

Роль неидеальности диффузионных процессов в формировании диссипативных структур

© В.В. Красильников, С.Е. Савотченко

Белгородский государственный университет,
308015 Белгород, Россия
e-mail: kras@bsu.edu.ru

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2003 г. В окончательной редакции 23 мая 2005 г.)

В данной работе показано, что неоднородность диффузионных потоков, модифицирующая закон Фика, в химических системах, в которых протекают мономолекулярные и бимолекулярные реакции через две промежуточные компоненты, может приводить к формированию пространственных структур. Их аналитическое описание дается на основе точного решения системы эволюционных нелинейных уравнений. Выведены условия существования временных диссипативных структур (предельного цикла) при наличии неидеальности диффузионных процессов в рассматриваемых системах.

PACS: 66.10.Cb

Описанию возникновения диссипативных структур и неравновесных фазовых переходов в химических реакционно-диффузионных системах уделяется достаточно большое внимание в силу фундаментальности проблем, с которыми нелинейная динамика этих систем имеет дело [1,2]. При этом важен характер нелинейности эволюционных уравнений, описывающих диссипативные структуры системы, от которого зависит возможность возникновения в химических системах колебательных режимов [3]. В [1,4,5,6] показано, что предельный цикл не может возникнуть в двухкомпонентной системе с двумя промежуточными веществами с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций. В настоящей работе показывается, что присутствие неоднородных диффузионных потоков в таких системах может обеспечить возможность возникновения предельного цикла.

Предельные циклы встречаются в известных моделях, таких как брусселятор, модель Лотка-Вольтерра [1,6], экспериментально наблюдаются в реакции Белоусова–Жаботинского [7,8]. Отметим, что брусселятор является системой с тримолекулярным механизмом реакции, в которой химические процессы описываются уравнениями, содержащими кубическую нелинейность, обуславливающую возникновение колебательного режима, при этом характер диффузии (идеальность или неидеальность диффузии) не существенен.

В работах [1,6] отмечено, что в моделях с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций в случае идеальной диффузии необходимое условие возникновения предельного цикла не реализуется. В настоящей работе рассматриваются неидеальные диффузионные процессы в моделях с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций, что существенно изменяет ситуацию. Неидеальность, неоднородность диффузионных процессов, происходящих в ходе химической реакции, описывается кинетическим уравнением для концентрации реагентов с учетом производных старшего порядка от концентрации [9,10]. Слагаемые, содержащие производные порядка, более высокого, чем

второй, играют главную роль для условия возникновения предельного цикла.

Можно сказать, что неидеальная химическая система более благоприятна для возникновения неустойчивостей, чем идеальная. В [1,6] проанализировано влияние неидеальности в смысле неидеальности модели „регулярного раствора“, т.е. модифицировалось выражение для химического потенциала. В настоящей работе рассматривается неидеальность другого типа в химической системе, которую условно назовем неидеальностью в смысле диффузии, и будем учитывать ее по схеме, аналогичной [6]. В обоих случаях модифицируется закон Фика, а следовательно, и диффузионные уравнения. Однако уравнения, полученные в данной работе, имеют другую структуру и порядок.

Предположим модель химической системы представляет собой смесь начального A вещества, промежуточных веществ X_1 и X_2 и конечного B продукта реакции. Предполагается также, что система является открытой для поступления из внешней среды веществ, способных превращаться в X_1, X_2 внутри реакционного объема. Считаем, что рассматриваемая система находится в состоянии механического (не термодинамического) равновесия в отсутствие внешних полей, процессы, протекающие в ней являются изотермическими и изобарическими. Концентрации веществ X_1, X_2 зависят от времени и пространственных координат \mathbf{r} , а концентрации веществ A и B постоянны.

Неидеальность диффузии можно учитывать с помощью модификации закона Фика [6,9,10]. Для этого представим свободную энергию в виде суммы двух частей, одна из которых $f_{0i}[X_i(\mathbf{r})]$ ($i = 1, 2$) соответствует свободной энергии однородной жидкости, а вторая — свободной энергии, пропорциональной квадрату градиента концентрации ∇X_i : $f_i[X_j(\mathbf{r})] = f_{0i}[X_i(\mathbf{r})] + H[\nabla X_i(\mathbf{r})]^2/2$, где коэффициент $H > 0$ характеризует неоднородность диффузионных потоков. Далее будем называть его параметром неоднородности и считать постоянным. Все

дальнейшие рассмотрения будем проводить в одномерном случае. Предполагая, что параметр неоднородности практически одинаков для веществ X_1 , X_2 , запишем плотности соответствующих диффузионных потоков j_i в виде модифицированного закона Фика:

$$j_i = -D_i \frac{\partial}{\partial x} \left(X_i - H \frac{\partial^2}{\partial x^2} X_i \right). \quad (1)$$

Уравнения баланса для концентрации в одномерном случае $\left(\frac{\partial X_i}{\partial t}\right)_{\text{diff}} = -\frac{\partial j_i}{\partial x}$ с учетом (1) запишутся в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial X_1}{\partial t} = D_1 L_D [X_1] + F_1(X_1, X_2), \\ \frac{\partial X_2}{\partial t} = D_2 L_D [X_2] + F_2(X_1, X_2), \end{cases} \quad (2)$$

где D_i — коэффициенты диффузии идеальной химической системы, постоянные (при постоянной температуре), дифференциальный оператор $L_D = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - H \frac{\partial^4}{\partial x^4}$, и выражения для функций $F_{1,2}(X_1, X_2)$ в рассматриваемой модели можно представить в виде [6]

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

$$F_2(X_1 X_2) = b_0 \pm b_1 X_2 + b_2 X_1 - b_3 X_2^2 \pm b_4 X_1 X_2 + b_5 X_1^2, \quad (3)$$

где a_j и b_j ($j = 1, \dots, 5$) являются положительными постоянными, соответствующими значениям констант скоростей реакций и концентраций начального и конечного веществ реакции. Знаки в (3) выбраны исходя из возможных типов процессов в ходе мономолекулярных и бимолекулярных реакций [5,6].

Заметим, что в литературе однокомпонентные аналоги системы уравнений (2) с оператором, подобным L_D , используются при описании самоорганизации дислокационных ансамблей в твердых телах (см., например [11]).

Предположим, что стационарные однородные состояния $X_1^{(s)}$ и $X_2^{(s)}$, являющиеся решениями системы уравнений $F_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0$, $F_2(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0$, известны. Линеаризуем систему уравнений (2) вблизи этих состояний, введя вектор $\mathbf{Z} = (Z_1, Z_2)$, где $Z_j = X_j - X_j^{(s)}$ ($j = 1, 2$)

$$\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial t} = \hat{L}[\mathbf{Z}], \quad (4)$$

где матрица системы

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

Легко получить решение системы уравнений (4): $\mathbf{Z} = \mathbf{h}\psi(x) \exp(\omega t)$, где $\psi(x)$ — собственные функции оператора L_D , \mathbf{h} — постоянный собственный вектор матрицы

$$\hat{L}(\lambda) = \begin{pmatrix} L_{11} + D_1 \lambda & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} + D_2 \lambda \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где λ — собственные числа оператора L_D , а ω — собственные числа матрицы (5).

Применяя стандартные граничные условия, соответствующие равенству нулю функции $\psi(x)$ и ее производной на границах системы при $x = \pm l$: $\psi(l) = \psi(-l) = \psi'(l) = \psi'(-l) = 0$, найдем собственные функции и собственные числа оператора L_D . Воспользовавшись симметрией системы относительно начала координат, собственные функции разобьем на две составляющих: $\psi(x) = \psi_s(x) + \psi_a(x)$, где $\psi_s(x)$ — симметричная функция, и $\psi_a(x)$ — антисимметричная функция. Эти собственные функции оператора L_D описывают пространственные распределения двух типов.

1. Квазипериодические структуры:

$$\psi_s(x) = C_s \left(\cos \mu_s x - \frac{\cos \mu_s l}{\operatorname{ch} \nu_s l} \operatorname{ch} \nu_s x \right),$$

$$\psi_a(x) = C_a \left(\sin \mu_a x - \frac{\sin \mu_a l}{\operatorname{sh} \nu_a l} \operatorname{sh} \nu_a x \right), \quad (6)$$

где $C_{s,a}$ — нормировочные постоянные, $\mu_{s,a} = \sqrt{1/H + \eta_{s,a}^2/l^2}$, $\nu_{s,a} = \eta_{s,a}/l$, величины η_s являются действительными корнями уравнения

$$\eta_s \operatorname{cth} \eta_s = -\sqrt{l^2/H + \eta_s^2} \operatorname{tg} \sqrt{l^2/H + \eta_s^2}, \quad (7)$$

а величины η_a являются действительными корнями уравнения

$$\eta_a \operatorname{cth} \eta_a = \sqrt{l^2/H + \eta_a^2} \operatorname{ctg} \sqrt{l^2/H + \eta_a^2}. \quad (8)$$

Собственные числа оператора L_D для квазипериодических структур являются отрицательными:

$$\lambda_{s,a}^{(q)} = -\frac{\eta_{s,a}^2}{l^2} \left(1 + H \frac{\eta_{s,a}^2}{l^2} \right). \quad (9)$$

2. Непериодические структуры:

$$\psi_s(x) = C_s \left(\operatorname{ch} q_{1s} x - \frac{\operatorname{ch} q_{1s} l}{\operatorname{ch} q_{2s} l} \operatorname{ch} q_{2s} x \right),$$

$$\psi_a(x) = C_a \left(\operatorname{ch} q_{1a} x - \frac{\operatorname{sh} q_{1a} l}{\operatorname{sh} q_{2a} l} \operatorname{sh} q_{2a} x \right), \quad (10)$$

где $q_{2s,a} = \xi_{s,a}/l$, $q_{1s,a} = \sqrt{1/H - \xi_{s,a}^2/l^2}$, величины ξ_s являются действительными корнями уравнения

$$\xi_s \operatorname{th} \xi_s = \sqrt{l^2/H - \xi_s^2} \operatorname{th} \sqrt{l^2/H - \xi_s^2}, \quad (11)$$

а ξ_a являются действительными корнями уравнения

$$\xi_a \operatorname{cth} \xi_a = \sqrt{l^2/H - \xi_a^2} \operatorname{cth} \sqrt{l^2/H - \xi_a^2}. \quad (12)$$

При этом действительные корни уравнений (11) и (12) должны удовлетворять условию $-l/H < \xi_{s,a} < l/H$, при выполнении которого собственные числа оператора L_D

для неперидических структур (10) являются положительными:

$$\lambda_{s,a}^{(n)} = \frac{\xi_{s,a}^2}{l^2} \left(1 - H \frac{\xi_{s,a}^2}{l^2} \right). \quad (13)$$

Для идеальных диффузионных процессов (при $H = 0$) неперидические структуры (10) не возникают, а квазиперидические переходят в однокомпонентные перидические структуры. Таким образом, образование таких неоднородных пространственных структур идет исключительно за счет неоднородности диффузионных потоков при химической реакции.

Для образования временных диссипативных структур в химической системе диагональные элементы матрицы (5), с необходимостью, должны иметь разные знаки ($\hat{L}_{11}\hat{L}_{22} < 0$). В системе с идеальной диффузией ($H = 0$) (см. [6]) оператор L_D переходит в $\partial^2/\partial x^2$, который имеет только отрицательные собственные числа $\lambda = -k_n^2$, где k_n принимают дискретные значения, явный вид которых определяется l и типом граничных условий. В этом случае для диагональных элементов идеальной двухкомпонентной системы с моно- и бимолекулярными механизмами реакции выполнены неравенства $\hat{L}_{11} = -|L_{11}| - D_1 k_n^2 < 0$ и $\hat{L}_{22} = -|L_{22}| - D_2 k_0^2 < 0$, откуда следует $\hat{L}_{11}\hat{L}_{22} > 0$, что показывает невозможность образования временных диссипативных структур в химической системе с идеальной диффузией.

При наличии в химической системе неидеальных диффузионных процессов, т.е. $H \neq 0$, ситуация коренным образом меняется. В этом случае неперидические структуры (10), для которых собственные числа (13) являются положительными, получают 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 $\hat{L}_{22} = -|L_{22}| + D_2 \lambda_{s,a}^{(n)}$. Условие возникновения предельного цикла может реализовываться в двух случаях:

1. $\hat{L}_{11} > 0$ и $\hat{L}_{22} < 0$ при ограничении для возможных значений собственных чисел (13) следующими неравенствами: $\frac{|L_{11}|}{D_1} < \lambda_{s,a}^{(n)} < \frac{|L_{22}|}{D_2}$;

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

Таким образом, в двухкомпонентной системе с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций может быть выполнено необходимое условие существования диссипативных структур, в том числе предельного цикла.

Отметим, что в настоящей работе доказана только принципиальная возможность выполнения необходимого условия существования диссипативных структур в классе химических систем с мономолекулярными и бимолекулярными механизмами реакций за счет неоднородности диффузионных процессов. Для формулировки выполнения достаточного условия в таком классе химических систем требуется решение полной нелинейной задачи, которое может быть получено численными или приближенными методами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов БелГУ и РФФИ (№ 03-02-16263, № 05-02-16663).

Список литературы

- [1] *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах / Пер. с англ. М.: Мир, 1979.
- [2] *Хакен Г.* Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах / Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
- [3] *Марри Дэс.* Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях / Пер. с англ. М.: Мир, 1983.
- [4] *Hanusse P.C.R.* // Acad. Sci. Ser. C. 1972. Vol. 274. P. 1245.
- [5] *Tyson J.J., Light J.C.* // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. P. 4164.
- [6] *Кудрявцев И.К.* Химические неустойчивости. М.: Изд-во МГУ, 1987.
- [7] *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
- [8] *Zhabotinsky A., Rovinsky A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. Vol. 42. N 2. P. 161.
- [9] *Abraham F.* // Phys. Rep. 1979. Vol. 53. P. 93.
- [10] *Cahn J., Hilliard J.* // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 31. P. 688.
- [11] *Рабинович М.Н., Суцук М.М.* // УФН. 1990. Т. 160. № 1. С. 1.