

Selkov 模型不同扩散和流速下 非 Turing 不稳定化学反应机制

龚玉兵^{a*}, 王宝英^b, 徐 强^a

(烟台师范学院 a. 物理系, b. 图书馆, 烟台 264025)

摘 要: 建立了 Selkov 模型中间反应物具有不同扩散和不同流速条件下的反应-扩散-流动方程, 理论分析了非 Turing 不稳定形成的条件, 求得其参数区间, 对 Andresen 的结论作了拓展. 研究还发现, 在振荡 Hopf 区域之外, 静止波动(空间周期结构 FDS) 仍然可以存在. 因而, 此结构存在的参数空间大于 Andresen 的结果. 同时, 还将此种不稳定参数区间与 Turing 不稳定和差速流动引起不稳定(DIFI)的结果进行了比较, 结果发现静态 FDS 值总是处于 DIFI 临界曲线相应的最小值之上, 这表明动力学机制是由 DIFI 不稳定造成的, DIFI 不稳定区是产生静止波 FDS 不稳定结构的必要条件.

关键词: Selkov 模型; Turing 不稳定和非 Turing 不稳定; 反应-扩散-流动方程; DIFI 不稳定

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

Non-Turing Instability with General Diffusion and Flow Rates in Selkov Model

Gong Yubing^{a*}, Wang Baoying^b, Xu Qiang^a

(a. Department of Physics, b. Library, Yantai Teachers University, Yantai 264025)

Abstract The reaction-diffusion-convective equations with general diffusion and flow rates for Selkov model are established. Non-Turing instability (NTI) and its parameters space for the system are studied. Compared with the results by Andresen, the condition for the occurrence of non-Turing instability is extended. The stationary spatial periodic structures still exist outside the oscillatory Hopf domain. Therefore, the parameters space where NTI exists in this case is bigger than those by Andresen. Meanwhile, the relations of the parameters space of NTI with those of Turing instability and differential flow-induced instability are comparatively studied. It is shown that dynamical mechanism is caused by differential flow-induced instability (DIFI) instability, and DIFI is the necessary condition for flow-distributed structure (FDS) to occur.

Key words Selkov model, Turing instability, Non-Turing instability, Reaction-diffusion-convective equation, Differential flow-induced instability

1 引 言

化学稳定性问题在化学反应中占有极其重要的地位. 通过研究稳定性, 能够使人们更好地了解各种

非线性化学现象, 诸如多定态、化学振荡、化学波和化学混沌等的产生机制. 在过去的十几年里, 化学反应稳定性理论得到了飞速发展, 人们研究并实验证实了 Hopf 不稳定、Turing 不稳定(TI)、Benjamin-

Feir 不稳定和差速流动引起不稳定(differential flow-induced instability, 简称 DIFI)等多种不稳定形式, 创立了丰富的稳定性理论, 在化学反应动力学, 尤其是非线性化学领域, 对解释复杂的非线性化学现象发挥着非常重要的作用。

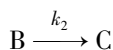
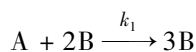
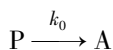
最近, Andresen 等人提出了一种新的不稳定化学反应机制——具有相同扩散和流速的反应-扩散-流动系统在边界力(恒定流动)作用下可以产生静止的空间周期结构^[1]。这种不稳定周期结构虽与 Turing 花样有相似之处, 但它的产生机制与 Turing 不稳定机制和 DIFI 机制均不同, 后二者均要求中间反应物存在差速流动(differential flow)。这种新的不稳定机制已经在化学流动反应器中得到证实^[2]。从所得的结果看, 这种不稳定产生的图形本质上是由运动学机制造成的, 也就是说, 流动把时间振荡带入空间, 而振荡态通过恒定边界条件(流入物)而被固定在边界入口处(相锁), 因而产生静态的振荡结构, 这种结构被称作分布流动振荡(flow-distributed oscillation, 简称为 FDO)。

然而, 在一般条件下, 不同反应物具有不同的扩散和不同的流速。当扩散和流速均不相同, 这种非 Turing 不稳定结构是否还存在? 它与 Turing 不稳定和 DIFI 不稳定有何联系? 对这些问题的研究显然是很有意义的。

Selkov 模型因其简单而又能呈现丰富的化学现象而成为化学稳定性理论中研究最多的模型之一。该模型的 TI 和 DIFI 已有研究^[3-5], 我们通过该模型, 把上述结论推广到带有不同扩散和流速的反应-扩散-流动系统, 研究一般情况下的非 Turing 不稳定(静止的空间周期结构)的形成机制(我们称其为分布流动结构(flow-distributed structure), 简称 FDS), 求出其参数区间, 并讨论其与 Turing 不稳定和 DIFI 不稳定参数区间的联系。

2 模型与方程

Selkov 模型有三个反应步骤^[4]:



这里, k_0 、 k_1 、 k_2 为反应速率常数。设 A、B 均具有扩散和流动, 按照文献[4]的处理办法, 考虑到 A、B 具有不同的扩散和流动速率, 该模型无标度化后的

反应-流动-扩散方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial t} &= g \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - g\phi \frac{\partial a}{\partial x} + \mu - ab^2 \\ \frac{\partial b}{\partial t} &= \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial b}{\partial x} + ab^2 - b \end{aligned} \quad (1)$$

这里, a 、 b 、 t 和 x 分别为约化浓度、时间和长度; $\mu = \frac{k_0 p_0}{k_2} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2}$, p_0 为 P 的约化浓度; $g = \frac{D_A}{D_B}$ 为 A 和 B 扩散系数的比率; $\phi (>0)$ 为 B 的约化流动速率, 选作分支常数, 而 A 的流动速率为 $g\phi$ 。显然, g (通过 $g\phi$) 将扩散与流动相耦合。可以看到, 当令 $g=0$ 时, 方程组(1)则变为文献[4]中的方程组(2)。

系统(1)有空间均匀的定态 $S = (a, b) = (\mu^{-1}, \mu)$ 。在不考虑扩散条件下, 经线性稳定性分析可知^[6,7], $\mu > 1$ 时, 定态是稳定的, 且在 $\mu=1$ 处呈现超临界 Hopf 分岔, 在区间 $\mu_0 < \mu < 1$ ($\mu_0 \approx 0.9003$) 存在稳定极限环。

设系统初始时处于空间均匀态 S , 有

$$a = \mu^{-1}, \quad b = \mu, \quad (t=0, 0 < x < \infty) \quad (2)$$

当 $t > 0$ 时, 在 $x=0$ 处对自催化物 b 加上一个小的恒定的扰动:

$$b(0, t) = \mu + b_0 \quad (0 < |b_0| \ll 1) \quad (3)$$

其中 b_0 是常数。在 $x \rightarrow \infty$ 处采用浓度均匀条件:

$$\frac{\partial a}{\partial x} \rightarrow 0, \quad \frac{\partial b}{\partial x} \rightarrow 0 \quad (x \rightarrow \infty, t > 0) \quad (4)$$

在 $x=0$ 处, 保持反应物 a 浓度处于定态:

$$a(0, t) = \mu^{-1} \quad (5)$$

下面分析系统(1)可能呈现的各种不稳定性, 我们采用线性稳定性分析。

3 线性稳定性分析

式(1)~(5)形成一个闭合的初边值问题, 其特征是在 $x=0$ 处存在恒定扰动(式(3))。令

$$a = \mu^{-1} + a', \quad b = \mu + b' \quad (6)$$

其中, $a' \ll a$, $b' \ll b$ 。把(6)式代入(1)式, 线性化后得

$$\begin{aligned} \frac{\partial a'}{\partial t} &= g \frac{\partial^2 a'}{\partial x^2} - g\phi \frac{\partial a'}{\partial x} - \mu^2 a' - 2b' \\ \frac{\partial b'}{\partial t} &= \frac{\partial^2 b'}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial b'}{\partial x} + \mu^2 a' + b' \end{aligned} \quad (7)$$

对空间坐标进行 Fourier 变换

$$(a', b') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [a_0'(\omega), b_0'(\omega)] e^{i\omega + k(\omega)x} d\omega \quad (8)$$

函数 $a_0'(\omega)$ 、 $b_0'(\omega)$ 依赖于初始值形式。下面讨论(6)~(8)式的色散关系。

按照空间局域微扰理论^[4] (8)式可以写成 :

$$(A, B) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [A_0(k), B_0(k)] e^{\alpha(k)t + ikx} dk \quad (9)$$

ω 满足色散关系 :

$$\omega^2 + [(g+1)k^2 + i(g+1)\phi k + \mu^2 - 1]\omega + gk^4 + 2ig\phi k^3 + (\mu^2 - g - g\phi^2)k^2 + i\phi(\mu^2 - g)k + \mu^2 = 0 \quad (10)$$

我们看到,当 $g=0$ 时,式(10)将简化为文献[3]中的式(8).当 $\phi=0$ 时,式(10)仅给出关于 Turing 不稳定时的色散关系^[8].由式(10)和条件 $Re\omega=0$,可以得到 DIFI 不稳定 $\phi \sim k$ 临界稳定性曲线

$$\phi_*^2 = \frac{[gk^4 + (\mu^2 - g)k^2 + \mu^2][1 + (g+1)k^2 + \mu^2 - 1]}{(g-1)^2(1-k^2)(\mu^2 + gk^2)k^2} \quad (0 < k < 1, g \neq 1) \quad (11)$$

可以看到,当 $g=1$ 时(即反应物具有相同流速),对所有 ϕ 及 $\mu > 1$,有 $Re\omega < 0$,但(11)式不成立,它在 $k=0$ 和 $k=1$ 存在垂直渐近线.临界曲线的形式依赖

$$T \equiv gk^4 + (\mu^2 - g)k^2 + \mu^2 \quad (12)$$

的符号.

曲线 $T=0$ 给出无差速流动($\phi=0$)时的 Turing 不稳定临界曲线^[8],且有条件 $\mu^2 < (3-2\sqrt{2})g$ 及波数有限条件.在有限波数区间,定态 S 对小扰动是不稳定的.当 $\mu > 1$ 时,Turing 不稳定的条件是 $g > (3+2\sqrt{2})\mu^2$.

当 $T > 0$ 时(即 $\mu^2 > (3-2\sqrt{2})g$),式(11)等号右边大于零,临界曲线 $\phi_* = \phi(k, g, \mu)$ 存在最小值 ϕ_*^c ,见图 1a.

当 $\mu^2 = (3-2\sqrt{2})g$ 时,由 $T=0$ 得 $k^2 = \sqrt{2}-1$,在此处,临界曲线与 $\phi=0$ 轴相交,见图 1b.

当 $\mu^2 < (3-2\sqrt{2})g$ 时,由 $T=0$ 得 :

$$k_{1,2}^2 = \frac{1}{2}(1 - Q \mp \sqrt{1 - 6Q + Q^2}) \quad (13)$$

$$Q = \frac{\mu^2}{g} < (3-2\sqrt{2})$$

且 $0 < k_1^2 < k_2^2 < 1$,此时,Turing 不稳定和 DIFI 不稳定同时出现.曲线 $Re\omega=0$ 由二部分组成:一部分是由(11)式表示的 ϕ 对应的 k 在区间 $0 < k \leq k_1$ 及 $k_2 \leq k < 1$;另一部分是 $\phi=0$, k 的区间为 $k_1 < k \leq k_2$,见图 1c.

由以上讨论可以得出结论:波数 k 存在一个区间,使 $Re\omega > 0$,这里存在二种情况:(i)对于 $\phi \geq \phi_c > 0$,有 $\mu^2 > (3-2\sqrt{2})g$;(ii)对于 $\phi > 0$,有 $\mu^2 \leq (3-2\sqrt{2})g$.在这二种情况下,空间均匀定态 S 对小

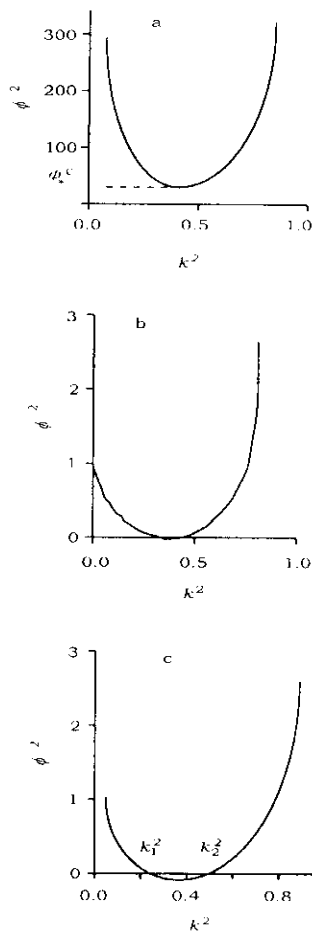


图 1 DIFI 稳定性 $\phi_* \sim k$ 临界曲线

Fig. 1 A neutral curve of $\phi_* \sim k$ for DIFI

- a. $\mu^2 > (3-2\sqrt{2})g$, b. $\mu^2 = (3-2\sqrt{2})g$,
- c. $\mu^2 < (3-2\sqrt{2})g$

的扰动是不稳定的.对于 $\mu > 1$,不会出现其它类型的不稳定.

利用式(8),得色散关系

$$-\omega^2 + [-(g+1)k^2 + (g+1)\phi k + \mu^2 - 1] \times \omega + gk^4 - 2g\phi k^3 - (\mu^2 - g - g\phi^2)k^2 + \phi(\mu^2 - g)k + \mu^2 = 0 \quad (14)$$

因为我们要求的是静止的分岔解,令 $\omega=0$,得:

$$gk^4 - 2g\phi k^3 + (g + g\phi^2 - \mu^2)k^2 + \phi(\mu^2 - g)k + \mu^2 = 0 \quad (15)$$

式(15)存在 k 复数解.空间周期结构要求波数 k 为纯虚数 $k_c = iz_c, z_c > 0$.经过简单计算得:

$$z_c = \sqrt{\frac{g - \mu^2}{2g}} \quad (16)$$

可见,只有 $g > \mu^2$,解式(16)才成立.把 k_c 代入式(15)将给出边界力强迫下的临界曲线,即曲线 $\phi^* = \phi(g, \mu)$,它对应于静止解分岔(分布流动结构

FDS):

$$\phi^{*2} = -\frac{g^2 - 6g\mu^2 + \mu^4}{2g(g - \mu^2)} \quad (g \neq 0) \quad (17)$$

当 $g \rightarrow \mu^2$ 时, 有 $\phi^* \rightarrow \infty$, 而当 $g \rightarrow (3 + 2\sqrt{2})\mu^2$ 时, $\phi^* \rightarrow 0$; 对于 $\mu^2 < g < (3 + 2\sqrt{2})\mu^2$, ϕ^* 为下降且凸状曲线. 由于式 (17) 右端必须为正值, 考虑到式 (16), 式 (17) 只能在

$$\mu^2 < g < (3 + 2\sqrt{2})\mu^2 = g_T \quad (18)$$

范围内成立.

由以上讨论可见, g_T 是 Turing 不稳定区域的边界. 特别地, 当 $g = 1$ 且 $\mu \geq 1$ 时, 即在极限环 (Hopf 分岔) 区域以外, 不可能产生 FDS 分岔. 这一结论与文献 [1, 2] 的结论一致. 然而, 在 $\mu > 1$ 但 $g \neq 1$ 的条件下, 就可能产生 FDS. 因而, FDS 不稳定就扩展到空间均匀系统 Hopf 区域 $\mu_0 < \mu < 1$ 的两端. 也就是说, 静态 FDS 解在非振荡区 $\mu > 1$ 以及不稳定区 $\mu < \mu_0$ 都可能存在.

我们讨论了不同 g 和 μ 值时的临界曲线 $\phi^* = \phi^*(g, \mu)$, 见图 2a ($g = 1.2$) 和图 2b ($\mu = 0.99$). 由图 2a 可见, 静态 FDS 解区域已经扩展到空间均匀系统不稳定 Hopf 区 ($\mu_0 \approx 0.9003 < \mu \leq 1$) 以外, 既进入稳定区 ($\mu > 1$), 又进入不稳定区 ($\mu < \mu_0$), 在此不稳定区中, 虽然不存在不稳定吸引子, 但可以通过恒定流动使其稳定, 从而产生 FDS 解.

这里可以比较一下 FDS 临界曲线 ϕ^* (式 (17)) 的值与 DIFI 临界曲线 ϕ_* (式 (11)) 的最小值, 见图 2c ($\mu = 1.2$). 可以看到, 静态 FDS (由 ϕ^* 表示) 值总是处于 DIFI 临界曲线相应的最小值之上, 这表明动力学机制是由 DIFI 不稳定性造成的, 但与 DIFI (总由初级分岔产生行波^[4]) 不同的是, 这里产生的是静止的波 (即 FDS 结构). 值得指出, 在某个 g 值 (这里 $g \approx 3.2$) 二曲线相切, 当 $g \rightarrow \infty$ 时, 二者接近重合. 我们用 μ 范围内的不同值计算, 发现结论相同, 这说明这一性质为其基本特征. 显而易见, DIFI 不稳定区是产生静止波 FDS 不稳定结构的必要条件. 可以说, 正是由于 DIFI 不稳定的流动性把初始边界不稳定传递到空间区域.

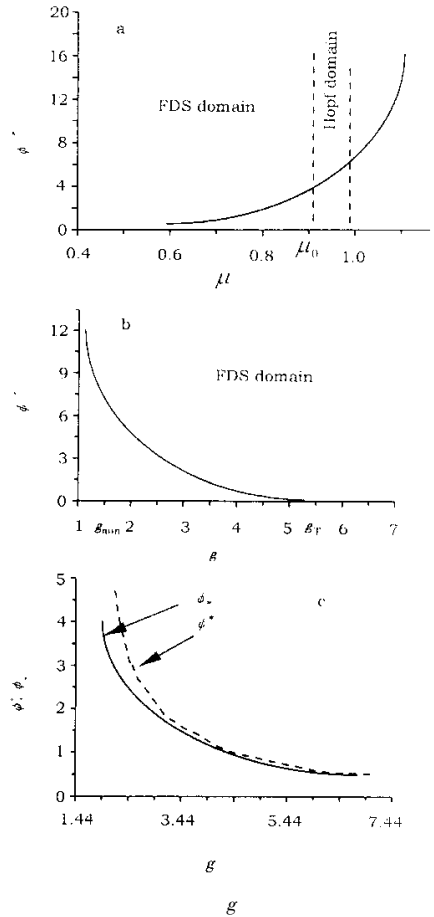


图 2 a. ϕ^* 临界曲线 ($g = 1.2, \sqrt{(3 - 2\sqrt{2})g} < \mu < \sqrt{g}$),
b. ϕ^* 临界曲线 ($\mu = 0.99, \mu^2 < g < (3 + 2\sqrt{2})\mu^2$),
c. ϕ^* 临界曲线值与最小的 ϕ_* (DIFI) 临界曲线值的比较

Fig. 2 a. Neutral curve $\phi^*(g = 1.2, \sqrt{(3 - 2\sqrt{2})g} < \mu < \sqrt{g})$,
b. Neutral curve $\phi^*(\mu = 0.99, \mu^2 < g < (3 + 2\sqrt{2})\mu^2)$,
c. A comparison between the values of the neutral curve ϕ^* and those of the minimum of the neutral curve ϕ_* (DIFI)

4 结 论

我们建立了 Selkov 模型中间反应物具有不同扩散和不同流速条件下的反应-扩散-流动方程, 理论分析了非 Turing 不稳定形成的条件, 求得其参数区间, 对 Andresen 的结论作了拓展. 研究发现, 在振荡 Hopf 区域之外, 静止波动 (空间周期结构 FDS) 仍然可以存在. 因而, 此结构存在的参数空间大于 Andresen 的结果. 同时, 还将此种不稳定参数区间与 Turing 不稳定和差速流动引起不稳定 (DIFI) 的结果进行了比较, 结果发现静态 FDS 值总是处于 DIFI 临界曲线相应的最小值之上, 这表明动力学机制是由 DIFI 不稳定造成的, DIFI 不稳定区是产生静止波

FDS 不稳定结构的必要条件.

通过研究还发现,在不同扩散和流速条件下也可以形成非 Turing 不稳定空间结构(FDS),而且, Hopf 不稳定参考态对于形成 FDS 不是必要条件, FDS 区域可以扩展到稳定的 Hopf 参考态区域. 这一分析结果拓展和丰富了非 Turing 不稳定的形成条件. 我们得出两个重要结论:

1. 类似于分布流动振荡(FDO)和分布流动结构(FDS)这种产生静止的空间周期图形的不稳定,并不只限于(如文献[1]所得到的)在系统具有相同的扩散和流速($g=1$)的条件下才能产生,对由上述讨论得到的 Turing 不稳定区边界 $g=g_T$ 限制的 g 区间内的各个值,都可以产生这种不稳定.

2. 对于 μ ,也没有如文献[1]要求的那样,必须在使系统处于 Hopf 不稳定范围的限制.

参 考 文 献

[1] Andresen P, Bache M, Mosekilde E, et al. *Phys. Rev. E*,

1999, **60**:297

- [2] Kaern M, Menzinger M. *Phys. Rev. E*, 1999, **60**:3471
- [3] Turing A M. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B*, 1952, **237**:37
- [4] Gong Yubing (龚玉兵), Xu Qiang (徐强). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**:181
- [5] Gong Yubing (龚玉兵), Xu Qiang (徐强), Yang Chuanlu (杨传路). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**:443
- [6] Satnoianu R A, Merkin J H, Scott S K. *Phys. Rev. E*, 1998, **57**:3246
- [7] Merkin J H, Satnoianu R A, Scott S K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, **94**:1211
- [8] Hill R, Merkin J H, Needham D J. *J. Eng. Math.*, 1995, **29**:413