 0$) и при этом $x_{\pm}(\lambda, \sigma^2) \rightarrow 0$, либо $x_{\pm}(\lambda, \sigma^2) \rightarrow 1$ при $\lambda \rightarrow \lambda_c$ и $\sigma^2 \rightarrow \sigma_c^2$ по какому-то из направлений в полуплоскости $\langle \lambda, \sigma^2 > 0 \rangle$. В этом случае, $S(x_{\pm}(\lambda, \sigma^2)) = 0$. Такое положение невозможно, так как при переходе к пределу $\lambda \rightarrow \lambda_c$, $\sigma^2 \rightarrow \sigma_c^2$ в этом уравнении мы получим противоречие: с одной стороны $S(0) = 0$, а с другой – $S(0) = 1/2$, если предельной точкой дополнительных экстремальных точек является 0 и аналогичное противоречие возникает, если предельной точкой является 1.

Таким образом, нам нужно изучить ситуацию с существованием двойного корня у полинома $S(x)$. Для возможности существования такого двойного корня нужно потребовать, чтобы остаток от его деления на $S'(x)$ должен обратиться в нуль. Применяя алгоритм Евклида для полиномов $S(x)$ и $S'(x)$ находится, явный вид этого остатка, зависящего от параметров модели (см. [3]), который при условии $\alpha = 1/2$ имеет вид

$$P(\lambda, \sigma^2) = \lambda^4 + \lambda^2(1 - 5\sigma^2 - \sigma^4/2) - 4\sigma^2(1 - \sigma^2/4)^3. \quad (12)$$

Таким образом, критические значения параметров, при которых происходит фазовый переход, составляют кривую четвертого порядка в полуплоскости $\langle \lambda, \sigma^2 > 0 \rangle$. Она определяется уравнением $P(\lambda, \sigma^2) = 0$. Требование же принадлежности двойного корня интервалу $[0, 1]$ приводит к ограничению (см. [3])

$$|G(\lambda, \sigma^2)| \leq 1/2, \quad G(\lambda, \sigma^2) \equiv \frac{2\lambda(1 + 2\sigma^2)}{12\sigma^2 - 3\sigma^4 - 4\lambda^2}. \quad (13)$$

Оно выделяет одну из двух ветвей кривой четвертого порядка $P(\lambda, \sigma^2) = 0$.

3. Анализ критической кривой. Решения уравнения (12), биквадратного относительно λ , записывается в виде

$$\lambda_{\pm}^2(\sigma^2) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sigma^4}{2} + 5\sigma^2 - 1 \pm (2\sigma^2 + 1)^{3/2} \right]. \quad (14)$$

Вводя вспомогательную переменную $z = (2\sigma^2 + 1)^{1/2} \geq 1$, их можно представить следующим образом

$$\lambda_{\pm}^2(\sigma^2) = \frac{1}{16} (z \mp 1)(z \pm 3)^3. \quad (15)$$

Подстановка выражений (15) в определение функции $G(\lambda, \sigma^2)$ приводит, на основании неравенства (13), к выражениям соответственно для ветвей решения λ_{\pm}^2

$$2|G(\lambda_+, \sigma^2)| = \sqrt{\frac{z+3}{z-1}}, \quad 2|G(\lambda_-, \sigma^2)| = \sqrt{\frac{z-3}{z+1}}.$$

Так как имеет место неравенство $(z+3)/(z-1) > 1$ при $z \geq 1$, то ветвь $\lambda_+^2(\sigma^2, 0)$ не входит в состав критической кривой. В то же время, имеет место очевидное неравенство $(z-3)/(z+1) < 1$, указывающее на то, что при любом значении σ^2 ветвь $\lambda_-^2(\sigma^2)$ определяет точки критической кривой при условии положительности правой части (15), то есть положительности значений функции

$$\lambda^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{\sigma^4}{2} + 5\sigma^2 - 1 - (2\sigma^2 + 1)^{3/2} \right]. \quad (16)$$



согласно сформулированному выше достаточному условию для точек критической кривой. Таким образом, для того, чтобы точки (λ, σ^2) лежали на критической кривой, необходимо и достаточно, чтобы между ними выполнялось соотношение (16) и при этом должно выполняться $z \geq 3$, то есть $\sigma^2 \geq 4$.

Кривая, определяемая формулой (16), симметрична относительно оси σ^2 (остаётся инвариантной относительно замены λ на $-\lambda$) и расположена выше оси $\sigma^2 = 4$ (так как $z \geq 3$). Функция $\sigma^2(\lambda)$, для которой эта кривая является графиком, монотонна в каждом из квадрантов $\{\lambda > 0, \sigma^2 > 4\}$ и $\{\lambda < 0, \sigma^2 > 4\}$ — в первом из них возрастает и во втором убывает. Это следует из (15):

$$\lambda \frac{d\lambda}{d\sigma^2} = \frac{1}{8} z(z-3)^2 \frac{dz}{d\sigma^2} = \frac{1}{8} (z-3)^2, \tag{17}$$

и поэтому $\lambda(d\lambda/d\sigma^2) > 0$.

Следовательно, кривая рассекает полуплоскость $(\lambda, \sigma^2 > 0)$ на две части так, что одна из них находится под графиком функции $\sigma^2(\lambda)$, а вторая — выше его. В этой второй части реализуется бимодальная фаза. Это следует из того, что в этой части полуплоскости находятся точки со сколь угодно большими значениями σ^2 . Вместе с тем, при каждом фиксированном λ , полупрямая, получаемая изменением σ^2 от 0 до бесконечности, пересекает график функции $\sigma^2(\lambda)$ в одной точке и, кроме того, в точках этой полупрямой, находящиеся выше графика обязательно имеется три корня $x_i(\lambda, \sigma^2)$, $i = 1, 2, 3$ полинома $S(x) = 0$, так как при неограниченном увеличении σ^2 полином $S(x)$ имеет три корня со значениями $o(\sigma^{-2}), 1/2 + o(\sigma^{-2}), 1 + o(\sigma^{-2})$, а точки бифуркации параметров λ и σ^2 , в которых возможно изменение числа корней, находятся как раз на кривой $\sigma^2(\lambda)$.

Примерный ход стационарной плотности вероятности $p(x)$ при интенсивностях ниже, равной и выше критической $\sigma_c^2 = 4$ для случая $\lambda = 0$ показан на рис. 1 (этот рисунок взят из монографии [2]). В этом случае при $\sigma^2 = 4$ плотность превращается в бимодальную в точке $x_* = 1/2$.

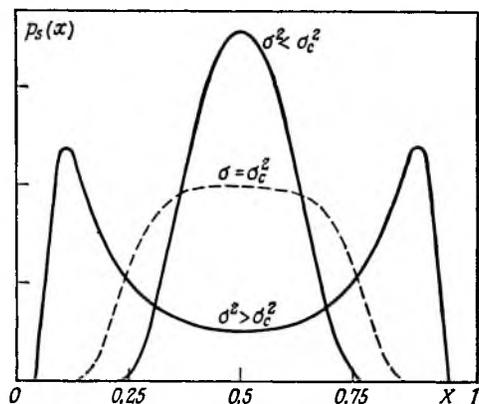


Рис. 1.

Заметим, что при увеличении $|\lambda|$ при фиксированном σ^2 обязательно произойдет пересечение кривой $\sigma^2(\lambda)$, так как $\sigma^2(\lambda) \rightarrow \infty$ при $\lambda \rightarrow \pm\infty$ и, соответственно, плот-



ность распределения превратится в унимодальную. Ее максимум, по мере увеличения σ^2 смещается к 1 (к 0) при $\lambda > 0$ ($\lambda < 0$).

Покажем, что в точке $\langle 0, 4 \rangle$ кривая $\sigma^2(\lambda)$ имеет «cusp» (бесконечную производную). Пусть $\delta = \sigma^2 - 4$. Тогда $z^2 = 9 + 2\delta$. Вычисляя асимптотическую формулу для λ^2 при $\delta \rightarrow 0$ с точностью до δ^3 включительно, запишем

$$z = 3\left(1 + \frac{2}{9}\delta\right)^{1/2} = 3\left(1 + \frac{\delta}{9} + O(\delta^2)\right)$$

и, после подстановки в (16), находим

$$\lambda^2(\sigma^2) = \frac{1}{4} \left(\frac{\delta}{3}\right)^3 + O(\delta^4).$$

Отсюда следует, что, обязательно, $\delta > 0$ и функция $\sigma^2(\lambda)$ имеет cusp-особенность в $\lambda = 0$, так как в окрестности этой точки эта функция обладает асимптотикой $\sigma^2 = 4 + 3(2|\lambda|)^{2/3}(1 + o(1))$.

В каждом из квадрантов функция $\sigma^2(\lambda)$ является вогнутой. Это связано с тем, что функция $\lambda(\sigma^2)$ является выпуклой, так как

$$\frac{d^2\sigma^2}{d\lambda^2} = -\frac{d^2\lambda}{d(\sigma^2)^2} \cdot \left(\frac{d\sigma^2}{d\lambda}\right)^3 < 0.$$

Выпуклость же функции $\lambda(\sigma^2)$ устанавливается следующим образом. Из (17) и, затем, используя (15), получаем

$$\lambda \frac{d^2\lambda}{d(\sigma^2)^2} + \left(\frac{d\lambda}{d\sigma^2}\right)^2 = \frac{z-3}{4z},$$

$$\left(\frac{d\lambda}{d\sigma^2}\right)^2 = \lambda^{-2} \frac{(z-3)^4}{16} = \frac{z-3}{4(z+1)},$$

что приводит к очевидному неравенству

$$\lambda \frac{d^2\lambda}{d(\sigma^2)^2} = \frac{z-3}{4} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z+1}\right) > 0.$$

График функции $\sigma^2(\lambda)$ приведен на рис. 2.

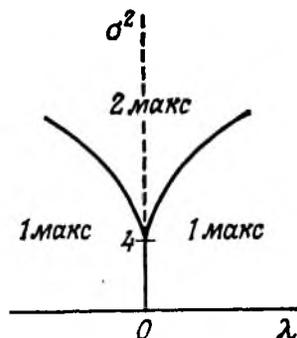


Рис. 2.



Литература

1. Arnold L., Horsthemke W., Lefever R. White and coloured external noise and transition phenomena in nonlinear systems // *Zs. Phys.* – 1978. – В29. – P.367-373.
2. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы: Теория и применение в физике, химии и биологии / Пер. с англ. / М.: Мир, 1987. – 400 с.
3. Фам Минь Туан, Вирченко Ю.П. Анализ стохастической модели химической кинетики бинарной автокаталитической реакции // *Belgorod State University Scientific Bulletin Mathematics & Physics.* – 2013. – 11(154);31. – С.130-146.

PHASE DIAGRAM ANALYSIS OF CHEMICAL KINETICS STOCHASTIC MODEL OF BINARY CYCLIC REACTION

Pham Minh Tuan, Yu.P. Virchenko

Belgorod State University,
Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia, e-mail: virch@bsu.edu.ru.

Abstract. The stochastic model of binary cyclic chemical reaction is studied on the basis of chemical kinetics equations with stochastically perturbed parameters. The perturbation is described by generalized random process named "white noise". The stationary probability distribution density of the random process describing the evolution of relative concentration of fixed reaction component is investigated. In contrast to investigations of this model fulfilled earlier, the phase transition of the mixture state is studied in the so-called asymmetric case when the dynamical system is parameterized by the two parameters and with identical effective rates of catalysts production.

Key words: chemical kinetics equations, stochastic model, Fokker-Plank's equation, distribution density, phase transition, bifurcation.