

Модель брюсселятора

- Разработана как одна из моделей реакции Белоусова-Жаботинского для описания эффектов, возникающие в химических реакторах.
- Является одной из самых известных моделей, разработанной еще на ранних стадиях изучения реакции.
- Название связано с ее разработкой брюссельской научной школой И. Пригожина. Модель призвана описать распределение реагентов по пространству и их изменение со временем.
- При исследовании этой модели выяснены свойства диссипативных структур во многих нелинейных системах, в том числе не имеющих отношения к химии.

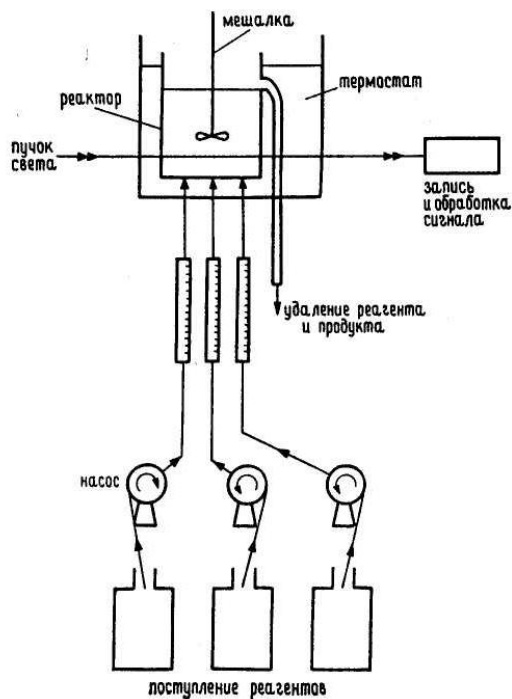
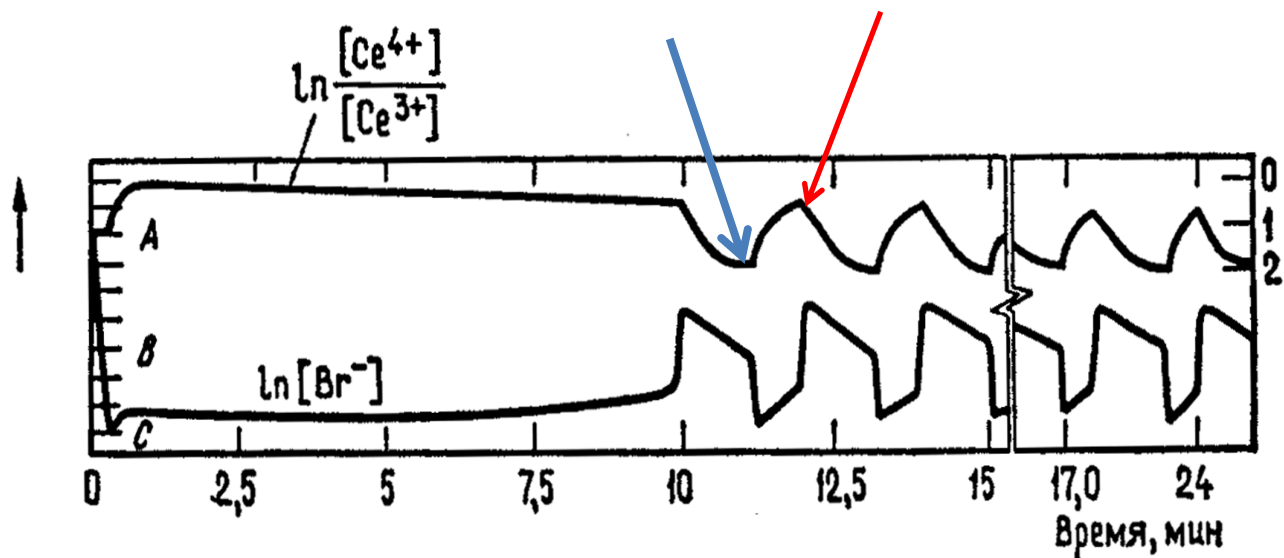
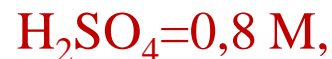
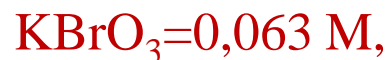


Схема открытой химической системы (химический реактор).



Зависимость логарифма концентраций от времени в ходе реакции Белоусова-Жаботинского. Измерено потенциометрическим методом. Начальные значения концентраций:

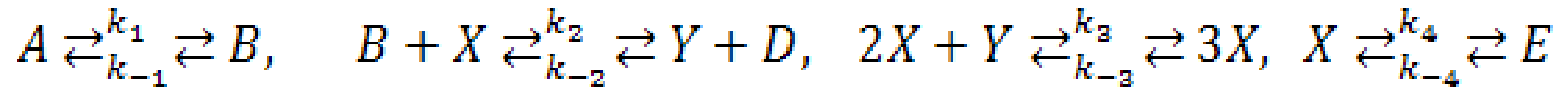


- В соответствии с законом действующих масс, если смешать два химически реагирующих вещества, X и Y , то получится вещество Z ($X + Y \rightarrow Z$).
- Скорость изменения концентрации вещества Z пропорциональна произведению концентраций веществ X и Y , с коэффициентом пропорциональности, называемом «**постоянная реакции k** ».
- Обозначая через X , Y концентрации исходных веществ, через Z продукт их реакции, можно записать:

$$\frac{dZ}{dt} = k\tilde{X}\tilde{Y}$$

То есть, для того чтобы реакция шла, молекулы X должны сталкиваться с молекулами Y . Вероятность таких столкновений пропорциональна числу молекул X и Y в единице объема (т.е. их концентрациям \tilde{X} и \tilde{Y}).

- **Постоянная реакции k** зависит от размеров молекул, их внутренних степеней свободы, скоростей и т.д.
- Если в реакции **молекулы X числом n взаимодействуют с одной молекулой Y** , то изменение концентрации вещества Z пропорционально $X^n Y$.
- Пусть в некотором химическом реакторе превращения идут по следующей схеме:



- Пусть концентрации веществ A и B в реакторе поддерживаются постоянными, а вещества D и E каким-то образом из реактора удаляются, то есть, в объеме реактора происходит непрерывный обмен веществом (система является открытой).
- Пусть скорости обратных реакций много меньше скоростей прямых реакций: $(k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k_{-4}) \ll (k_1, k_2, k_3, k_4)$. Тогда, если обозначить через \bar{X} концентрацию вещества X , через \bar{A} – концентрацию вещества A и т.д., из закона действующих масс получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}\tilde{X}_t &= k_1 \tilde{A} - (k_2 \tilde{B} + k_4) \tilde{X} + k_2 \tilde{X}^2 \tilde{Y} + \tilde{D}_1 \tilde{X}_{xx} \\ \tilde{Y}_t &= k_2 \tilde{X} \tilde{B} - k_2 \tilde{X}^2 \tilde{Y} + \tilde{D}_2 \tilde{Y}_{xx}\end{aligned}$$

- Слагаемые $\tilde{D}_1 \tilde{X}_{xx}$, $\tilde{D}_2 \tilde{Y}_{xx}$ учитывают диффузию реагентов \tilde{X}_{xx} и \tilde{Y}_{xx} , концентрации которых в разных точках реактора вследствие диффузии могут быть различными (\tilde{D}_1, \tilde{D}_2 – соответствующие коэффициенты диффузии).
- Перейдем к другой системе единиц, сделав замену переменных следующим образом:

$$X = \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \tilde{X}, \quad Y = \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \tilde{Y}, \quad A = \sqrt{\frac{k_1^2 k_3}{k_4^3}} \tilde{A}, \quad B = \frac{\tilde{B} k_2}{k_4}, \quad D_1 = \frac{D_1}{k_4}, \quad D_2 = \frac{D_2}{k_4}$$

тогда легко записать **систему уравнений в частных производных, которую, собственно и называют моделью брюсселятора:**

$$\begin{aligned}X_t &= A - (B + 1)X + X^2 Y + D_1 X_{xx} \\ Y_t &= BX - X^2 Y + D_2 Y_{xx}\end{aligned}$$

Что является управляющими параметрами данной системы ??

$$\frac{\partial}{\partial t}c(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}c(x, t) + f(x, t),$$

- Поскольку вещества X и Y остаются в реакторе, требуется выполнение следующих краевых условий:

$$X_x(0,t)=X_x(l,t)=0, \quad Y_x(0,t)=Y_x(l,t)=0,$$

l – характерный размер реактора.

Поведение решений

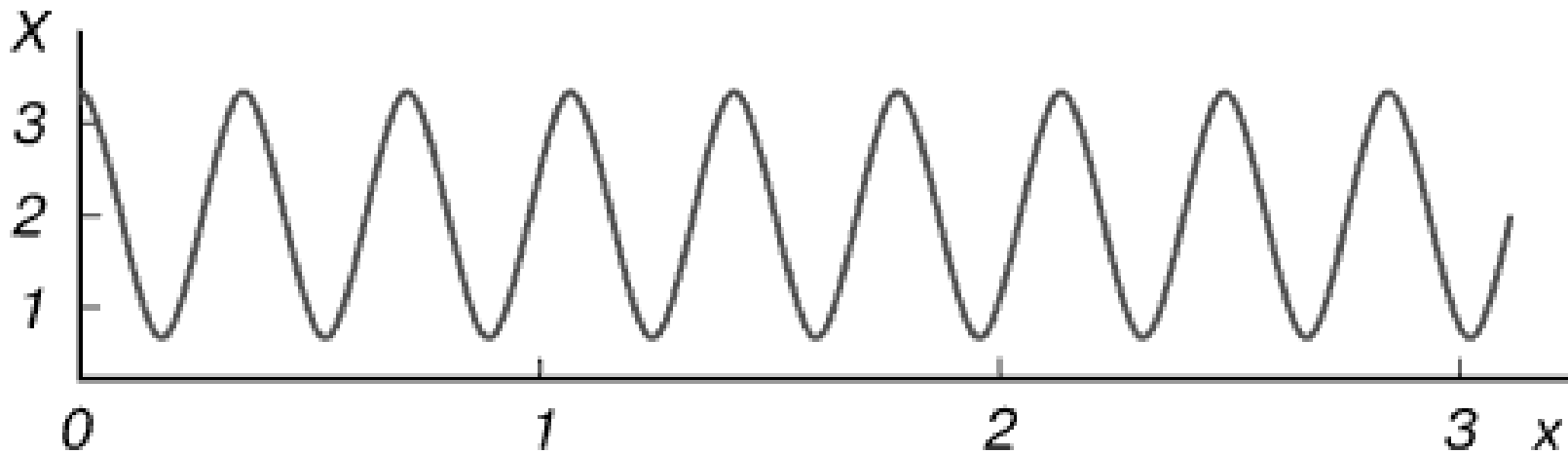
- У полученной системы можно выявить простые решения, например стационарные и однородные по пространству. Для этого все производные нужно положить равными нулю, **тогда получим систему обычных алгебраических уравнений:**

$$A-(B+1)X+X^2Y=0,$$

$$BX-X^2Y=0.$$

- **Единственное решение полученной системы алгебраических уравнений: $X=A$, $Y=B/A$.** Данное решение играет особую роль. Рассмотрим, например, как меняется поведение решения, если менять концентрацию вещества B и начальные распределения концентраций $X(x,0)$, $Y(x,0)$.

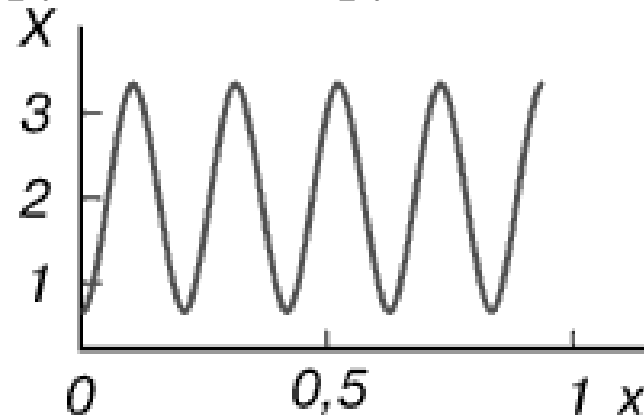
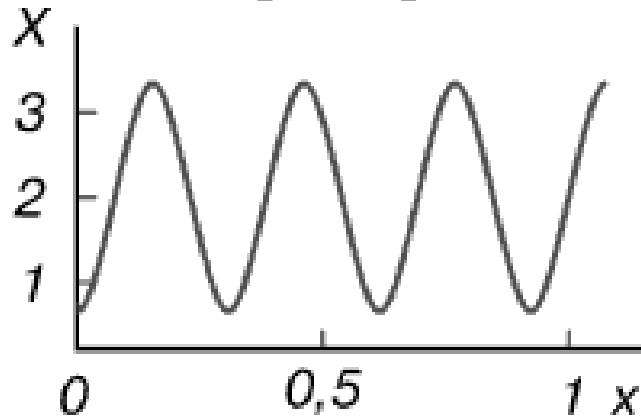
- Если концентрация вещества B невелика, то **независимо от начальных условий** через определенное время установятся концентрации $X(x,t)=A$, $Y(x,t)=B/A$. Такое решение (**устойчивое стационарное**), на которое **независимо от начальных условий** выходят изучаемые распределения параметров при небольших внешних воздействиях есть у многих нелинейных систем получило название *термодинамической ветви*.
- Если зафиксировать начальные концентрации $X(x, 0)$, $Y(x, 0)$ и увеличивать значение B , то начиная с некоторого критического значения B_0 происходит **выход на немонотонные стационарные распределения концентраций**, например такие, как показаны на следующем слайде.



Стационарные диссипативные структуры, возникающие в модели брюсселятора. Параметры нелинейной среды: $A=2$; $B=4$; $D_1=1,6 \cdot 10^{-3}$; $D_2=8,0 \cdot 10^{-3}$.

- **Неожиданность полученного результата:** Распределение реагирующих веществ по горизонтали неоднородно (хотя сила тяжести направлена по вертикали) – то есть в среде могут возникать пространственные структуры путем сосредоточения одних реагентов в одних частях реактора, других – в других. В связи с этим встает множество вопросов, например:
 - **как отражаются на структурах константы реакций?**
 - **какая концентрация веществ является оптимальной для образования структур?**
- Ответы на эти вопросы важны для многих задач химической технологии. Возвращаясь к модели брюсселятора, заметим, что стационарное решение $X=A$, $Y=B/A$ удовлетворяет краевой задаче при любых B . Следовательно, при $B > B_0$ появляется несколько стационарных решений, то есть, происходит ветвление решений – бифуркация.

- До сих пор для анализа решений фиксировались начальные концентрации и изменялось значение B . Теперь зафиксируем какое-нибудь значение $B > B_0$ и будем менять профили начальных концентраций $X(x,0)$, $Y(x,0)$.
- При некоторых значениях B можно наблюдать следующий эффект: при одних начальных данных имеет место выход на одно стационарное решение, при других – на другое.



Распределение концентрации X . Два различных типа структур, возможных в одной и той же нелинейной среде при задании различных начальных данных. Параметры нелинейной среды: $A=2$; $B=4$ (слева), 6 (справа); $D_1=1,6 \cdot 10^{-3}$; $D_2=8,0 \cdot 10^{-3}$.

Два стационарных решения, возможных при одних и тех же параметрах среды но разных начальных данных, показаны на предыдущем слайде: **выход на одно и то же стационарное решение происходит с целого класса начальных концентраций. Это же имеет место в модели тепловых структур и этот факт получил название: «забывание» начальных данных.**

- Если решение $X=A$, $Y=B/A$ получено точно, то оно меняться не будет. Однако расчеты на ЭВМ дают другую картину: даже очень малые отклонения, которые, всегда имеют место, быстро нарастают, и далее происходит выход на один из неоднородных устойчивых стационаров.
- **Такие отклонения – флуктуации** – всегда есть в физических, химических и биологических системах. Расчеты на ЭВМ показывают, что флуктуации, в отличие от равновесных процессов, изучаемых классической термодинамикой, определяют всю дальнейшую судьбу нелинейной (открытой, диссипативной) системы.

Флуктуации (от лат. fluctuatio — колебание) — термин, характеризующий любое колебание или любое периодическое изменение. В квантовой механике — случайные отклонения от среднего значения физических величин, характеризующих систему из большого числа частиц; вызываются тепловым движением частиц или квантовомеханическими эффектами.

Примером термодинамических флуктуаций являются флуктуации плотности вещества в окрестностях критических точек, приводящих, в частности, к сильному рассеянию света веществом и потере прозрачности.

Флуктуации, вызванные квантовомеханическими эффектами присутствуют даже при температуре абсолютного нуля. Они принципиально неустранимы.

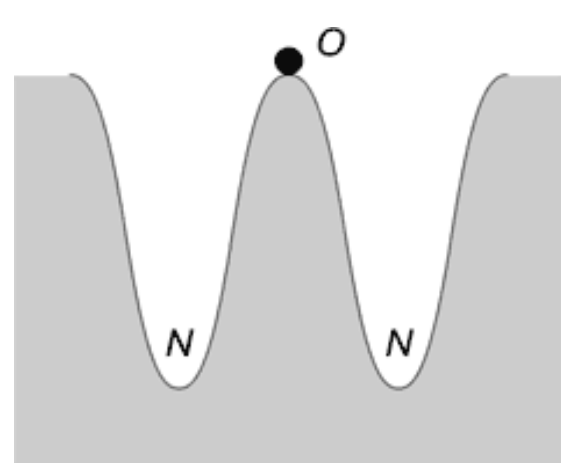
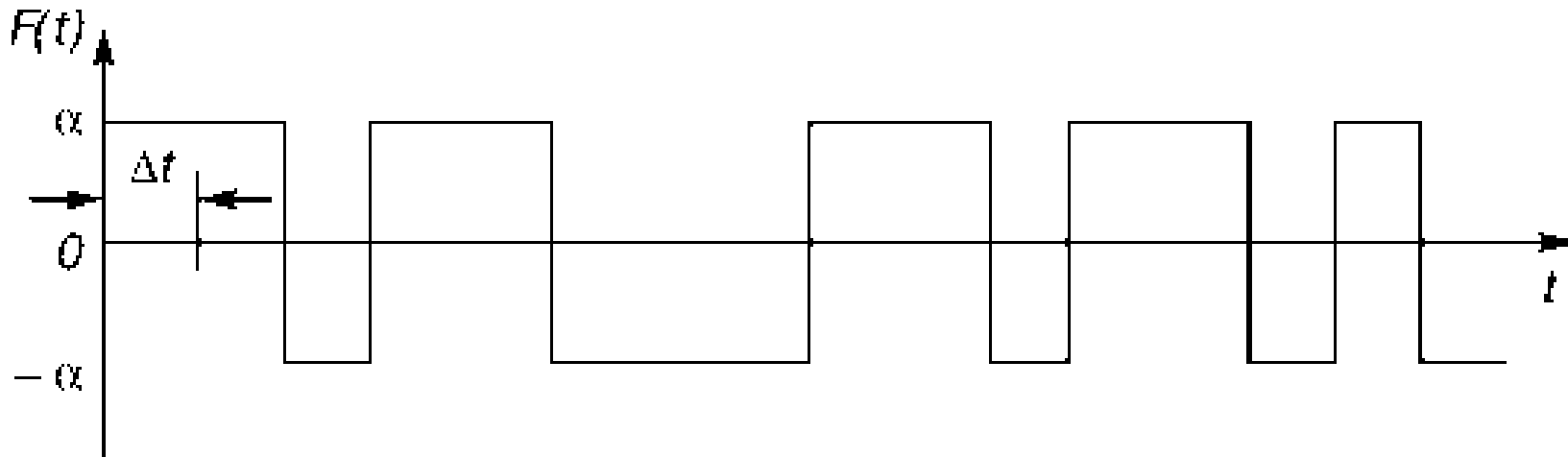


Иллюстрация роли флуктуаций: флуктуация выводит шарик из неустойчивого равновесия (точка O) в устойчивое состояние равновесия (точки M или N).

- Если поставить шарик на вершину горба, в точку O , то в соответствии с законами механики он может оставаться на вершине (это соответствует стационарному решению уравнений, описывающих движение шарика), но флуктуации выведут его из равновесия и он начнет двигаться. Постепенно из-за трения энергия шарика будет уменьшаться, и, в конце концов, он остановится на дне желоба в точке M или N . В какой именно точке он окажется, зависит от знака флуктуации, которая вывела шарик из равновесия.
- Роль точки O у нас играла термодинамическая ветвь, роль равновесных положений M и N – стационарные устойчивые решения, такие, как показаны на слайде 8. Можно сказать, что **причиной возникновения структур являются внутренние свойства системы, а поводом – вносимые флуктуации.**

- Такое поведение характерно для многих нелинейных неравновесных систем. Флуктуации можно учесть, добавив в правую часть уравнения системы «брюсселятор» (слайд 5) случайные функции. Они могут отражать процессы, в детали которых сейчас вникать не будем.



Возможный вид случайной функции $F(t)$.

В необходимости учитывать флуктуации, которые, нарастая, могут изменить основные характеристики процессов, кроется одно из важных отличий сложных систем от простых (нелинейных от линейных). Даже слабое воздействие на нелинейную систему в окрестности V_0 может определить ее дальнейшую судьбу, в то время как вдали от V_0 влияние этого воздействия не ощущается. Здесь имеет место *резонансное возбуждение* – воздействие, согласованное с внутренними свойствами нелинейной системы и сильно влияющее на нее.

Флуктуациями (от лат. fluctuatio - колебание) называются случайные отклонения физических величин от их средних значений. Основы теории флуктуаций были заложены в работах Дж. У. Гиббса (1902), А. Эйнштейна (1905-1906) и М. Смолуховского (1906).

Флуктуациям подвержены любые физические (и не только) величины, зависящие от случайных факторов. Количественная характеристика флуктуаций основана на методах математической статистики и теории вероятностей. Простейшей мерой флуктуации величины x служит её дисперсия σ_x^2 , то есть средний квадрат отклонения величины x от среднего значения :

$$\sigma_x^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} ,$$

где черта сверху означает статистическое усреднение. Эквивалентной мерой флуктуаций является среднеквадратичное отклонение, равное корню квадратному из дисперсии, или его относительная величина равная σ_x / \bar{x}

Рассмотрим изолированный сосуд с газом, находящимся в состоянии термодинамического равновесия, в котором находятся N молекул. Разделим этот сосуд на две равные части. Тогда в одной половине останется A молекул. A - случайная переменная и можно ожидать, что ее значение достаточно близко к $N/2$. Закон больших чисел (основная теорема теории вероятностей) позволяет оценить ошибку, вносимую флуктуациями. В соответствии с этим законом, при измерении A мы можем ожидать значение порядка $N/2 \pm \sqrt{N/2}$.

При большом N ошибка, вносимая флуктуациями, может быть достаточно большой. Например, если $N \sim 10^{20}$, то $N/2 \sim 10^{10}$. Но относительная ошибка, вносимая флуктуациями, порядка $(\sqrt{N/2})/(N/2)$ или $1/\sqrt{N}$. Она стремится к нулю при больших значениях N . Как только система становится достаточно большой, закон больших чисел позволяет отличить средние значения от флуктуаций (тогда флуктуации становятся пренебрежимо малыми величинами).

С помощью распределений Гиббса можно вычислить флуктуации в состоянии статистического равновесия для систем, находящихся в различных физических условиях; при этом флуктуации выражаются через равновесные термодинамические параметры и производные термодинамических потенциалов. Например, для системы с постоянным объёмом V и постоянным числом частиц N , находящейся в контакте с термостатом, имеющим температуру T , распределение Гиббса даёт для флуктуации энергии E :

$$\Delta E = (kT)^2 c_V (\overline{E^2})$$

Её относительные квадратичные флуктуации $\overline{\Delta E^2} / \overline{E}^2$ пропорциональны величине $1/N$ (нормальные флуктуации) и, следовательно, очень малы. В точках фазовых переходов флуктуации сильно возрастают, и их относительная величина может убывать с увеличением N намного медленнее

Флуктуации становятся очень большими в критической точке эволюции системы. В случае неравновесной системы, когда эволюционирующая система достигает точки бифуркации, флуктуации параметров системы становятся огромными и вынуждают систему выбрать ту ветвь, по которой будет происходить ее дальнейшая эволюция.

Переход через точку бифуркации зависит от флуктуации – такого же случайного процесса, как и бросание монеты. Флуктуации, таким образом, определяют исход эволюции системы.

Вместо того, чтобы оставаться малыми поправками к средним значениям, флуктуации существенно изменяют средние значения. Желая подчеркнуть новизну этой ситуации, Илья Пригожин в книге «Порядок из хаоса» предложил назвать ситуацию, возникающую после воздействия флуктуации на ситуацию **в точке бифуркации «порядком через флуктуацию»**. Флуктуация микроскопических параметров системы может, таким образом, породить новую структуру на макроскопическом уровне.