

低浓度三分子模型差速流动引起的化学不稳定性

龚玉兵*, 徐强, 杨传路

(烟台师范学院物理系, 烟台 264025)

摘要: 建立了低浓度三分子反应模型反应-流动-扩散方程, 理论分析了出现差速流动化学不稳定的条件, 得到了临界流动速率 ϕ_c 和扰动波包的群速度 v_g , 讨论了扰动增长率与流速 ϕ 的关系, 并理论研究了出现不稳定时系统的时、空结构. 研究表明, 化学反应在低浓度条件下也可能出现差速流动引起的化学不稳定.

关键词: 低浓度三分子模型; 反应-流动-扩散方程; 差速流动化学不稳定; 最陡下降法

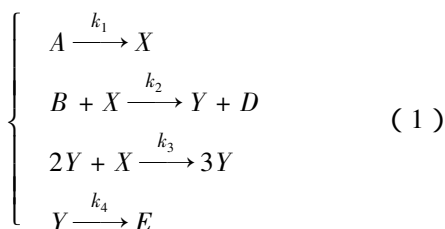
中图分类号: O643.12 文献标识码: A

1 引言

自从 Rovinsky 等人在 90 年代初首次提出化学反应中存在“差速流动引起化学不稳定”(Differential flow induced chemical instability, 以下简称 DIFICI) 理论^[1], 并在实验中得到证实以来^[2], DIFICI 已受到化学工作者愈来愈多的关注. 近 10 年来, 在理论和实验研究方面都取得了大量成果. 已经证明, DIFICI 现象确实存在于反应物以不同速度流动的化学反应中. 然而, 以前的工作都是研究中间反应物在高浓度区域呈现不稳定行为的化学模型. 那么, 当中间反应物浓度变得很低时, 还有可能出现 DIFICI 现象吗? 为此, 我们对“低浓度三分子模型”在反应物存在差速流动条件下的稳定性作了研究. 低浓度三分子模型证明, 在低浓度条件下 ($A < 1, B < 0.13$) 可以出现不稳定^[3], 并呈现复杂的非线性现象^[4]. 我们建立了具有差速流动的反应-流动-扩散方程, 理论分析了出现 DIFICI 的条件, 对所得结论进行了讨论, 并初步分析了扰动的空间特征; 数值模拟结果, 得到了扰动的时空结构, 并证实了理论分析.

2 模型与方程

低浓度三分子模型有四个反应步骤^[3]:



这里, A, B, X, Y 等为浓度, 假设 A, B, D 和 E 保持恒定; k_1, k_2, k_3 和 k_4 分别为每一步反应的速率常数. 产物 D 和 E 可以及时移去; 中间反应物 X 被控制不产生流动 (immobilized), 而自催化物 Y 以速度 ϕ 流过反应器; Y 扩散系数 D_y 大于 X 扩散系数 D_x , 即 $D_y > D_x$ (为了方便, 这里我们假定 $D_x \rightarrow 0$). 同时我们假设, 初始时 X 和 Y 处于均匀定态.

系统 (1) 的反应-流动-扩散方程为:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X}{\partial t} = Ak_1 - k_2BX - k_3XY^2 \\ \frac{\partial Y}{\partial t} = k_2BX + k_3XY^2 - k_4Y - \\ \phi \frac{\partial Y}{\partial r} + D_y \nabla^2 Y \end{array} \right. \quad (2)$$

引入适当的标度变量对方程 (2) 标度化后,

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x}{\partial \tau} = a - bx - xy^2 \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} = bx + xy^2 - y - \phi \frac{\partial y}{\partial \xi} + \sigma \nabla^2 y \end{array} \right. \quad (3)$$

这里, a, b, x, y, τ 和 ξ 分别为约化浓度、时间和空间; σ 与扩散系数有关 (常数); 而 ϕ 为流动速度, 为分支参数.

方程 (3) 满足边界条件:

$$\left. \begin{array}{l} x|_{\xi=0} = y|_{\xi=0} = 0 \\ \text{当 } \xi \rightarrow \infty \text{ 时, } \frac{\partial y}{\partial \xi} \rightarrow 0 \end{array} \right. \quad (4)$$

第二个条件意味着在反应器的末端 y 是空间均匀的. 设系统初始时刻处于空间均匀定态:

$$x_0(\xi, \rho) = \frac{a}{b+a^2}, \quad y_0(\xi, \rho) = a \quad (5)$$

我们将讨论定态(5)在运动参考系中的稳定性,以及当 ϕ 变化时系统失稳后产生的分岔引起的时空结构. 方程(3)即为我们要研究的系统.

3 线性稳定性分析

我们令

$$x = x_0 + x', \quad y = y_0 + y'$$

对应于系统(3)的线性方程组为

$$\begin{cases} \frac{\partial x'}{\partial \tau} = -(b+a^2)x' - \frac{2a^2}{b+a^2}y' \\ \frac{\partial y'}{\partial \tau} = (b+a^2)x' + \frac{a^2-b}{b+a^2}y' - \\ \phi \frac{\partial y'}{\partial \xi} + \sigma \nabla^2 y' \end{cases} \quad (6)$$

这里, x', y' 为扰动浓度. 我们首先假定均匀定态 (x_0, y_0) 是稳定的, 这就要求有条件

$$H = a_{11} + a_{22} < 0$$

$$\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0$$

其中, $a_{11} = -(b+a^2), a_{12} = -\frac{2a^2}{b+a^2}, a_{21} = b+a^2,$

$a_{22} = \frac{a^2-b}{a^2+b}$. 利用 Fourier 变换, 方程组(6)的解为

$$\begin{cases} x'(\xi, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{\alpha(k)\tau + ik\xi} dk \\ y'(\xi, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} B(k) e^{\alpha(k)\tau + ik\xi} dk \end{cases} \quad (7)$$

把(7)式代入方程组(6), 我们得到特征方程:

$$\omega^2 + (ik\phi + \sigma k^2 - H)\omega - a_{11}(ik\phi + \sigma k^2) + \Delta = 0 \quad (8)$$

特征值为

$$\omega_{1,2} = \rho^{\pm}(k) \pm i\eta^{\mp}(k) \quad (9)$$

其中

$$\rho^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ H - \sigma k^2 \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [M + (M^2 + N^2)^{1/2}]^{1/2} \right\}$$

$$\eta^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ -k\phi \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [(M^2 + N^2)^{1/2} - M]^{1/2} \right\}$$

$$M = (\sigma k^2 - H)^2 - 4(\Delta - a_{11}\sigma k^2) - k^2\phi^2$$

$$N = 2k\phi(\sigma k^2 - H + 2a_{11})$$

由于在(7)式中包含特征值 ω_2 的项在 $\tau \rightarrow \infty$ 时趋于零, 因此, 我们只需研究包含 ρ^+ 的特征值 ω_1 . 从 ρ^+ 的表达式可以知道, ρ^+ 是 k 的单调函数. 由临界曲线 $\rho^+ = 0$ 得

$$\phi^2 = \frac{(\sigma k^2 - H^2)(\sigma k^2 - H - G)}{2a_{11}k^2} \quad (10)$$

这里, $G = (\sigma k^2 - H)^2 - 4(\Delta - a_{11}\sigma k^2)$. 由于 $a_{11} < 0, H < 0$, 因此 $\phi^2 > 0$, 要求 $(\sigma k^2 - H) < G$, 由此解得

$$\sigma k^2 - H > \delta$$

$$= \frac{1}{2} [1 - 4a_{11} + \sqrt{1 - 8a_{11} - 16a_{12}a_{21}}]$$

$$> 0$$

(因为 $a_{12} < 0, a_{21} > 0$)

这样就有:

$$k > \left[\frac{1}{\sigma} \left(a_{22} - a_{11} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - 8a_{11} - 16a_{12}a_{21}} \right) \right]^{1/2}$$

显而易见, 临界曲线方程(10)是抛物线型, 有唯一最小值, 见图1.

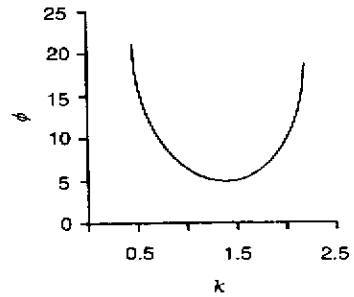


图1 $\phi \sim k$ 临界稳定性曲线

Fig.1 The neutral curve of $\phi \sim k$

$a=0.5, b=0.1, \sigma=4$

$\phi_c(\sigma)$ 是对应于临界波数 $k_c(\sigma)$ 的最小值. 由

$\frac{d\phi^2}{dk^2} = 0$ 经过计算可得

$$2(\sigma k_c^2)^3 + \varepsilon(\sigma k_c^2)^2 + \nu = 0 \quad (11)$$

其中, $\varepsilon = a_{11} - 3a_{22} - 1, \nu = H^2(1+H) - 4H\Delta$. 解为

$$\sigma k_c^2 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}} \quad (12)$$

这里, $p = -\frac{m^2}{3}, q = \frac{2m^2}{27} + \frac{\nu}{2}, m = \frac{\varepsilon}{2}$. 将 k_c 代入方程(10)即可求得临界流速 ϕ_c :

$$\phi_c^2 = \frac{(\sigma k_c^2 - H^2)(\sigma k_c^2 - H - G(k_c^2))}{2a_{11}k_c^2} \quad (13)$$

下面采用最陡下降法讨论当 $\tau \rightarrow \infty$ 时系统(3)的长时渐进行为, 这种方法要求方程(9)的特征值在整个 k 复平面上是解析函数. 按照最陡下降法, 系

统的长时渐进行为依赖于系统鞍点附近的行为,所以,我们需要讨论鞍点附近的行为。

由出现鞍点的条件 $d\omega_i/dk=0$, 利用方程 (8) 我们得到 $k_s = -i\phi/2\sigma$, 将其代回到方程 (8), 有

$$\omega_{1s}^2 + \left(\frac{\phi^2}{4\sigma} - H\right)\omega_{1s} - a_{11}\frac{\phi^2}{4\sigma} + \Delta = 0 \quad (14)$$

显而易见, $Re\omega_{1s} < 0$ (因为 $H < 0$) 这表明, 在静止的参考系中, 系统 (3) 对小的局域扰动是稳定的。然而, 由于反应物的流动性, 我们还需讨论在运动参考系下, 系统的长时渐进行为。

令 $\eta = \xi - v\tau$, 这里 $v > 0$ 代表参考系的运动速度, 这样方程 (7) 中 τ 的系数变为

$$\lambda(k) = ikv + \omega_i(k) \quad (15)$$

按照 Deissler 的研究方法^[5], 此时出现鞍点的条件仍然由 $d\lambda(k)/dk=0$ 决定, 因此, 我们有

$$k_i = 0, v = -\frac{d\omega_i}{dk_r}, \frac{d\omega_r}{dk_r} = 0 \quad (16)$$

其中, $k = k_r + ik_i$, $\omega = \omega_r + i\omega_i$, 满足条件 (16) 式时, k 为实数, 记作 k_m , 这时系统处于最不稳定性状态, k_m 即为最不稳定性模。可以利用 (15) 式和 $d\lambda(k)/dk=0$ 求得 k_m , 然后将其代入 $\lambda(k)$ 表达式, 如果 $Re\lambda(k_m) < 0$, 则系统是流动稳定的; 如果 $Re\lambda(k) > 0$, 则系统是流动不稳定的。

运用上述方法虽然可以判别系统流动稳定性, 但由于 $\lambda(k)$ 表达式的复杂性, k_m 的求解是很麻烦的。实际上, 我们可以用 k_c (如 (12) 式所示, k_c 为实数) 代替 k_m 作为最不稳定性模。如果满足 $Re\lambda(k_c) > 0$, 系统将变得不稳定。根据前面的讨论, 由方程 (10) 和 ρ^+ 的表达式可知, 如果流动速度 ϕ 满足条件 $\phi > \phi_c(\sigma)$, 则 $Re\lambda(k_c) > 0$ 就总是满足的。此时由 (16) 式计算得到的速度 $v(k_c)$ 即是对应于最不稳定性模的扰动波包的群速度, 它给出扰动的最大增长率。

通过以上分析可以看到, 系统 (3) 的 DIFICI 具有在静止参考系下绝对稳定, 而在运动参考系下流动不稳定的特征。

当 $\phi = \phi_c$ 时, 由 (16) 式可得群速表达式

$$v_{g,c} = \left(-\frac{d\omega_i}{dk_r}\right)_{k=k_c, \phi=\phi_c} = \left\{ \frac{\phi}{2} - \frac{1}{4\sqrt{2}[(M^2 + N^2)^{1/2} - M]^{1/2}} \times \left[\frac{1}{(M^2 + N^2)^{1/2}} \left(M \frac{dM}{dk} + N \frac{dN}{dk} \right) - \frac{dM}{dk} \right] \right\}_{k=k_c, \phi=\phi_c} \quad (17)$$

其中, $dM/dk = 4\sigma k(\sigma k^2 - H) + 8a_{11}\sigma k - 2k\phi^2$, $dN/dk = 2\phi(\sigma k^2 - H + 2a_{11}) + 4\sigma k^2\phi$ 。将有关数据代入式 (17), 即可算得群速。

通过以上分析可以得出结论: 系统 (3) 当流速 ϕ 满足条件 $\phi > \phi_c$ 时就会出现 DIFICI; 在固定参考系下, 扰动是衰减的, 系统稳定; 但在运动参考系下, 扰动增长率则关系到系统的稳定性。当扰动以某个速度运动时, 如果系统运动速度 v 大于扰动的速度 v_g (群速), 增长率也是负值, 系统亦稳定。由此可以断定, 存在速度区间 $[v_1, v_2]$, 当 $v_1 \leq v \leq v_2$ 时, 增长率为正值, 扰动波包群速 $v_g = v$ (此时增长率最大)。在 v_1 和 v_2 处, 增长率为零 (对应于临界稳定)。对于 $\phi > \phi_c$, 如果 $v_1 > 0$, 则流动不稳定 (DIFICI) 就会产生。

我们计算了不同 ϕ 时的扰动增长率, 发现它们定性相似。图 2 是 $\sigma = 4$, $\phi = 65$ 和 72 时的结果。可见增大 ϕ 时, 曲线的对称性有所改变, 速度区间范围和最大增长率增大, 而群速 (曲线最大值对应的速度) 的大小逐渐接近 ϕ , 波包前端的速度大于 ϕ 。

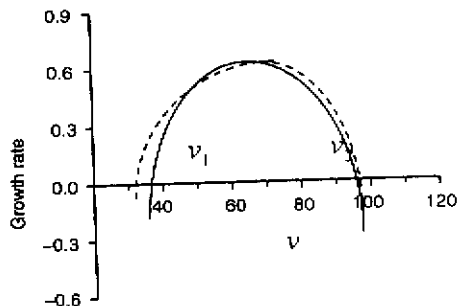


图 2 运动坐标系下扰动增长率 $\sigma = 4, \phi = 65$ 实线, $\phi = 72$ 虚线

Fig. 2 The growth rate of perturbations in a moving frame with speed $\sigma = 4, \phi = 65$ solid line, $\phi = 72$ dashed line

4 数值结果

对方程组 (3) 作数值计算, 采用 Crank-Nicolson 方法。取 $\sigma = 4, a = 0.5, b = 0.1$ ($\phi_c = 7.36$)。在 $\phi > \phi_c$ 条件下, 分别计算了不同时刻 τ (ϕ 一定) 和不同 ϕ (一定 τ) 时自催化物 Y 的浓度 y 曲线。图 3 是 $\phi = 10, \tau = 46$ 和 71.5 时的结果, 可以清楚地看到扰动波包沿反应器传播时的流动性。保持 ϕ 不变 ($\phi = 10$), 固定 $x = 250, y$ 随时刻 τ 的变化示于图 4, 可以看到, 扰动波包两端的振幅较小, 几乎是线性变化, 中间则是有限振幅的周期结构。扰动过后, 系统又趋于均匀浓度状态。这一特征也与 DIFICI 的流动性相符。

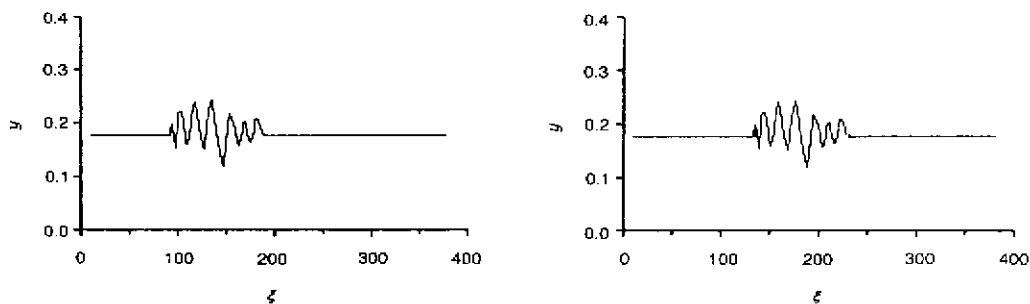


图3 自催化物浓度不同时刻的浓度曲线

Fig. 3 The concentration profile of autocatalytic-species at different time

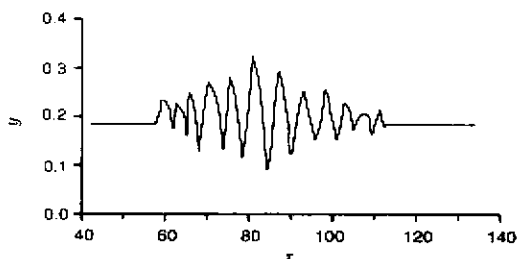


图4 自催化物浓度时间演化曲线

Fig. 4 The evolution of autocatalytic-species with time

 $\xi = 250, \phi = 10, \sigma = 4$

5 结 语

我们在本工作中建立了低浓度三分子模型差速流动型反应-流动-扩散方程,理论分析了系统的差速流动引起的不稳定性.结果表明,自催化物Y存

在一个临界流速 ϕ_c ,当流速 ϕ 满足 $\phi > \phi_c$ 时,扰动具有流动不稳定性,数值模拟结果表明,扰动以周期性波包的形式沿着反应器传播,且具有流动不稳定性.值得指出的是,以上结果是在低浓度条件下得到的,这一结果表明,化学反应在低浓度条件下也有可能出现差速流动引起的化学不稳定性.

参 考 文 献

- [1] Rovinsky A B, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**:1193
- [2] Rovinsky A B, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**:778
- [3] Zhang Di (张棣), Chen Zhirong (陈治融). *Sci. Bull. Chin.* (科学通报), 1982, **27**:1281
- [4] Gong Yubing (龚玉兵). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1996, **9**:297
- [5] Deissler R J. *J. Stat. Phys.*, 1985, **40**:371

Differential Flow-Induced Chemical Instability in Low-Concentration Brusselator

Gong Yubing*, Xu Qiang, Yang Chuanlu

(Department of Physics, Yantai Teachers University, Yantai 264025)

Abstract The reaction-flow-diffusion equation for low-concentration Brusselator is developed and the existence condition for differential flow-induced chemical instability for the model is theoretically analyzed by means of linear stability analysis and the method of steepest descent. The neutral value ϕ_c of flow rate ϕ of autocatalytic y and the group velocity v_g of perturbation wave packet are derived. The relations of flow rate ϕ to the perturbation growth rate $Re\lambda$ is discussed. The temporal structure at different time τ (fixed ϕ) and spatial structure with different ϕ (fixed τ) of the system while instability exhibits ($\phi > \phi_c$) is numerically studied, respectively. It is shown that the differential flow-induced chemical instability may exhibit and the perturbations propagate along the reactor in terms of periodic wave packet. It is proved that under the condition of low concentration for chemical reactions, the differential flow-induced chemical instability may also exhibit.

Key words Low-concentration Brusselator, Reaction-flow-diffusion equation, Differential flow-induced instability

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: ybgong63@sina.com