

ВЫСШЕЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев,
Ю. Д. Третьяков, А. А. Вертегел

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА

2-е издание

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев, Ю. Д. Третьяков, А. А. Вертегел

ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, переработанное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотеке biblio-online.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 536-12(075.8) ББК
22.317я73
К62

Авторы:

Кольцова Элеонора Моисеевна — доктор технических наук, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Гордеев Лев Сергеевич — профессор, доктор технических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный химик СССР, почетный профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Третьяков Юрий Дмитриевич — доктор химических наук, профессор, академик Российской академии наук, заслуженный химик СССР;

Вертегел Алексей Александрович — кандидат химических наук.

Рецензенты:

Кулов Н. Н. — профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева;

Софиев А. Э. — профессор, доктор технических наук, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, заслуженный машиностроитель Российской Федерации, заведующий кафедрой технической кибернетики и автоматики, систем управления и контроля химических производств Московского политехнического университета.

Кольцова, Э. М.

К62 Термодинамика необратимых процессов и нелинейная динамика : учебное пособие для вузов / Э. М. Кольцова, Л. С. Гордеев, Ю. Д. Третьяков, А. А. Вертегел. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 430 с. — (Авторский учебник). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-06923-5

В данном учебном пособии рассмотрено применение методов нелинейной динамики и термодинамики необратимых процессов к решению задач химии и химической технологии. Освещены вопросы применения качественной теории дифференциальных уравнений, бифуркационного анализа, теории детерминированного хаоса и фрактальной геометрии, аппарата клеточных автоматов, алгоритмов управления хаосом к исследованию сложных физико-химических систем, находящихся вдали от равновесия. Изложен анализ производства энтропии, рассмотрены вариационный принцип минимума производства энтропии, метод термодинамических функций Ляпунова для анализа устойчивых состояний вблизи и вдали от равновесия.

Содержание пособия соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественно-научным направлениям и специальностям.

УДК 536-12(075.8)
ББК 22.317я73

Разыскиваем правообладателей и наследников Третьякова Ю. Д., Вертегела А. А.: <https://www.biblio-online.ru/inform@>

Пожалуйста, обратитесь в Отдел договорной работы: +7 (495) 744-00-12;
e-mail: expert@urait.ru

ISBN 978-5-534-06923-5

© Кольцова Э. М., Гордеев Л. С.,
Третьяков Ю. Д., Вертегел А. А., 2001
© Кольцова Э. М., Гордеев Л. С.,
Третьяков Ю. Д., Вертегел А. А., 2019,
с изменениями
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

Оглавление

Предисловие	7
Введение.....	9
Глава 1. Линейная термодинамика в задачах химии и химической технологии.....	19
1.1. Уравнения сохранения	19
1.2. Диссипативная функция многофазной гетерогенной среды.....	22
1.3. Соотношение взаимности Онзагера.....	27
1.4. Потоки переноса массы и тепла в сплошной фазе	29
1.5. Потоки переноса массы в химико-технологических системах с учетом наличия межфазных поверхностей.....	32
1.6. Анализ производства энтропии в процессах сокристаллизации. Закономерности распределения примеси при сокристаллизации	47
1.7. Вариационный принцип минимума производства энтропии	54
1.7.1. Принцип минимума производства энтропии для определения устойчивого гидродинамического режима в кристаллизаторе со взвешенным слоем.....	57
1.7.2. Принцип минимума производства энтропии для расчета предельного пересыщения при кристаллизации	62
1.8. Принцип минимума приведенных термодинамических потоков ...	69
1.8.1. Определение средней толщины пленки в дисперсно- кольцевых режимах течения.....	71
1.8.2. Стационарные формы роста кристалла	77
Контрольные вопросы и задания.....	80
Список литературы.....	80
Глава 2. Неравновесная термодинамика необратимых процессов — новое направление в решении проблем химии и химической технологии	84
2.1. Термодинамическая функция Ляпунова вдали от равновесия	84
2.2. Метод термодинамических функций Ляпунова для выявления химических осцилляторов.....	88
2.2.1. Концентрационные колебания в реакторе	88
2.2.2. Йодатные осцилляторы.....	96
2.2.3. Броматные осцилляторы	98
2.2.4. Хлоритные осцилляторы.....	101

2.3. Метод термодинамических функций Ляпунова при определении размера реактора для осуществления устойчивого режима.....	102
2.4. Метод термодинамических функций Ляпунова для исследования устойчивости гидродинамических режимов в аппарате со взвешенным слоем	105
2.5. Осцилляторы при кристаллизации малорастворимых веществ ...	112
2.6. Осцилляторы в реакторах с рециклами.....	118
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	119
<i>Список литературы</i>	119

Глава 3. Введение в качественную теорию и теорию бифуркаций динамических систем (применительно к химии и химической технологии) 123

3.1. Линейные системы.....	123
3.1.1. Фазовые портреты.....	123
3.1.2. Классификация неподвижных точек на прямой.....	127
3.1.3. Классификация неподвижных точек на плоскости.....	131
3.2. Нелинейные системы.....	143
3.3. Предельные циклы в нелинейных системах	150
3.4. Бифуркации в нелинейных системах	156
3.4.1. Бифуркация типа «седло-узел»	157
3.4.2. Бифуркация Андронова — Хопфа.....	161
3.4.3. Пространственная самоорганизация.....	167
3.4.4. Бифуркация рождения двух циклов	170
3.4.5. Бифуркация трех неподвижных точек (два узла и седло) в две неподвижные точки (седло-узел, узел).....	171
3.5. Поведение динамических систем в окрестности опасных бифуркационных границ.....	173
3.6. Бифуркация удвоения периода.....	177
3.6.1. Один из возможных механизмов возникновения хаотического множества в фазовом пространстве	177
3.6.2. Образование периодических кристаллических осадков	184
3.7. Параметры порядка и принцип подчинения. Отображение Пуанкаре	194
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	199
<i>Список литературы</i>	200

Глава 4. Детерминированный хаос в химических системах ... 202

4.1. Хаотическое поведение в химических системах.....	202
4.2. Переход к хаосу через бифуркации удвоения периода	217
4.2.1. Кластерная модель, предсказывающая порядок и детерминированный хаос при кристаллизации малорастворимых веществ	217
4.2.2. Переход к хаосу в модели ресслера	231

4.3. Странные аттракторы	235
4.3.1. Странный аттрактор системы Лоренца.....	236
4.3.2. Колебания в режиме странного аттрактора в реакторе с рециклом в процессе получения фосфорной кислоты мокрым способом	241
4.4. Показатели Ляпунова	248
4.4.1. Определение показателей Ляпунова	248
4.4.2. Показатели Ляпунова, производство энтропии при синтезе фосфита натрия.....	251
4.5. Анализ временных рядов	262
4.5.1. Понятия «автокорреляционная функция», «мощность спектра», «переменяемость» и «фликкер-шум».....	262
4.5.2. Анализ временных рядов на основе фликкер-шумовой спектроскопии	269
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	280
<i>Список литературы</i>	280
Глава 5. Управление хаосом	286
5.1. Управление без обратной связи. Дестохастизация	286
5.1.1. Подавление хаотических колебаний в системах, описываемых квадратичным отображением	286
5.1.2. Подавление хаоса в биологических системах	290
5.1.3. Подавление хаоса в колебательной химической реакции... ..	294
5.1.4. Подавление хаоса в процессах кристаллизации малорастворимых веществ	296
5.2. Управление хаосом с обратной связью.....	300
5.2.1. Алгоритм управления хаосом малых размерностей в химических системах с помощью пропорциональной обратной связи.....	301
5.2.2. Управление хаосом с помощью алгоритма пропорциональной обратной связи в реакции Белоусова — Жаботинского	314
5.2.3. Стабилизация цикла периода 1 в логистическом отображении с использованием алгоритма обратной пропорциональной связи	319
5.2.4. Стабилизация цикла периода 2 в логистическом отображении с использованием алгоритма пропорциональной обратной связи.....	320
5.2.5. Использование алгоритма пропорциональной обратной связи для управления хаотическими колебаниями в процессе массовой кристаллизации (на примере процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца)	325
5.2.6. Непрерывное управление химическим хаосом с помощью обратной связи с запаздыванием.....	330
<i>Контрольные вопросы и задания</i>	335
<i>Список литературы</i>	335

Глава 6. Клеточные автоматы в химии как аппарат для использования методов нелинейной динамики	338
6.1. Классификация и свойства клеточных автоматов	338
6.2. Клеточный автомат, моделирующий фазовые переходы в смеси аморфной и кристаллической фаз	344
6.3. Клеточный автомат для диффузионно-контролируемого роста кристаллов из расплавов	349
6.4. Клеточный автомат для диффузионно-контролируемого роста кристаллов из растворов	354
6.5. Вероятностно-клеточный автомат для моделирования колебательных реакций	362
6.6. Моделирование турбулентного перемешивания при росте кристалла из раствора с помощью клеточного автомата	370
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>373</i>
<i>Список литературы.....</i>	<i>373</i>
Глава 7. Фракталы в химии и химической технологии	376
7.1. Основные понятия теории фракталов	376
7.2. Методы измерения фрактальной размерности.....	382
7.3. Фрактальные модели агрегации	394
7.4. Экспериментальные наблюдения фракталов в коллоидных системах.....	399
<i>Контрольные вопросы и задания.....</i>	<i>405</i>
<i>Список литературы.....</i>	<i>405</i>
Список литературы	408
Новые издания по дисциплине «Термодинамика» и другим смежным дисциплинам	430

Предисловие

Настоящее пособие является переизданием книги Э. М. Кольцовой, Ю. Д. Третьякова, Л. С. Гордеева, А. А. Вертегела «Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии». Оно основано на материалах специальных курсов, читаемых магистрантам факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Учебное пособие посвящено применению методов нелинейной динамики и термодинамики необратимых процессов к решению задач химии и химической технологии. Рассматривается применение качественной теории дифференциальных уравнений, бифуркационного анализа, теории детерминированного хаоса и фрактальной геометрии, аппарата клеточных автоматов, алгоритмов управления хаосом к исследованию сложных физико-химических систем, находящихся вдали от равновесия; анализ производства энтропии, вариационный принцип минимума производства энтропии, метод термодинамических функций Ляпунова для анализа устойчивых состояний вблизи и вдали от равновесия.

В результате освоения данного учебного пособия студенты должны:

знать

- методы исследования необратимых процессов: метод термодинамических функций Ляпунова (построение вблизи и вдали от равновесия); вариационный принцип минимума производства энтропии;
- метод построения структур движущих сил и потоков процессов, протекающих в гетерогенных средах;
- математические методы исследования нелинейных сложных физико-химических систем, гетерогенных сред (элементы качественной теории дифференциальных уравнений, бифуркационного анализа, теории хаоса);
- математические методы управления хаосом;
- аппарат клеточных автоматов для применения в химии и химической технологии;
- основные понятия теории фракталов;

уметь

- применять на практике термодинамический подход для построения структур и движущих сил новых изучаемых явлений;
- применять на практике методы нелинейной динамики для изучения сложных нелинейных физико-химических систем;

- применять на практике теорию детерминированного хаоса и управлять хаосом;
- применять клеточные автоматы для моделирования сложных физико-химических процессов;
- применять аппарат фрактальной геометрии к построению моделей агрегации;

владеть

- методом термодинамической функции Ляпунова;
- вариационным принципом минимума производства энтропии;
- математическим аппаратом нелинейной динамики;
- математическим аппаратом теории детерминированного хаоса, алгоритмами клеточных автоматов и аппаратом фрактальной геометрии.

Введение

Методы термодинамики необратимых процессов позволяют ответить на вопрос, почему в *открытых системах* (в системах, обменивающихся с окружающей средой массой и энергией) возникают диссипативные структуры. *Диссипативные структуры* — это структуры, образующиеся в открытых системах, когда в ходе непрерывного процесса из пространственно-однородного состояния самопроизвольно организуется пространственная или временная структура. Прежде чем перейти к изложению методов термодинамики необратимых процессов, дадим краткий экскурс в историю вопроса.

Человечество всегда интересовалось своими корнями. Обычно оно приписывало свое происхождение сверхъестественным силам. В XIX в. западная цивилизация была шокирована утверждением Ч. Дарвина о том, что человек произошел от низших видов в результате длительного эволюционного процесса. В середине XX в. идеи Ч. Дарвина распространились еще дальше: люди и фактически все живые организмы произошли из неживой материи и состоят главным образом из таких обычных элементов, как углерод, кислород и водород.

Однако в XIX в. существовала и другая эволюционная теория, противоположной направленности. Если первая (теория Ч. Дарвина) обосновывала развитие живой материи от низших форм к высшим, т. е. усложнение организации в процессе эволюции (переход от хаоса к порядку), то вторая предсказывала дезорганизацию, или разрушение, изначально заданной структуры (переход от порядка к хаосу) в изолированной системе при эволюции к равновесию. Таким образом, эволюционная идея в XIX в. возникла в двух противоположных формах: в виде теории «создания структур» Ч. Дарвина и теории «разрушения структур», которой, в сущности, является классическая термодинамика. Обе эти теории были подтверждены огромным числом экспериментальных фактов, однако прямой связи между ними не было. Вместе с тем они отражали единую физическую реальность, но только соответствовали различным ее проявлениям. Возникла проблема, как дополнить классическую (равновесную) термодинамику отсутствующей в ней теорией «создания структур». Однако вопрос о совместимости концепции тепловой смерти (процесса хаотизации) с непрекращающимся процессом структурообразования оставался на протяжении целого столетия открытым. И огромной заслугой ученых, изучающих физические

системы в рамках научной дисциплины «Неравновесная термодинамика», является установление того факта, что самоорганизация присуща не только живым системам. Способность к самоорганизации является общим свойством открытых систем, т. е. систем, в которых возможен обмен массой и энергией с окружающей средой. При этом Брюссельской школой термодинамики, которую с 1953 по 2003 гг. возглавлял лауреат Нобелевской премии И. Р. Пригожин, было показано, что именно неравновесность в открытых системах служит источником упорядоченности¹.

Что же изучают классическая (равновесная) термодинамика и термодинамика необратимых (неравновесных) процессов? *Классическая термодинамика* — это область естествознания, которая занимается изучением общих свойств макроскопических систем в равновесии, а также общих закономерностей, имеющих место при установлении термодинамического равновесия. Под *состоянием термодинамического равновесия* подразумевается состояние, в которое с течением времени приходит система, находящаяся при определенных неизменных внешних условиях и определенной постоянной температуре окружающей среды. Классическая (равновесная) термодинамика имеет дело с описанием системы в состоянии покоя, которое можно назвать «здесь и сейчас», и совершенно не учитывает ее предысторию и путь перехода от начального состояния к конечному. Термодинамическое равновесие является частным случаем стационарного состояния макроскопической системы. Состояние системы называется *стационарным*, если все параметры системы постоянны во времени. Если, кроме того, в системе отсутствуют потоки, то именно такое состояние системы и называется *термодинамическим равновесием*. Например, если нагреть какую-нибудь часть макроскопического тела, а затем отделить тело тепловой изоляцией от окружающей среды, то температура частей тела постепенно выровняется.

Р. Клаузиус показал, что для таких изолированных систем существует некоторая функция S (энтропия), монотонно возрастающая до тех пор, пока не достигнет своего максимального значения в состоянии термодинамического равновесия, т. е.

$$\frac{dS}{dt} \geq 0, \quad (\text{B.1})$$

где t — время.

¹ См.: Пригожин И. Р. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М. : КомКнига, 2006. 325 с.; Гленсдорф П., Пригожин И. Р. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуации. М. : Мир, 1973. 432 с.; Пригожин И. Р., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М. : Едиториал УРСС, 2014. 304 с.; Николис Г., Пригожин И. Р. Самоорганизация в неравновесных системах. М. : Мир, 1979. 512 с.

Следовательно, все равновесные системы характеризуются универсальным эволюционным критерием, который можно выразить в виде

$$\max S(U, V, n_i), dS = 0, \quad (\text{B.2})$$

где S — энтропия; U — внутренняя энергия; V — объем; n_i — число молей компонентов, $i = 1, 2, \dots$

Условие термодинамического равновесия можно представить также в других формах – через функцию Гельмгольца F (энергия Гельмгольца)

$$F = U - TS$$

или функцию Гиббса G (энергия Гиббса)

$$G = U + PV - TS,$$

где T — температура; P — давление.

Для системы с заданными P , T и V условия термодинамического равновесия имеют вид

$$\min F(V, T, n), dF = 0; \quad (\text{B.3})$$

$$\min G(P, T, n), dG = 0.$$

Классическая равновесная термодинамика сформировалась во второй половине XIX в. В ее становлении выдающуюся роль сыграли работы Н. Карно, Б. Клайперона, Р. Майера, У. Томпсона, Р. Клаузиуса, Д. Гиббса и др.

Неравновесная термодинамика рассматривает динамический аспект системы и, следовательно, имеет дело с системами, которые не находятся в состоянии покоя. Самопроизвольная организация возможна только в неравновесных системах. Однако неравновесную термодинамику нельзя понять без знания главных положений равновесной термодинамики. Формулировка Р. Клаузиуса (B.1) без труда обобщается на открытые системы, обменивающиеся энергией и веществом с внешним миром. Только в открытой системе в приращении энтропии dS необходимо различать два члена: первый $d_i S$ описывает перенос энтропии через границу системы в силу обмена системы с окружающим миром массой и энергией, второй $d_e S$ означает энтропию, произведенную в системе. Согласно второму началу термодинамики (B.1) производство энтропии системы $d_i S$ положительно:

$$dS = d_i S + d_e S, d_i S \geq 0. \quad (\text{B.4})$$

В этой формулировке также становится существенным основное различие между обратимыми и необратимыми процессами. При-

мерами необратимых процессов могут служить явления теплопроводности, диффузии, химические реакции. То есть чашка горячего кофе остынет до температуры окружающей ее среды, а стакан со льдом, наоборот, будет нагреваться до комнатной температуры. Из этих и других примеров нашей повседневной жизни следует, что большинство естественных процессов протекает самопроизвольно и необратимо в каком-либо преимущественном направлении.

Если мы изолируем систему от внешних воздействий, то уравнение (В.4) можно переписать так:

$$dS = d_i S \geq 0. \quad (\text{В.5})$$

Знак неравенства возникает вследствие того, что энтропия изолированной системы может только увеличиваться.

Будем рассматривать стационарные неравновесные состояния, например стационарное состояние химического реактора, в который вводят реагенты и отводят продукты реакции. В стационарном состоянии все параметры системы, в том числе энтропия, не меняются во времени, т. е.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_t S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0, \quad (\text{В.6})$$

откуда следует тождество

$$-d_t S = d_i S. \quad (\text{В.7})$$

Равенство (В.7) показывает, что возрастание энтропии неравновесных систем компенсируется потоком энтропии из внешней среды. Это, в свою очередь, еще раз подчеркивает, что стационарное состояние поддерживается постоянным потоком извне вещества и энергии.

Неравновесная термодинамика сформировалась в отдельную область естествознания в 1950-х гг. Колоссальный вклад в развитие неравновесной термодинамики был сделан в 1931 г. американским ученым норвежского происхождения Л. Онзагером, который сформулировал принцип симметрии кинетических коэффициентов в термодинамических потоках и в 1968 г. был удостоен Нобелевской премией по химии.

Особенно бурное развитие термодинамики необратимых процессов началось вскоре после Второй мировой войны в значительной мере благодаря работам голландско-бельгийской школы (И. Пригожин, С. де Гроот, П. Мазур и др.). За разработку теории диссипативных структур И. Пригожину в 1977 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. Он сформулировал принцип минимума производства энтропии, который утверждает, что в области применимости соотношений Онзагера (т. е. в линейной области) систе-

ма с наложенными на нее граничными условиями эволюционирует к стационарному состоянию, характеризуемому минимальным производством энтропии, совместимым с наложенными на систему связями. Эти связи определяются граничными условиями. Теорема о минимуме производства энтропии утверждает, что выделенное стационарное состояние, к которому стремится система, отличается тем, что в нем перенос энтропии в окружающую среду настолько мал, насколько это позволяют наложенные на систему граничные условия. В этом смысле равновесное состояние соответствует тому частному случаю, когда граничные условия допускают исчезающе малое производство энтропии. То есть теорема о минимальном производстве энтропии выражает своеобразную инерцию системы. Когда граничные условия мешают системе перейти в состояние равновесия, она делает лучшее из того, что ей остается, а именно переходит в состояние, которое настолько близко к состоянию равновесия, насколько это позволяют обстоятельства.

У истоков нелинейной термодинамики лежит еще один удивительный факт, который на первый взгляд легко принять за неудачу: несмотря на все попытки, обобщение теоремы о минимуме производства энтропии для систем, в которых потоки уже не являются более линейными функциями сил, оказалось невозможным. Выяснилось, что теорема о минимуме производства энтропии строго выполняется только в окрестности состояния равновесия, а вдали от равновесия поведение системы может быть совершенно иным, более того, даже прямо противоположным тому, которое предсказывает теорема о минимуме производства энтропии. Действительно, до тех пор пока стационарное состояние определяется минимумом производства энтропии, его устойчивость гарантирована. Существование термодинамического потенциала (производства энтропии) делает линейную систему невосприимчивой к флуктуациям. Но вдали от равновесия, когда термодинамические силы, действующие на систему, становятся большими и вынуждают систему покинуть линейную область, тогда гарантировать независимость стационарного состояния от флуктуаций становится невозможным. Нередко флуктуации самопроизвольно приводят систему к новому устойчивому состоянию, в котором производство энтропии не является уже минимальным.

Такого рода явления хорошо известны в гидродинамике, например ячейки Бенара. Рассмотрим горизонтальный слой жидкости, заключенный между параллельными пластинами в постоянном поле тяготения. Пусть нижняя граница жидкости поддерживается при температуре T_1 , а верхняя граница — при температуре T_2 ($T_1 > T_2$). При небольшой разнице температур между нижним и верхним слоями жидкость находится в состоянии покоя, т. е. в стационарном состоянии, соответствующем минимуму производства энтропии.

Если нижний слой жидкости сильно нагреть, то возникает градиент температур $\Delta T = T_1 - T_2$ между нижней и верхней поверхностями. Такой температурный градиент называется *инверсным*, так как жидкость у нижней поверхности вследствие теплового расширения имеет меньшую плотность, чем вблизи верхней поверхности. Ввиду наличия силы тяжести и архимедовой (выталкивающей) силы такая система оказывается неустойчивой, поскольку легкий нижний и тяжелый верхний слои стремятся поменяться местами. Однако, вследствие вязкости жидкости, при небольших градиентах температуры движения не возникает и тепло передается только путем теплопроводности. Лишь при достижении критического значения температурного градиента появляется конвективный поток, обладающий характерной структурой в виде шестиугольных ячеек. Внутри ячеек жидкость поднимается вверх, а по краям опускается (рис. В.1). Производство энтропии при этом возрастает, так как конвекция представляет собой новый механизм переноса теплоты. Кроме того, возникающее с установлением конвекции движение жидкости более высокоорганизовано, чем микроскопическое движение в состоянии покоя; чтобы возникла наблюдаемая картина течения, огромное число молекул должно достаточно долго когерентно двигаться на наблюдаемых расстояниях.

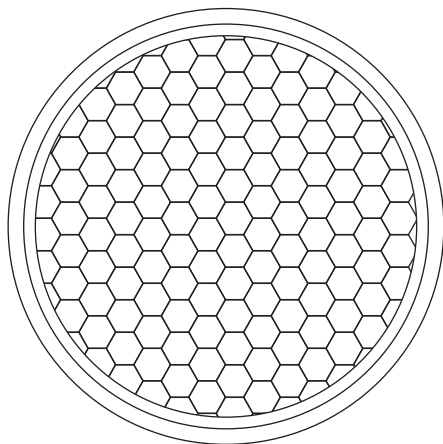


Рис. В.1. Гексагональные ячейки Бенара

Экспериментально наблюдать эффект Бенара можно, например, с помощью простого устройства: на сковородку диаметром (желательно) около 20 см, подогреваемую снизу горячей водой, наливается слой масла толщиной 0,5 см. Чтобы увидеть потоки жидкости, к маслу подмешиваются алюминиевые опилки.

На рис. В.2 представлен график изменения теплового потока q в жидкости от нижней поверхности к верхней в зависимости от изменения разности температур ΔT . При критических значениях

разности температур режим неподвижной теплопроводящей жидкости (отрезок 1) становится неустойчивым (пунктирная линия), и на смену ему приходит другой устойчивый режим, характеризующийся наличием конвекционных ячеек (прямая 2).

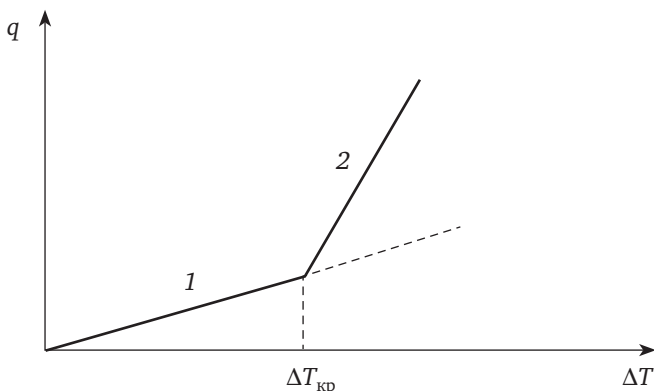
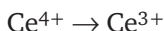
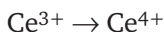


Рис. В.2. Тепловой поток q в жидкости при докритических и сверхкритических значениях температур:

- 1 — отрезок докритической температуры;
2 — прямая сверхкритических температур

Таким образом, конвекционные ячейки являются более высокоорганизованной структурой, возникающей в результате коллективного движения молекул в жидкости, т. е. в системе возникает самоорганизация.

Другим примером образования пространственных, временных и пространственно-временных структур являются химические реакции. Одной из первых исследованных и наиболее впечатляющих реакций этого типа является реакция Белоусова — Жаботинского. В термостатированной колбе исследуется окислительно-восстановительная реакция



в растворе серной кислоты H_2SO_4 , малоновой кислоты $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, сульфата церия $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и бромата калия KBrO_3 . При добавлении в раствор индикатора окислительно-восстановительной реакции (ферроина) можно следить за ходом реакции по изменению цвета или, более точно, по спектральному поглощению. При достаточно высокой концентрации веществ, участвующих в реакции, наблюдаются весьма необычные явления. Цвет раствора периодически (при определенных концентрациях) меняется от красного (избыток Ce^{4+}) до синего (избыток Ce^{3+}). Кривая изменения поглощения све-

та показывает, что наблюдаются типичные колебания, причем как периодические, так и хаотические.

Вышеприведенные примеры двух различных систем показывают, что диссипативные структуры образовывались в открытых системах, а самоорганизация была связана с формированием структуры более сложной, чем первоначальная. Важным шагом в развитии неравновесной термодинамики является вывод о том, что неравновесность может быть причиной порядка. Удалось связать два таких понятия, как «самоорганизация» и «хаос», или «порядок» и «беспорядок». Оказалось, что необратимые неравновесные процессы в открытых системах могут приводить к возникновению нового типа динамических состояний материи — диссипативным самоорганизующимся системам.

Методы неравновесной термодинамики дают ответ на вопрос о причинах возникновения диссипативных структур, явлений самоорганизации. Данная методология включает:

- *метод анализа производства энтропии*, который позволяет определять термодинамические движущие силы явлений и процессов, протекающих в сложных физико-химических системах;

- *вариационный принцип минимума производства энтропии*, который дает возможность устанавливать новые закономерности в химии и химической технологии (например, формы роста кристаллов, рост которых протекает в стационарных условиях, близких к равновесию; зависимость для диаметра включения, устойчивого к дроблению, и т. д.);

- *метод локального потенциала*. С помощью данного метода можно решать нелинейные задачи для сложных физико-химических систем;

- *метод термодинамических функций Ляпунова*, позволяющий исследовать устойчивость состояний вблизи и вдали от равновесия, определять причины возникновения диссипативных структур.

Если методы термодинамики необратимых процессов позволяют ответить на вопрос, почему в открытых системах возникают диссипативные структуры, то методы нелинейной динамики позволяют ответить на вопросы о том, каким образом возникают эти диссипативные структуры, каков сценарий их образования, какова эволюция развития структур. Несмотря на то что термодинамика необратимых процессов и нелинейная динамика являются самостоятельными научными дисциплинами, обе они входят как составные (дополняющие друг друга) части в *синергетику* — науку, изучающую общие закономерности процессов самоорганизации. Следовательно, синергетика обладает методологией, позволяющей ответить на вопросы, почему и как возникают диссипативные структуры.

На рис. В.3 представлены разделы синергетики. К математическому аппарату нелинейной динамики следует отнести: качествен-

ную теорию и бифуркационный анализ дифференциальных уравнений, теорию фрактальной геометрии, математический анализ дробного исчисления, анализ временных рядов (например, на основе вейвлет-анализа, фликкер-шумовой спектроскопии и т. д.), теорию динамического хаоса.

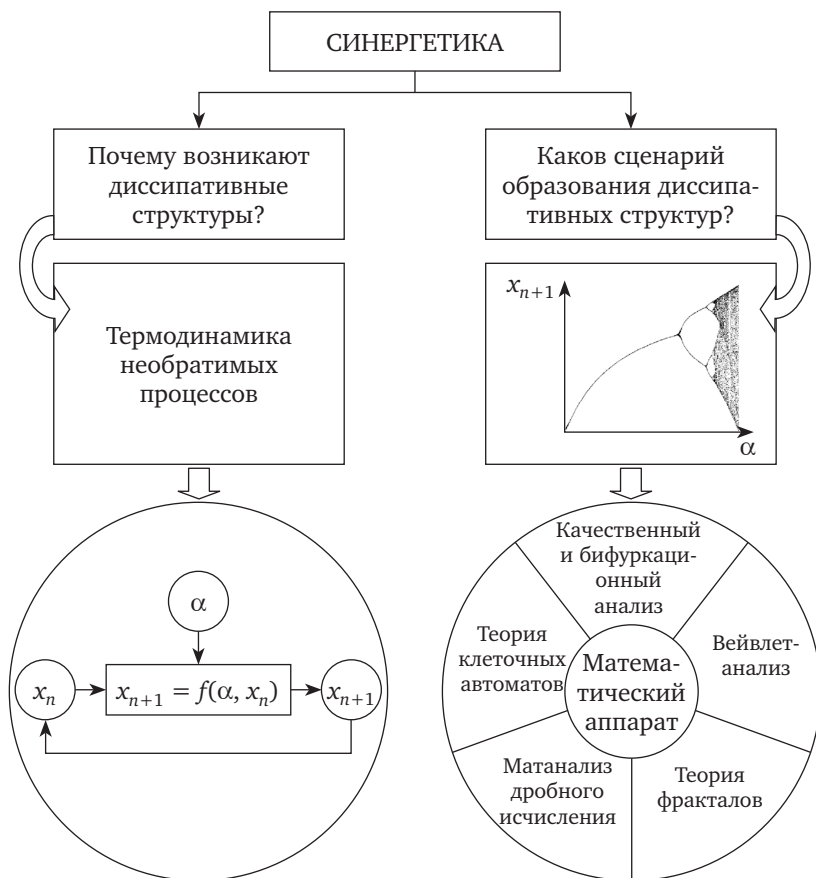


Рис. В.3. Разделы синергетики

Несмотря на то что синергетика является достаточно молодой наукой, она уже прошла два этапа своего развития. Первый этап характеризуется открытием явлений диссипативных структур, когда в пространственно распределенных системах, потенциально обладающих большим числом степеней свободы, было обнаружено явление самоорганизации: выделено небольшое число переменных, параметров порядка, определяющих динамику всей системы. Символами первого периода стали: колебательная реакция (типа реакций Белоусова — Жаботинского, Брея — Либавского, Бриггса — Раушера), проблема морфогенеза, неустойчивость Тьюринга, ячейки Бенара, модель Пригожина — брюсселятор.

Второй этап ознаменован открытием детерминированного хаоса, которое привело к пониманию того, что хаос выступает как сверхсложная упорядоченность. Символами второго периода стали: система Лоренца, логистические отображения, теория универсальности Фейгенбаума, канторово множество, фракталы, динамический хаос.

Глава 1

ЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЗАДАЧАХ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

1.1. Уравнения сохранения

Неравновесная термодинамика, в отличие от равновесной, базируется на теории поля. В качестве аппарата теории поля рассмотрим механику гетерогенных сред. Введем основные допущения для построения математического описания процессов с фазовыми переходами, химическими реакциями, происходящими в полидисперсных гетерогенных средах.

Рассмотрим многофазную полидисперсную среду, где первая фаза (сплошная несущая) — газ или жидкость, r — фаза включений частиц, капель или пузырьков, размеры (объемы) которых изменяются от $(r - dr)$ до $(r + dr)$. Движение смеси будем изучать при следующем допущении: расстояния, на которых параметры течения смеси меняются существенно (вне поверхности разрыва), много больше размеров включений и расстояний между ними [1, 2].

Введем средние плотности в каждой точке объема, занятого смесью:

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_1 + \int_0^R \rho_2^0 f(r) r dr; \quad \alpha = \alpha_1 + \int_0^R r f(r) dr; \\ \rho_1 &= \rho_1^0 \alpha_1; \quad \alpha_2 = \int_0^R r f(r) dr,\end{aligned}\tag{1.1}$$

где ρ — плотность смеси; ρ_i^0 , ρ_i — истинная и средняя плотность фаз соответственно; R — наибольший размер (объем) включения; индекс 1 соотносится с несущей сплошной фазой, индекс 2 — с дисперсной (гетерогенной) фазой; α_i — объемные содержания фаз; α_2 — объемное содержание дисперсной (гетерогенной) фазы.

Необходимость введения средних плотностей заключается в том, что в отличие от гомогенной смеси, где каждый компонент может рассматриваться как занимающий весь объем смеси равномерно

с другими компонентами, в гетерогенной смеси каждая фаза занимает лишь часть объема смеси.

Дисперсность гетерогенной фазы характеризуется функцией $f(r)$, так что $f(r)dr$ — число включений в единице объема смеси, размеры (объемы) которых составляют от r до $r + dr$. В каждой из r -фаз размеры (объемы) остаются постоянными, меняется только их число.

На основании допущения можно принять, что несущая фаза и все r -фазы — континуумы, заполняющие один и тот же объем и имеющие свою плотность, массу, скорость, температуру. Введение многоскоростного континуума необходимо, так как скорости относительного движения фаз в смеси по порядку могут быть равны скоростям их абсолютного движения.

Первую фазу будем описывать моделью вязкой жидкости. В качестве тензоров поверхностных сил σ_1^{kl} , σ_2^{kl} и тензоров вязких напряжений τ_1^{kl} примем [3]

$$\sigma_1^{kl} = -P_1 \delta^{kl} + \tau_1^{kl}, \sigma_2^{kl} = 0, \tau_1^{kl} = \lambda \nabla \mathbf{v}_1 + 2\mu_1 e_1^{kl}, \quad (1.2)$$

где P_1 — давление; δ^{kl} — символ Кронекера; λ , μ_1 — коэффициенты вязкости; \mathbf{v}_i — скорость i -й фазы; e_1^{kl} — тензор скоростей деформаций несущей фазы.

Введя основные допущения, перейдем к математическому описанию поведения химико-технологических процессов (массообменных процессов кристаллизации, сушки, экстракции, ректификации), происходящих в полидисперсных средах в рамках многоскоростной модели.

Вначале запишем уравнения сохранения массы, импульса, энергии с учетом фазовых переходов на включениях [1]. Такая система уравнений пригодна для математического описания процессов кристаллизации, сушки, экстракции, ректификации:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_1 \mathbf{v}_1) = - \int_0^R \rho_2^0 f \eta dr; \\ 2) \quad & \frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(f \mathbf{v}_2) + \frac{\partial}{\partial r}(f \eta) = 0, \\ 3) \quad & \rho_1 \frac{d_1 \mathbf{v}_1}{dt} = -\alpha_1 \nabla P_1 + \nabla^k \tau_1^k - \int_0^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} dr - \int_0^R \rho_2^0 f \eta (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) dr + \mathbf{F}_1; \\ 4) \quad & \frac{D_2}{Dt} \mathbf{v}_2(r) = -\nabla \frac{P_1}{\rho_2^0} + \mathbf{f}_{12}(r) + \mathbf{F}_2(r); \\ 5) \quad & \rho_1 \frac{d_1 u_1}{dt} = \frac{\alpha_1 P_1}{\rho_1^0} \frac{d \rho_1^0}{dt} + \tau_1^{kl} e_1^{kl} + \int_0^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) dr + \\ & + \int_0^R \rho_2^0 f \eta \frac{(\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)^2}{2} dr - \int_0^R q_{1\sigma} dr - \nabla q_1 + \rho_1 Q_{1*}; \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$6) \rho_2^0 fr \frac{D_2 u_2}{dt} = \frac{\alpha_2 P_2}{\rho_2^0} \frac{d\rho_2^0}{dt} - q_{2\sigma}(r) + \rho_2^0 fr Q_{2*};$$

$$7) f \frac{D_2 u_6^1}{Dt} = q_{1\sigma}(r) + q_{2\sigma}(r) - \rho_2^0 f \eta (i_2 - i_1);$$

$$8) \rho_1 \frac{d_1 c}{dt} = (c - m) \left(\int_0^R \rho_2^0 f \eta dr \right),$$

$$\alpha_1 + \int_0^R r f(r) dr = 1; \rho_1 = \rho_1^0 \alpha_1; \rho_2^0 = \text{const};$$

$$\frac{d_1}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1^k \nabla^k; \frac{D_2}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_2^k \nabla^k + \eta \frac{\partial}{\partial r},$$

где $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ — средние массовые скорости несущей и r -фаз; R — максимальный размер (объем) включений; $\rho_2^0 = \text{const}$; η — наблюдаемая скорость изменения размера (объема) включения; P — давление;

$$\left[\nabla P = \left(\frac{\partial p}{\partial x}, \frac{\partial p}{\partial y}, \frac{\partial p}{\partial z} \right) \right];$$

f_{12} — сила взаимодействия между несущей и r -фазами, обусловленная главным образом действием вязких сил при взаимодействии между фазами; $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2$ — массовые силы, действующие на несущую и r -фазу соответственно; u_1, u_2 — удельные внутренние энергии несущей и r -фазы; u_σ — поверхностная энергия, приходящаяся на одно включение; $q_{1\sigma}, q_{2\sigma}$ — потоки тепла (не связанные с фазовыми переходами), отнесенные к единице объема смеси от несущей и r -фаз к поверхности раздела фаз соответственно; $\rho_i Q_{i*}$ — мощность объемного источника тепла в i -фазе; i_1, i_2 — энтальпии несущей и r -фазы соответственно; c — концентрация реагирующего компонента в несущей фазе.

Первое уравнение в системе (1.3) — уравнение сохранения массы несущей фазы; член в правой его части отражает влияние фазового перехода на включения.

Второе уравнение — уравнение баланса числа включений с учетом изменения объема включения за счет фазового перехода.

Третье и четвертое уравнения описывают движение сплошной и r -фаз. Первое слагаемое в правых частях этих уравнений характеризует влияние поверхностных сил, действующих на каждую фазу. Член, содержащий силу взаимодействия f_{12} , определяет влияние сил трения на движение несущей и r -фазы соответственно. Слагаемое, содержащее \mathbf{F}_i ($i = 1, 2$), отображает воздействие массовых сил на изменение импульса несущей фазы и включения соответственно. Четвертое слагаемое в уравнении движения несущей фазы, представляет изменение импульса несущей фазы за счет фазового превращения.

Пятое, шестое, седьмое уравнения отражают изменения внутренней энергии несущей и r -фаз, поверхностной энергии поверхности

раздела включения размера (объема) r . Первое слагаемое в правой части в пятом и шестом уравнениях, представляет обратимую работу сжатия материала соответствующей фазы.

В пятом уравнении второе и третье слагаемые представляют переход кинетической энергии во внутреннюю энергию за счет вязкостного взаимодействия как в самой несущей фазе, так и при взаимодействии с включениями. Четвертое слагаемое в пятом уравнении, характеризует переход во внутреннюю энергию части кинетической энергии вследствие неравновесного обмена импульсом при фазовых превращениях, происходящих при неравных скоростях фаз. Пятое, шестое, седьмое слагаемые характеризуют изменение внутренней энергии сплошной фазы за счет теплообмена с поверхностью раздела фаз, теплопереноса в сплошной фазе путем теплопроводности, наличия источника тепла.

Второе и третье слагаемые в правой части шестого уравнения, отражают изменение внутренней энергии r -фазы за счет теплообмена с поверхностью раздела фаз, наличия источника тепла.

Седьмое уравнение описывает изменение внутренней энергии поверхности раздела фаз (сплошной и r -фазы) за счет теплообмена со сплошной фазой (первое слагаемое в правой части уравнения), теплообмена с r -фазой (второе слагаемое), притока (оттока) тепла к поверхности раздела фаз за счет фазового превращения, т. е. роль источника (стока) тепла, необходимого для фазового превращения, принадлежит поверхности раздела фаз.

Восьмое уравнение — уравнение сохранения реагирующего компонента в несущей фазе.

1.2. Диссипативная функция многофазной гетерогенной среды

Получим диссипативную функцию многофазной гетерогенной среды — *производство энтропии*, которая играет важную роль в термодинамике необратимых процессов.

Пусть имеется объем V , где находятся две фазы объемами V_1 и V_2 . Пусть смесь в целом неравновесна, но в каждой фазе в малом локальном объеме существует локальное термодинамическое равновесие. Тогда для каждой из фаз (в малом локальном объеме) выполняется соотношение Гиббса [2]:

$$\rho_i T_i \frac{d_i S_i}{dt} = \rho_i \frac{d_i u_i}{dt} - \frac{\alpha_i P_i}{\rho_i^0} \frac{d_i \rho_i}{dt} - \rho_i \mu_{ik} \frac{dc_{ik}}{dt}, \quad (1.4)$$

где S_i — удельная энтропия i -й фазы; μ_{ik} — химический потенциал k -го компонента в i -й фазе.

Энтропия всей системы имеет вид

$$\rho S = \rho_1 S_1 + \int_0^R \rho_2^0 f r S_2 dr. \quad (1.5)$$

Изменение энтропии всей системы во времени имеет вид [1]

$$\rho \frac{dS}{dt} = \rho_i \frac{d_i S_i}{dt} + \int_0^R \rho_2^0 f r \frac{d_2 S_2}{dt} dr + \int_0^R \rho_2^0 f \eta (S_2 - S_1) dr. \quad (1.6)$$

Подставим в формулу (1.6) соотношения Гиббса для каждой из фаз, а в соответствующие соотношения Гиббса подставим уравнения изменения внутренних энергий и концентраций компонентов и, приведя подобные члены, получим

$$\begin{aligned} \rho \frac{dS}{dt} = & \left\{ -\nabla \left(\frac{\mathbf{q}_1}{T_1} \right) + \nabla \left(\frac{\mu_{1k} \mathbf{J}_{1k}}{T_1} \right) \right\} + \left\{ \frac{1}{T} \tau^{kl} e^{kl} + \frac{\mathbf{q}_1}{T_1^2} \text{grad } T_1 + \right. \\ & + \mathbf{J}_{1k} \text{grad } \frac{\mu_{1k}}{T_1} + \int_0^R q_{12} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dr + \frac{1}{T_1} \int_0^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) dr + \\ & \left. + \int_0^R \rho_2 f j_{12} \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] dr \right\}, \quad (1.7) \end{aligned}$$

где j_{12} — поток массы между первой и r -й фазами.

Проинтегрируем полученное соотношение (1.7) по объему V , занимаемому смесью, используя формулу Гаусса — Остроградского:

$$\int_V \text{div } \mathbf{A} dV = \int_{F_S} A^n dF_S, \quad (1.8)$$

где \mathbf{A} — вектор; A^n — проекция вектора на нормаль к поверхности F_S . Тогда получим

$$\begin{aligned} \rho \frac{dS}{dt} = \int_V \rho \frac{dS}{dt} dV = & \left(\int_{F_S} -q_1^n dF_S + \int_{F_S} \frac{\mu_{1k}}{T_1} J_{1k}^n dF_S \right) + \int_V \left\{ \frac{1}{T} \tau^{kl} e^{kl} + \frac{\mathbf{q}_1}{T_1^2} \text{grad } T_1 + \right. \\ & + \mathbf{J}_{1k} \text{grad } \frac{\mu_{1k}}{T_1} + \int_0^R q_{12} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dr + \frac{1}{T_1} \int_0^R \rho_2^0 f r \mathbf{f}_{12} \frac{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)}{T_1} dr + \\ & \left. + \int_0^R \rho_2 f j_{12} \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] dr \right\} dV. \quad (1.9) \end{aligned}$$

Таким образом, изменение энтропии можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\rho \frac{dS}{dt} = \rho \frac{dS^{(l)}}{dt} + \rho \frac{dS^{(i)}}{dt}, \quad (1.10)$$

где

$$\rho \frac{dS^{(l)}}{dt} = - \int_{F_S} q_1^n dF_S + \int_{F_S} \frac{\mu_{1k}}{T_1} J_{1k}^n dF_S \quad (1.11)$$

отражает изменение энтропии смеси за счет обмена энергией и массой с окружающей средой. Причем первое слагаемое в (1.11) характеризует изменение энтропии за счет обмена энергией (q_1^n — поток тепла через поверхность), второе — за счет обмена массой с окружающей средой (J_{1k}^n — поток массы через поверхность).

Второе слагаемое в формуле (1.10)

$$\begin{aligned} \rho \frac{dS^{(i)}}{dt} = \sigma = \int_V \left\{ \frac{1}{T} \tau^{kl} e^{kl} - \frac{q_1}{T_1^2} \text{grad } T_1 + J_{1k} \text{grad } \frac{\mu_{1k}}{T_1} + \right. \\ \left. + \int_0^R q_{12} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) dr + \frac{1}{T_1} \int_0^R \rho_2^0 f r f_{12} \frac{(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)}{T_1} dr + \right. \\ \left. + \int_0^R \rho_2 f_{12} \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] dr \right\} dV \end{aligned} \quad (1.12)$$

определяет приращение энтропии смеси за счет внутренних необратимых процессов и представляет собой произведение термодинамических потоков на термодинамические движущие силы. Здесь q_1 — поток тепла в сплошной фазе; J_{1k} — поток массы в сплошной фазе; q_{12} — поток тепла между сплошной и дисперсной фазами; i_i — энтальпия i -й фазы; j_{12} — поток переноса массы через поверхность раздела фаз.

Второй член в соотношении (1.10), связанный с необратимостью процессов, называется *производством энтропии* σ и представляет собой диссипативную функцию, причем $\sigma \geq 0$.

Производство энтропии можно представить в виде

$$\sigma = \sum_i J_i X_i, \quad (1.13)$$

где J_i , X_i — термодинамические потоки и движущие силы необратимых процессов соответственно.

В состоянии равновесия для всех необратимых процессов, происходящих в гетерогенных полидисперсных средах,

$$J_i = 0, \quad X_i = 0. \quad (1.14)$$

Поэтому естественно предположить, что, по крайней мере, для состояний вблизи равновесия между потоками и движущими силами существуют линейные однородные соотношения в виде

$$J_i = L_i X_i.$$

Выпишем отдельно потоки и соответствующие им движущие силы.

Потоки	Движущие силы
τ_1^{kl} — поток вязких напряжений (тензор)	e_1^{kl} / T_1 — приведенный тензор скоростей деформаций (тензор)
\mathbf{f}_{12} — поток силы взаимодействия между несущей фазой и включением (вектор); $\mathbf{f}_{12} = L(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$	$(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ — движущая сила взаимодействия между потоком и включением (вектор)
q_{12} — поток тепла между несущей фазой и включением (скаляр); $q_{12} = \beta_{12} 4\pi d^2 (T_1 - T_2)$	$(T_1 - T_2)$ — движущая сила теплопереноса между несущей фазой и включением (скаляр)
\mathbf{q}_1 — поток тепла внутри несущей фазы (вектор); $\mathbf{q}_1 = -\lambda \text{grad} T_1$ (закон Фурье)	$-\text{grad} T_1$ — движущая сила теплопереноса (вектор)
\mathbf{J}_{1k} — поток массы в сплошной фазе (вектор); $\mathbf{J}_{1k} = L \text{grad} (\mu_{1k} / T_1)$	$\text{grad} (\mu_{1k} / T_1)$ — движущая сила массопереноса в сплошной среде (вектор)
j_{12} — поток массы между первой и r -й фазами (скаляр); $j_{12} = L \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$	X_{12} — движущая сила массоотдачи (скаляр); $X_{12} = \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$

Таким образом, анализируя диссипативную функцию производства энтропии, можно получить в явном виде структуры движущих сил и вблизи равновесия определить потоки, соответствующие этим силам. Ниже мы охарактеризуем связи между потоками и силами тепло- и массопереноса в сплошной среде, а теперь подробнее остановимся на движущей силе массоотдачи вещества к поверхности раздела фаз.

Если вид структуры движущей силы массопереноса в сплошной среде, полученный из анализа производства энтропии, соответствует классическому, полученному в работах С. де Гроота, Д. А. Франк-Каменецкого из анализа производства энтропии с использованием аппарата механики сплошных сред, то вид структуры движущей силы массоотдачи, полученный с использованием аппарата механики гетерогенных сред, явно носит элементы новизны.

Движущая сила массопереноса вещества между первой и второй фазами

$$X_{12} = \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (1.15)$$

состоит из двух частей:

1) разности химических потенциалов Планка

$$\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2},$$

обусловленной неравновесностью составов фаз;

2) энтальпийной составляющей

$$i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

характеризующей тепловую неравновесность составов фаз.

Перечисленные факторы равнозначны по своему влиянию на скорость массообмена между фазами.

Запишем поток переноса массы компонента в виде

$$J_{12} = L \left[\left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]. \quad (1.16)$$

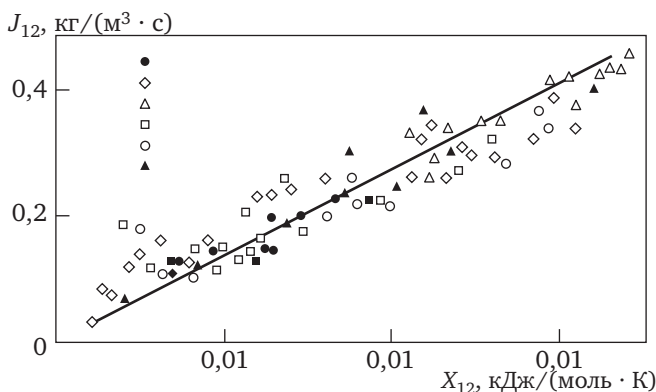


Рис. 1.1. Зависимость потока массы компонента от движущей силы (см. уравнение (1.16)):

1—6 — данные авторов [4, 6—10]

Соотношение (1.16) для массопереноса компонента через поверхность раздела фаз проверялось на ряде процессов и систем [4, 6, 7]. Например, на процессе ректификации системы «этиловый спирт — вода». Химические потенциалы в паре и жидкости рассчитывали по зависимостям [5]

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT_1 \ln(\gamma_1 c_1), \quad (1.17)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT_2 \ln \bar{c}_2 (P / p_2^0),$$

где γ_i — коэффициент активности в i -й фазе; p_i^0 — парциальное давление компонента в i -й фазе; c_i — концентрация компонента в i -й фазе.

На рис. 1.1 представлены результаты обработки экспериментальных данных по соотношению (1.16). Из рис. 1.1 следует, что результаты, полученные в ходе экспериментов, хорошо описываются полученной зависимостью (1.16).

1.3. Соотношение взаимности Онзагера

Американский физик Ларс Онзагер пришел к выводу о том, что *при небольших отклонениях от равновесия термодинамический поток можно представить в виде линейной комбинации термодинамических потоков и термодинамических движущих сил:*

$$J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + L_{i3}X_3 + \dots + L_{ij}X_j + \dots + L_{iN}X_N, \quad (1.18)$$

где L_{ii} , L_{ij} ($i \neq j$) — феноменологические коэффициенты при прямом и перекрестном эффектах соответственно; X_i — движущая сила, сопряженная с потоком J_i , определяющая прямой эффект; X_j — движущая сила, характеризующая перекрестный эффект.

Выражение (1.18) для систем, близких к равновесию, называют *соотношениями взаимности Онзагера* или *линейными соотношениями*.

Таким образом, диссипативную функцию (производство энтропии) можно представить в виде квадратичной положительно определенной формы:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \right) X_i \geq 0. \quad (1.19)$$

Положительность квадратичной формы (1.19) следует из второго закона термодинамики. В изолированной системе энтропия системы не может убывать. Поэтому если обмен энергией и массой с внешней средой отсутствует, изменение энтропии системы равно производству энтропии:

$$\rho \frac{dS}{dt} = \rho \frac{dS^{(i)}}{dt} = \sigma \geq 0, \quad (1.20)$$

и, следовательно, производство энтропии неотрицательно.

В термодинамике существует *принцип Кюри* для изотропных систем, свойства которых одинаковы во всех направлениях: *потоки и термодинамические силы разной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом*. Например, причина (скаляр) не может вызвать векторный поток.

Необратимые процессы можно разбить на три группы:

- *скалярные*, такие как химические реакции (где поток — скорость реакции, а термодинамическая сила — химическое сродство) или, например, массоперенос к поверхности раздела фаз (где по-

ток — поток вещества к поверхности раздела фаз, а сила — движущая сила массопереноса (1.15));

- *векторные*, такие как диффузия, теплопроводность, силовое взаимодействие между включением и несущей фазой;

- *тензорные*, такие как вязкое трение.

Наиболее интересный результат был получен Л. Онзагером — это принцип симметрии кинетических коэффициентов. Он гласит, что в линейных соотношениях (1.18) недиагональные кинетические коэффициенты равны [11]:

$$L_{ij} = L_{ji} \ (i \neq j), \quad (1.21)$$

т. е. матрица кинетических коэффициентов должна быть симметричной. Иными словами, если на поток J_i , соответствующий необратимому процессу i , действует сила X_j необратимого процесса j , то сила X_i действует на поток J_j с тем же коэффициентом L_{ij} . Это справедливо только для потоков и сил одинаковой тензорной размерности.

В рамках термодинамики необратимых процессов определить конкретные границы применимости линейных соотношений невозможно. Эксперимент показывает, что для процессов диффузии и теплопроводности линейные соотношения справедливы в достаточно широкой области параметров. Совсем иное положение наблюдается для химических реакций. Потоком здесь является скорость химической реакции w , а термодинамической силой — химическое сродство A . Так, например, для реакции $X + Y \rightarrow C$

$$w = kxy,$$

$$A = RT \ln K_* + RT \ln \frac{xy}{c},$$

где k — константа скорости реакции; x, y, c — концентрации реагентов X, Y, C соответственно; K_* — константа равновесия.

Линейные соотношения для химических реакций $w = LA$ оказываются справедливыми только в очень узкой области, вблизи состояния химического равновесия.

Гипотеза о линейных связях потоков и термодинамических сил позволяет в общем виде рассмотреть все явления переноса, фазовые переходы, химические реакции. Вместе с тем эта гипотеза является основным препятствием для применения неравновесной термодинамики в области больших градиентов макропараметров.

В связи с этим принято говорить о *линейной термодинамике необратимых процессов*, основанной на линейных соотношениях потоков и сил. В последней в термодинамических соотношениях между потоками и движущими силами не учитываются члены порядка выше первого или принимается во внимание зависимость кинетических коэффициентов от термодинамических сил.

Результат, выраженный соотношениями взаимности Онзагера, может показаться более чем скромным. Однако это не так. Значение соотношений взаимности состоит прежде всего в том, что соотношения симметрии позволяют связывать различные физические процессы, например явления термодиффузии (эффект Соре) и обратный процесс — диффузионный термоэффект (эффект Дюфура).

Соотношения взаимности Онзагера были первым значительным результатом в термодинамике необратимых процессов. Они показали, что предмет этой науки заслуживает внимания ничуть не меньше, чем предмет традиционной равновесной термодинамики, не уступая последнему в плодотворности. Если равновесная термодинамика была достижением XIX в., то неравновесная термодинамика (термодинамика необратимых процессов) возникла и развивалась в XX в. Вывод соотношений взаимности Онзагера ознаменовал смену фокуса научного интереса от равновесных явлений к неравновесным.

За открытие соотношений взаимности, которое по праву может считаться поворотным пунктом в истории термодинамики, Л. Онзагеру в 1968 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

1.4. Потоки переноса массы и тепла в сплошной фазе

Определим потоки переноса массы и тепла внутри сплошной несущей фазы с учетом перекрестных эффектов. При малых отклонениях от равновесия в силу принципа Кюри — Онзагера справедливы линейные кинетические соотношения между потоками и термодинамическими силами одинаковой тензорной размерности.

Учитывая, что отношение μ_{1j}/T_1 является функцией температуры и концентраций компонентов, запишем равенства [12]

$$\text{grad} \frac{\mu_{1j}}{T_1} = \frac{\partial}{\partial T_1} \frac{\mu_{1j}}{T_1} \text{grad} T_1 + \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial c_i} \frac{\mu_{1j}}{T_1} \text{grad} c_i, \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial T_1} \frac{\mu_{1j}}{T_1} = - \frac{\dot{i}_{1j}}{T_1^2}.$$

Перепишем часть производства энтропии (1.10), связанную с потоками (векторами) и движущими силами (тоже векторами), в виде

$$\rho \frac{dS^{(i)}}{dt} = - \left(q_1 - \sum_{i=k,p} J_{1i} \dot{i}_{1i} \right) \frac{1}{T_1^2} \text{grad} T_1 -$$

$$- J_{1k} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1k}}{T_1} \text{grad} c_{1i} - J_{1p} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1p}}{T_1} \text{grad} c_{1i}. \quad (1.23)$$

Рассмотрим смесь, состоящую из основного вещества и растворителя (k — компонент, p — растворитель). Тогда линейные соотношения между потоками и силами примут следующий вид:

$$\begin{aligned} J_{1k} &= -\gamma_{11} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1k}}{T_1} \text{grad } c_{1i} - \gamma_{12} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1p}}{T_1} \text{grad } c_{1i} - \gamma_{13} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}, \\ J_{1p} &= -\gamma_{21} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1k}}{T_1} \text{grad } c_{1i} - \\ &\quad - \gamma_{22} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1p}}{T_1} \text{grad } c_{1i} - \gamma_{23} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}, \\ \tilde{q}_1 &= -\gamma_{31} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1k}}{T_1} \text{grad } c_{1i} - \gamma_{32} \sum_{i=k,p} \frac{\partial}{\partial c_{1i}} \frac{\mu_{1p}}{T_1} \text{grad } c_{1i} - \gamma_{33} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Соотношения (1.24) — система феноменологических уравнений для определения массо- и теплопереноса в несущей (сплошной) фазе.

Рассмотрим идеальную смесь, для которой выполняются следующие равенства [12]:

$$\begin{aligned} \sum_l \frac{\partial}{\partial c_{1l}} \frac{\mu_{1j}}{T_1} \text{grad } c_{1l} &= \frac{\partial}{\partial c_{1j}} \frac{\mu_{1j}}{T_1} \text{grad } c_{1j}, \\ \mu_{1j} &= \mu_{1j}^0(T) + RT \ln c_{1j} \quad (j = k, p). \end{aligned} \quad (1.25)$$

С учетом (1.25) система уравнений (1.24) приводится к виду

$$J_{1k} = -R \left[\gamma_{11} \frac{\text{grad } c_{1k}}{c_{1k}} + \gamma_{12} \frac{\text{grad } c_{1p}}{c_{1p}} \right] - \gamma_{13} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}, \quad (1.26)$$

$$J_{1p} = -R \left[\gamma_{21} \frac{\text{grad } c_{1k}}{c_{1k}} + \gamma_{22} \frac{\text{grad } c_{1p}}{c_{1p}} \right] - \gamma_{23} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}, \quad (1.27)$$

$$\tilde{q}_1 = -R \left[\gamma_{31} \frac{\text{grad } c_{1k}}{c_{1k}} + \gamma_{32} \frac{\text{grad } c_{1p}}{c_{1p}} \right] - \gamma_{33} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}. \quad (1.28)$$

Первое слагаемое суммы в квадратных скобках в (1.26)—(1.28) выражает закон Фика в несущей фазе, второе слагаемое — эффект термодиффузии (эффект Соре). С учетом равенства

$$\text{grad } c_{1k} = -\text{grad } c_{1p} \quad (1.29)$$

из принципа симметрии Онзагера следуют соотношения между кинетическими коэффициентами:

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \gamma_{21}, \quad \gamma_{13} = \gamma_{31}, \quad \gamma_{23} = \gamma_{32}, \\ \gamma_{11} &= -\gamma_{12}, \quad \gamma_{22} = -\gamma_{21}, \quad \gamma_{13} = -\gamma_{23}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

С учетом соотношений (1.30) система феноменологических уравнений для бинарной смеси принимает вид

$$J_{1k} = -\frac{R \gamma_{11} \text{grad } c_{1k}}{c_{1k} c_{1p}} - \gamma_{13} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}, \quad (1.31)$$

$$\tilde{q}_1 = -\frac{R \gamma_{13} \text{grad } c_{1k}}{c_{1k} c_{1p}} - \gamma_{33} \frac{\text{grad } T_1}{T_1^2}. \quad (1.32)$$

Примем следующие обозначения [12]:

$$\frac{R \gamma_{11}}{c_{1k} c_{1p} \rho_1^0} = D; \quad \frac{\gamma_{23}}{T_1^2} = \lambda_1; \quad \frac{\gamma_{13}}{D T_1 \rho_1^0} = K_T, \quad (1.33)$$

где D , λ_1 — коэффициенты диффузии и теплопроводности соответственно; K_T — перекрестный коэффициент переноса.

Тогда соотношения (1.31) и (1.32) приводятся к виду

$$J_{1k} = -D \rho_1^0 \left(\text{grad } c_{1k} + \frac{K_T}{T_1} \text{grad } T_1 \right), \quad (1.34)$$

$$\tilde{q}_1 = -\lambda_1 \text{grad } T_1 - R T_1 \frac{D \rho_1^0}{c_{1k} c_{1p}} K_T \text{grad } c_{1k}. \quad (1.35)$$

Для газовых смесей при постоянном общем давлении P , учитывая, что $P = \rho_1^0 R T$, можно записать соотношения (1.34), (1.35) в виде

$$J_{1k} = -\frac{D}{R T_1} \left(\text{grad } p_{1k} + K_T \frac{P}{T_1} \text{grad } T_1 \right), \quad (1.36)$$

$$\tilde{q}_1 = -\lambda_1 \text{grad } T_1 - D K_T \frac{P^2}{p_{1k} p_{1p}} \text{grad } p_{1k}, \quad (1.37)$$

где $p_{1k} = P c_{1k}$, $p_{1p} = P c_{1p}$, $P = p_{1k} + p_{1p}$.

Феноменологические уравнения (1.36) и (1.37) полностью совпадают с общепринятыми термодинамическими обобщениями законов Фика и Фурье, где

$$\tilde{q}_1 = q_1 - \sum_{i=k,p} J_{1i} i_i$$

есть приведенный тепловой поток. Член под знаком суммы имеет простой физический смысл: это тепло, переносимое диффузией вследствие разницы в теплосодержаниях (энтальпиях) диффундирующих веществ.

Рассмотрим тепломассоперенос в несжимаемой жидкости. С учетом равенства диффузионных потоков в разбавленных растворах

$$J_{1k} = J_{1p} \quad (1.38)$$

определим кинетические коэффициенты:

$$\gamma_{11} = -\gamma_{12} = \gamma_{22} = -\gamma_{21}, \quad \gamma_{13} = -\gamma_{23}. \quad (1.39)$$

С учетом соотношений (1.33), (1.38), (1.39) получим феноменологические уравнения тепломассопереноса в растворах:

$$J_{1k} = -D\rho_1 \left(\text{grad } c_{1k} + \frac{K_T}{T_1} \text{grad } T_1 \right), \quad (1.40)$$

$$\tilde{q}_1 = -\lambda_1 \text{grad } T_1 - RT_1 \frac{D\rho_1^0}{c_{1k} c_{1p}} K_T \text{grad } c_{1k}.$$

Отметим еще раз, что поток переноса массы получен из соотношений между термодинамическими потоками и силами одинаковой тензорной размерности.

1.5. Потоки переноса массы в химико-технологических системах с учетом наличия межфазных поверхностей

Выше (см. параграф 1.3) был рассмотрен пример массопереноса вещества через поверхность раздела фаз без учета анизотропии давления вблизи поверхности раздела фаз и без учета влияния градиентов поверхностного натяжения. Каким образом можно учесть перечисленные эффекты? Для этого необходимо ввести понятие σ -фазы.

Под σ -фазой понимается неоднородная зона толщиной h между двумя соприкасающимися фазами, внутри которой происходит изменение локальных свойств, таких как плотность, концентрация, тензор давления, вектор поляризации и т. д. Наличие σ -фазы подтверждено экспериментальными исследованиями с помощью голографической интерферометрии.

Формальная схема строения элемента физико-химической системы на границе раздела фаз представлена на рис. 1.2.

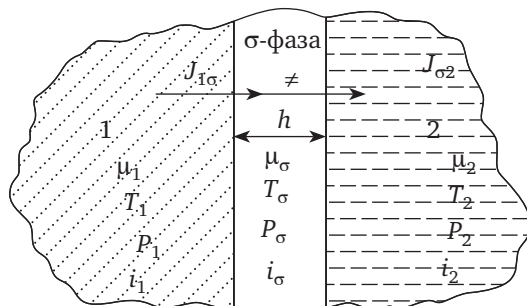


Рис. 1.2. Структурная схема σ -фазы:

1 — первая фаза, газ или жидкость; 2 — вторая фаза, жидкость

Для каждой из фаз записывались [1] законы сохранения в локальных объемах в виде микроуравнений. Затем эти микроуравнения усредняли по объемам фаз. А далее, проводя рассуждения аналогично приведенным выше, из анализа производства энтропии получили структуру движущей силы с учетом градиентов поверхностного натяжения:

движущая сила массоотдачи вещества к поверхности раздела фаз

$$X_{1\sigma} = \left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{\sigma k}}{T_\sigma} \right) + i_\sigma \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{1}{\rho_\sigma^0} \left(\frac{P_\sigma}{T_\sigma} - \frac{P_1}{T_1} \right); \quad (1.41)$$

движущая сила массоотдачи вещества от поверхности раздела фаз

$$X_{\sigma 2} = \left(\frac{\mu_{\sigma k}}{T_\sigma} - \frac{\mu_{2k}}{T_2} \right) + i_\sigma \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_\sigma} \right) + \frac{1}{\rho_\sigma^0} \left(\frac{P_2}{T_2} - \frac{P_\sigma}{T_\sigma} \right). \quad (1.42)$$

Таким образом, движущая сила, например, массоотдачи вещества к поверхности раздела фаз (1.41) состоит уже из трех членов:

1)

$$\frac{\mu_{1k}}{T_1} - \frac{\mu_{\sigma k}}{T_\sigma},$$

обусловленного неравновесностью составов фаз;

2) энтальпийной составляющей

$$i_\sigma \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_1} \right),$$

обусловленной тепловой неравновесностью фаз;

3)

$$\frac{1}{\rho_\sigma^0} \left(\frac{P_\sigma}{T_\sigma} - \frac{P_1}{T_1} \right),$$

обусловленного влиянием поверхностных сил (где P_i — давление i -й фазы; P_σ — давление в σ -фазе).

Разность давлений

$$\pi = P_\sigma - P_i \quad (1.43)$$

называют *расклинивающим давлением* в прослойке между фазами, возникающим за счет действия сил Ван-дер-Ваальса, перекрытия граничных слоев, наличия двойного электрического слоя.

Между расклинивающим давлением и поверхностным натяжением в жидкости Σ существует связь

$$\pi = -\frac{\partial \Sigma}{\partial h}, \quad (1.44)$$

где h — толщина межфазного слоя.

С учетом (1.43) выражения (1.41) и (1.42) для движущих сил массоотдачи к поверхности раздела фаз и от нее примут вид (при равных температурах фаз $T_1 = T_2 = T_\sigma$)

$$X_{1\sigma} = \left(\frac{\mu_{1k} - \mu_{\sigma k}}{T} \right) + \frac{\pi}{\rho_\sigma^0 T}, \quad (1.45)$$

$$X_{\sigma 2} = \left(\frac{\mu_{\sigma k} - \mu_{2k}}{T_1} \right) - \frac{\pi}{\rho_\sigma^0 T_1}. \quad (1.46)$$

Полученные выражения (1.45), (1.46) для движущих сил массоотдачи с учетом наличия σ -фазы были проверены на процессах ректификации, абсорбции, кристаллизации, экстракции для систем, в которых большую роль играют градиенты поверхностного натяжения [1].

Рассмотрим процесс реэкстракции азотной кислоты в системе «четыреххлористый углерод — трибутилфосфат (ТБФ) — азотная кислота — вода». Первая фаза (органическая жидкая) — четыреххлористый углерод, ТБФ, азотная кислота; вторая фаза — вода; третья фаза — межфазный слой, σ -фаза. Эксперименты были проведены в модифицированной ячейке Гордона (рис. 1.3).

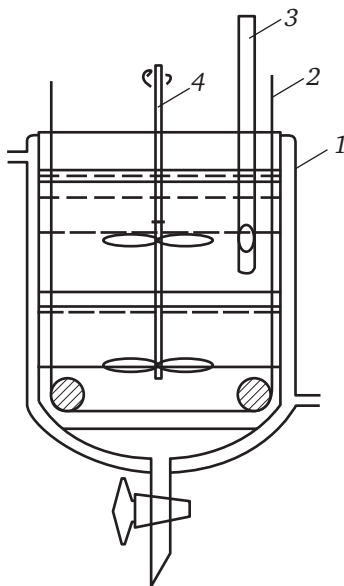


Рис. 1.3. Модифицированная ячейка Гордона:

1 — термостат; 2 — лента; 3 — датчик; 4 — мешалка

Модификация ячейки Гордона состояла в организации непрерывного кондуктометрического контроля за концентрацией HNO_3 в водной фазе и двух типов перемешивания: первый обеспечивал

перемешивание в ядрах фаз пропеллерными мешалками; второй представлял перемешивание в межфазной области за счет воздействия ленты, протягиваемой сквозь границу раздела фаз перпендикулярно периметру смачивания [13, 14]. Был выбран режим возвратно-поступательного движения ленты, при котором она не создает стационарных потоков в ядрах фаз. Изучалось две серии экспериментов с концентрацией ТБФ, равной 5 и 15 %; данные для каждой серии снимались при трех режимах частот движения ленты: 0 с⁻¹; 0,333 с⁻¹; 0,667 с⁻¹.

С учетом полученной движущей силы массоотдачи (1.46) и зависимости для химического потенциала (1.17) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$ (μ_i^0 — стандартный химический потенциал, c_i — концентрация азотной кислоты) соотношение Онзагера для массоотдачи примет вид

$$J_{\sigma 2} = \beta \left(1 - \frac{c_S}{c_S - c_2} \frac{\pi}{\rho RT} \right) (c_S - c_2). \quad (1.47)$$

Назовем β *идеальным коэффициентом массоотдачи*.

Соотношение (1.47) можно также представить следующим образом:

$$J_{\sigma 2} = \beta_{\text{эфф}} (c_S - c_2), \quad (1.48)$$

где $\beta_{\text{эфф}}$ — *эффективный коэффициент массоотдачи*;

$$\beta_{\text{эфф}} = \beta \left(1 - \frac{c_S}{c_S - c_2} \frac{\pi}{\rho RT} \right). \quad (1.49)$$

Путем несложных математических преобразований с использованием зависимостей (1.47)—(1.49) были определены величины π и β для каждого j -го момента времени:

$$\left(\frac{\pi}{\rho RT} \right)^{(j)} = \frac{\beta_{\text{эфф}}^{(j+1)} - \beta_{\text{эфф}}^{(j)}}{\beta_{\text{эфф}}^{(j)} d^{(j+1)} - \beta_{\text{эфф}}^{(j+1)} d^{(j)}}, \quad (1.50)$$

$$\beta^{(j)} = \frac{\beta_{\text{эфф}}^{(j)}}{1 - d^{(j)} \left(\frac{\pi}{\rho RT} \right)^{(j)}},$$

где

$$d^{(j)} = \frac{c_S}{c_S - c_2^{(j)}}.$$

В табл. 1.1 представлены значения эффективных коэффициентов массоотдачи, определенные на основе экспериментальных кинетических данных по резкстракции HNO₃, а также значения рас-

клинивающего давления и идеального коэффициента массоотдачи, определенные по соотношениям (1.50), полученным также на основании экспериментальных кинетических данных (определения $\beta_{\text{эфф}}$ во времени).

Таблица 1.1

Величины расклинивающего давления $\pi_{\text{экс}}$, полученные по экспериментальным данным, идеального (β) и эффективного ($\beta_{\text{эфф}}$) коэффициентов массоотдачи для концентрации ТБФ, равной 5 %

Время, с	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5, \text{ м/с}$	$\beta \times 10^5, \text{ м/с}$	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}, \text{ Па}$	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5, \text{ м/с}$	$\beta \cdot 10^5, \text{ м/с}$	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}, \text{ па}$	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5, \text{ м/с}$	$\beta \cdot 10^5, \text{ м/с}$	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}, \text{ Па}$
	$f = 0 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$		
50	2,076	5,13	27,430	2,964	64,235	26,933	3,047	26,192	24,449
100	0,389	0,917	16,085	2,225	10,355	21,904	2,371	10,176	20,618
150	0,449	0,772	11,639	2,005	5,892	17,920	2,157	5,823	16,473
200	0,479	0,718	9,218	1,901	4,822	16,026	2,057	4,236	13,103
250	0,495	0,688	7,680	1,837	4,083	14,241	2,000	4,137	12,821
300	0,507	0,670	6,611	1,793	2,920	9,800	1,958	2,776	7,171
350	0,515	0,655	5,820	1,768	2,753	8,887	1,937	2,526	5,532
400	0,521	0,646	5,211	1,747	2,616	8,080	1,923	2,387	4,512
450	0,525	0,638	4,725	1,729	2,094	4,151	1,912	2,053	1,560
500	0,529	0,631	4,329	1,721	2,192	5,010	1,908	2,317	3,895
550	0,531	0,625	3,998	1,712	2,431	6,760	1,900	2,159	2,593
600	0,534	0,621	3,718	1,699	1,955	2,942	1,894	2,212	3,041
650	0,535	0,617	3,477	1,694	2,024	3,586	1,887	1,659	-2,833
700	0,536	0,613	3,268	1,687	1,953	-0,512	1,893	2,065	1,673

Таблица 1.2

Величины расклинивающего давления $\pi_{\text{экс}}$, полученные по экспериментальным данным, идеального (β) и эффективного ($\beta_{\text{эфф}}$) коэффициентов массоотдачи для концентрации ТБФ, равной 15 %

Время, с	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5, \text{ м/с}$	$\beta \times 10^5, \text{ м/с}$	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}, \text{ Па}$	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5, \text{ м/с}$	$\beta \cdot 10^5, \text{ м/с}$	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}, \text{ па}$	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5, \text{ м/с}$	$\beta \cdot 10^5, \text{ м/с}$	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}, \text{ Па}$
	$f = 0 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$		
50	0,369	32,2	28,807	2,443	15,627	24,190	2,740	17,304	24,009
100	0,493	1,20	15,975	2,021	7,398	20,218	2,267	8,753	20,474

Окончание табл. 1.2

Вре- мя, с	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5$, м/с	$\beta \times 10^5$, м/с	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}$, Па	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5$, м/с	$\beta \cdot 10^5$, м/с	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}$, па	$\beta_{\text{эфф}} \times 10^5$, м/с	$\beta \cdot 10^5$, м/с	$\pi_{\text{экс}} \times 10^{-5}$, Па
	$f = 0 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$		
150	0,532	0,931	11,559	1,887	5,160	17,215	2,110	5,214	16,058
200	0,547	0,831	9,155	1,821	4,044	14,625	2,038	3,444	10,764
250	0,557	0,783	7,628	1,781	2,676	8,735	2,002	2,810	7,394
300	0,560	0,745	6,566	1,763	2,058	3,678	1,982	2,480	5,039
350	0,562	0,721	5,781	1,756	1,898	1,868	1,970	2,454	4,832
400	0,562	0,701	5,175	1,753	1,819	0,888	1,959	1,888	-0,901
450	0,559	0,683	4,693	1,752	1,565	-2,859	1,961	1,953	-0,095
500	0,578	0,669	4,299	1,756	1,353	-3,978	1,962	1,752	-2,719
550	0,568	0,659	3,971	1,766	1,727	-0,517	1,967	1,986	0,219
600	0,525	0,646	3,692	1,766	1,979	2,423	1,967	1,813	-1,838
650	0,550	0,637	3,453	1,763	1,117	-2,77	1,971	1,986	0,170
700	0,547	0,629	3,246	1,781	1,429	-3,298	1,970	1,707	-3,198

Из табл. 1.1 и 1.2 следует, что практически при всех частотах движения ленты величины расклинивающего давления положительные, что говорит о торможении потока переноса массы из первой фазы во вторую и о значительном снижении эффективного коэффициента массоотдачи по сравнению с идеальным. Анализ данных табл. 1.1 и 1.2 также показывает, что чем выше значение концентрации ТБФ в органической фазе, тем быстрее происходит формирование межфазного слоя, тормозящего массоперенос вещества. Так, значение идеального коэффициента массоотдачи (например, в табл. 1.2) за время формирования межфазного слоя 450 с уменьшается в 9 раз и после формирования слоя практически остается неизменным, сравниваясь по порядку абсолютной величины с эффективным коэффициентом массоотдачи. Следует отметить, что в начальный момент формирования слоя идеальный коэффициент массоотдачи на порядок отличается от эффективного. Например (см. табл. 1.2): $\beta = 156 \cdot 10^{-6}$ м/с, $\beta_{\text{эфф}} = 24 \cdot 10^{-6}$ м/с.

В табл. 1.3 для сравнения приведены значения идеальных и эффективных коэффициентов массоотдачи для концентраций ТБФ 5 и 15 % при частоте движения ленты $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, с увеличением концентрации ТБФ уменьшается время формирования межфазного слоя, а с образованием слоя происходит гашение турбулентных пульсаций скорости в межфазном слое, что и отражается на идеальном коэффициенте массоотдачи.

Таблица 1.3

Коэффициенты массоотдачи β и $\beta_{эф}$ для концентраций ТБФ 5 и 15 % при частоте движения ленты $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$

Концентрация ТБФ, %	Время формирования межфазного слоя, с	$\beta \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$		$\beta_{эф} \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$		$\beta_{нач} / \beta_{кон}$
		в начале формирования слоя	в конце формирования слоя	в начале формирования слоя	в конце формирования слоя	
5	700	29,638	1,953	2,964	1,687	15
15	400	15,627	1,429	2,443	1,781	11

Для более детального описания явлений, происходящих в межфазном слое, воспользуемся зависимостью (1.44), которую можно представить в виде

$$\pi = - \frac{d\Sigma / dx}{dh / dx}, \quad (1.51)$$

где x — концентрация ТБФ.

Представим поверхностное натяжение как

$$\Sigma = \Sigma_0 - B \ln(1 + Ax) \quad (1.52)$$

(Σ_0 — поверхностное натяжение без ТБФ; B, A — константы) и производную dh/dx как

$$\frac{dh}{dx} = a_0 + a_1 t^n \quad (1.53)$$

(a_0, a_1 — константы; t — время).

Тогда расклинивающее давление в межфазной прослойке

$$h = (a_0 + a_1 t^n) x + h_0, \quad (1.54)$$

толщина межфазного слоя

$$\pi = \frac{AB}{(1 + Ax)(a_0 + a_1 t^n)}, \quad (1.55)$$

где h_0 — толщина межфазного слоя в состоянии равновесия при отсутствии ПАВ.

Неизвестные параметры A, B, a_0, a_1, n определялись методом случайного поиска, минимизацией функционала суммы квадратов разности расклинивающих давлений, определяемых по соотношениям (1.50) и (1.55). Для концентрации ТБФ, равной 5 %, был определен следующий набор констант:

$f = 0 \text{ с}^{-1}$: $A = 0,097$ $B = 1,0$ $a_0 = 4,22$ $a_1 = 1,12$ $n = 0,849$
 $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$: $A = 0,097$ $B = 1,0$ $a_0 = 12$ $a_1 = 0,893$ $n = 0,84$
 $f = 0,667 \text{ с}^{-1}$: $A = 0,097$ $B = 1,0$ $a_0 = 19,8$ $a_1 = 0,666$ $n = 0,831$

Результаты расчета для концентраций ТБФ 5 и 15 % представлены в табл. 1.4 и 1.5 соответственно.

Таблица 1.4

Результаты расчета для концентрации ТБФ 5 %

Вре- мя, с	$\pi_{\text{экс}} \cdot 10^{-5},$ Па	$\pi_{\text{расч}} \cdot 10^{-5},$ Па	$h, \text{\AA}$	$\pi_{\text{экс}} \cdot 10^{-5},$ Па	$\pi_{\text{расч}} \cdot 10^{-5},$ Па	$h, \text{\AA}$
	$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$		
50	26,933	26,943	6,737	24,449	26,132	4,783
100	21,904	17,658	12,931	20,618	19,186	9,158
150	17,920	13,410	18,797	16,473	15,433	13,290
200	16,026	10,921	24,431	13,103	13,027	17,248
250	14,241	9,270	29,885	12,821	11,334	21,075
300	9,800	8,085	35,195	7,171	10,069	24,794
350	8,887	7,191	40,385	5,532	9,084	28,424
400	8,080	6,489	45,472	4,512	7,292	31,978
450	4,151	5,923	50,469	1,560	5,640	35,467
500	5,010	5,455	55,387	3,895	4,092	38,896
550	6,760	5,062	60,233	2,593	3,626	42,272
600	2,942	4,726	65,015	3,041	3,222	45,603
650	3,586	4,436	69,739	-2,833	—	—
700	-0,512	3,782	74,409	1,673	—	—

Таблица 1.5

Результаты расчета для концентрации ТБФ 15 %

Вре- мя, с	$\pi_{\text{экс}} \cdot 10^{-5},$ Па	$\pi_{\text{расч}} \cdot 10^{-5},$ Па	$h, \text{\AA}$	$\pi_{\text{экс}} \cdot 10^{-5},$ Па	$\pi_{\text{расч}} \cdot 10^{-5},$ Па	$h, \text{\AA}$
	$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$			$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$		
50	24,190	26,758	20,211	24,009	25,952	14,347
100	20,218	17,537	38,794	20,474	19,055	27,476
150	17,215	13,318	56,392	16,058	15,327	39,870
200	14,625	10,847	73,292	10,764	12,938	51,746
250	8,735	9,206	89,655	7,394	11,256	63,224
300	3,678	8,030	105,58	5,039	10,000	74,382
350	1,868	7,142	121,16	4,832	9,021	85,273
400	0,888	6,445	136,42	-0,901	8,235	95,936

Таблица 1.6

**Влияние условий эксперимента
на расчетные величины толщины межфазных слоев**

Концентрация ТБФ, %	Частота движения ленты, f , с^{-1}	Время образования межфазного слоя, с	Толщина слоя, h , \AA
5,0	0,0	650	93
5,0	0,333	700	74
5,0	0,667	600	46
15,0	0,0	400	181
15,0	0,333	400	136
15,0	0,667	400	96

В сводной табл. 1.6 представлены результаты расчета для различных режимов. Из табл. 1.6 следует, что с ростом концентрации ТБФ в органической фазе и уменьшением частоты движения ленты толщина межфазных слоев растет.

Анализ табл. 1.1, 1.2 показывает, что при движении ленты идеальные коэффициенты массоотдачи примерно в 2 раза больше, чем при отсутствии движения ленты. Этот факт говорит о том, что движущаяся лента и поступающая с ней энергия интенсифицируют процесс массопереноса. Этот же факт подтверждается и значениями толщины межфазного слоя (табл. 1.4, 1.5): при отсутствии колебаний ленты ($f = 0,01 \text{ с}^{-1}$) толщина межфазного слоя имеет более высокое значение. Например, при $f = 0,01 \text{ с}^{-1}$ и концентрации ТБФ, равной 15 %, толщина межфазного слоя $h = 181,43 \text{ \AA}$, а при той же концентрации ТБФ, но частоте движения ленты $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$ толщина межфазного слоя $h = 136,42 \text{ \AA}$.

На рис. 1.4 и 1.5 представлены кривые изменения расклинивающего давления по толщине межфазного слоя при различных концентрациях ТБФ и частотах перемещения ленты. Эти графики совпадают по форме с подобными графиками, представленными в работе [15].

Динамическое расклинивающее давление есть величина положительная, уменьшающаяся со временем и по толщине слоя. Приближение к состоянию равновесия сопровождается уменьшением величины π до нуля или даже осцилляциями этой величины в окрестности нуля. Наличие положительного динамического расклинивающего давления свидетельствует о том, что в межфазной прослойке во время массопереноса образуются диссипативные коагуляционные структуры. Из рис. 1.4, 1.5 следует, что $d\pi/dh < 0$. Этот факт свидетельствует об устойчивости межфазного слоя.

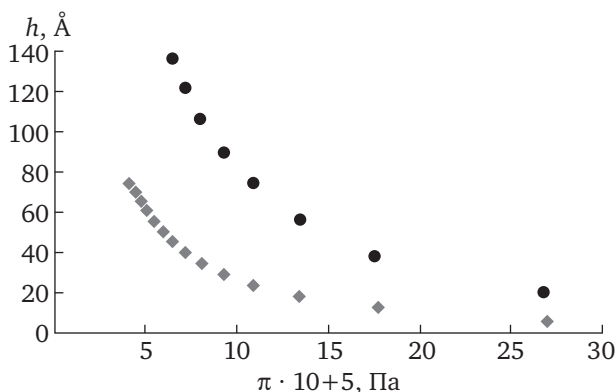


Рис. 1.4. Зависимость изменения расклинивающего давления по толщине межфазного слоя при различных концентрациях ТБФ и частоте движения ленты $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$:

◆ — $c_{\text{ТБФ}} = 5\%$; ● — $c_{\text{ТБФ}} = 15\%$

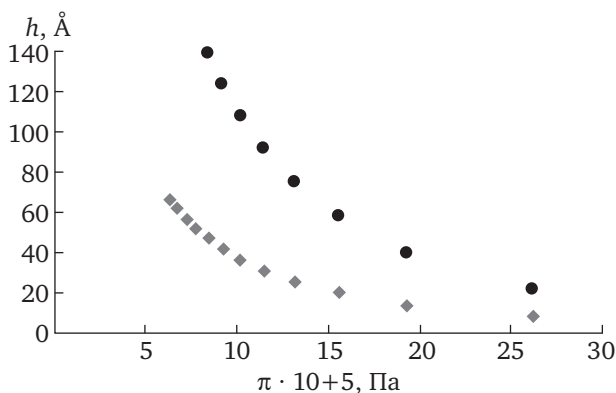


Рис. 1.5. Зависимость изменения расклинивающего давления по толщине межфазного слоя при различных концентрациях ТБФ и частоте движения ленты $f = 0,667 \text{ с}^{-1}$

Определим зависимость для коэффициента массоотдачи. Из табл. 1.1, 1.2 следует, что с возникновением и ростом межфазной прослойки (σ -фазы) величина идеального коэффициента массоотдачи падает; также из табл. 1.4, 1.5 следует, что этот коэффициент обратно пропорционален толщине межфазного слоя. То есть с ростом межфазного слоя происходит частичное гашение пульсаций, возникающих в объеме сплошной фазы. Поэтому представляем коэффициент массоотдачи в виде

$$\beta = \frac{L}{h^m}, \quad (1.56)$$

где L, m — константы.

С помощью соотношения (1.56) выразим зависимости для коэффициентов массоотдачи в начальный момент времени t_0 и момент времени t , а также отношение полученных зависимостей:

$$\beta(t_0) = \frac{L}{[h(t_0)]^m}, \quad (1.57)$$

$$\beta(t) = \frac{L}{[h(t)]^m}, \quad (1.58)$$

$$\frac{\beta(t)}{\beta(t_0)} = \left[\frac{h(t_0)}{h(t)} \right]^m. \quad (1.59)$$

Зная $\beta(t_0)$, легко найти $\beta(t)$:

$$\beta(t) = \beta(t_0)[h(t_0)/h(t)]^m. \quad (1.60)$$

Так как для всех кинетических кривых были ранее рассчитаны значения величин идеальных коэффициентов массоотдачи и толщин межфазных слоев, то зависимость (1.56) легко проверяется.

В табл. 1.7, 1.8 представлены соотношения толщин слоя $h(t)/h(t_0)$ и идеальных коэффициентов массоотдачи $\beta(t)/\beta(t_0)$, значения коэффициента m и расчетные значения отношения идеальных коэффициентов массоотдачи с учетом соотношения (1.60). Значения m рассчитывались путем минимизации относительной ошибки расхождения значений отношения идеальных коэффициентов массоотдачи, полученных по соотношениям (1.50) и (1.60).

Значения показателя степени m в зависимости (1.56) представлены в табл. 1.9, из которой следует, что значения m увеличиваются с уменьшением концентрации ТБФ в системе и, следовательно, с уменьшением толщины межфазного слоя. То есть чем меньше толщина межфазного слоя, тем нелинейность выше.

Таблица 1.7

Соотношения толщин слоя, идеальных коэффициентов массоотдачи и расчетные значения отношения идеальных коэффициентов массоотдачи для концентрации ТБФ = 15 % и частоты движения ленты $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$ с учетом найденного показателя степени $m = 1,146$

Время, t , с	$h(t)/h(t_0)$	$\beta(t)/\beta(t_0)$	$(\beta(t)/\beta(t_0))_{\text{расч}}$
100	1,9194	2,1123	2,1124
200	3,6263	3,8642	4,3817
300	5,2239	7,5933	6,6596
400	6,7498	8,5910	8,9349

Таблица 1.8

Соотношения толщин слоя, идеальных коэффициентов массоотдачи и расчетные значения отношения идеальных коэффициентов массоотдачи для концентрации ТБФ = 15 % и частоты движения ленты $f = 0,667 \text{ с}^{-1}$ с учетом найденного показателя степени $m = 1,174$

Время, t , с	$h(t)/h(t_0)$	$\beta(t)/\beta(t_0)$	$(\beta(t)/\beta(t_0))_{\text{расч}}$
100	1,9151	1,9769	2,1439
200	3,6067	5,0244	4,5068
300	5,1845	6,9774	6,8997
400	6,6868	9,1653	9,3012

Таблица 1.9

Значения степени m в зависимости (1.56)

Концентрация ТБФ, %	Частота движения ленты, f , с^{-1}	Показатель m
5	0,333	1,682
5	0,667	1,286
15	0,333	1,146
15	0,667	1,174

Из табл. 1.7, 1.8 следует, что наблюдается хорошее соответствие между значениями коэффициентов массоотдачи, найденных из соотношения (1.50) (полученного на основании кинетических экспериментальных данных) и определенных по зависимости (1.56), что свидетельствует о правомерности введения зависимости (1.56) для определения коэффициента массоотдачи.

Определим зависимость для толщины диффузионного пограничного слоя. Полагая, что коэффициент массоотдачи β и толщина диффузионного пограничного слоя δ связаны зависимостью

$$\beta = D / \delta, \quad (1.61)$$

и используя соотношение (1.56), легко получить выражение для толщины диффузионного пограничного слоя:

$$\delta = \frac{D}{L} h^m, \quad (1.62)$$

где D — коэффициент молекулярной диффузии.

Очевидно, что имеет место соотношение

$$\frac{\delta(t)}{\delta(t_0)} = \left[\frac{h(t)}{h(t_0)} \right]^m. \quad (1.63)$$

Значения толщин межфазных слоев и диффузионных пограничных слоев представлены в табл. 1.10, 1.11.

Таблица 1.10

Значения толщин межфазного и граничного слоев для концентрации ТБФ 5 % при разных частотах колебания ленты

Время, с	$h, \text{Å}$	$\delta, \text{мк}$	$h, \text{Å}$	$\delta, \text{мк}$	$h, \text{Å}$	$\delta, \text{мк}$
	$f = 0 \text{ с}^{-1}$		$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$		$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$	
100	17,077	146,13	12,931	3,65	9,158	7,70
200	32,364	186,63	24,431	10,65	17,248	17,37
300	46,727	200,00	35,195	19,66	24,794	27,69
400	60,476	207,43	45,472	30,29	31,978	38,40
500	73,767	212,36	55,387	42,20	38,896	49,41
600	86,695	215,78	65,015	55,25	45,603	60,63
700	—	—	74,409	68,72	—	—

Таблица 1.11

Значения толщин межфазного и граничного слоев для концентрации ТБФ 5 % и при разных частотах колебания ленты

Время, с	$h, \text{Å}$	$\delta, \text{мк}$	$h, \text{Å}$	$\delta, \text{мк}$	$h, \text{Å}$	$\delta, \text{мк}$
	$f = 0 \text{ с}^{-1}$		$f = 0,333 \text{ с}^{-1}$		$f = 0,667 \text{ с}^{-1}$	
100	51,230	111,67	38,79	17,10	27,48	16,33
200	97,090	161,25	73,29	36,11	51,75	34,35
300	140,182	179,87	105,58	55,35	74,38	52,59
400	181,428	191,16	136,42	73,63	95,94	70,90

В межфазном слое образуются прочностные коагуляционные структуры (о чем свидетельствуют знаки π и $d\pi/dh$), межфазный слой с течением времени становится толще. Диффузионный пограничный слой, подстраиваясь под растущий межфазный слой, тоже увеличивается, при этом толщина его превышает на четыре порядка толщину межфазного слоя.

Определим сопротивление массопереносу. *Общее сопротивление массопереносу* (величина, обратная эффективному коэффициенту массоотдачи) есть величина, равная сумме сопротивлений массопереносу отдельных слоев (межфазного и диффузионного), т. е.

$$\frac{1}{\beta_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\beta_{\sigma}} + \frac{1}{\beta}, \quad (1.64)$$

где $1/\beta_{\sigma}$ — сопротивление в межфазном слое.

Зная значения эффективного и идеального коэффициентов массоотдачи, легко по соотношению (1.64) определить сопротивление массопереносу в межфазном слое:

$$\frac{1}{\beta_{\sigma}} = \frac{1}{\beta_{\text{эфф}}} - \frac{1}{\beta}. \quad (1.65)$$

На рис. 1.6, 1.7 показаны гистограммы вклада и роли сопротивления каждого слоя в общее сопротивление массопереносу. Из дан-

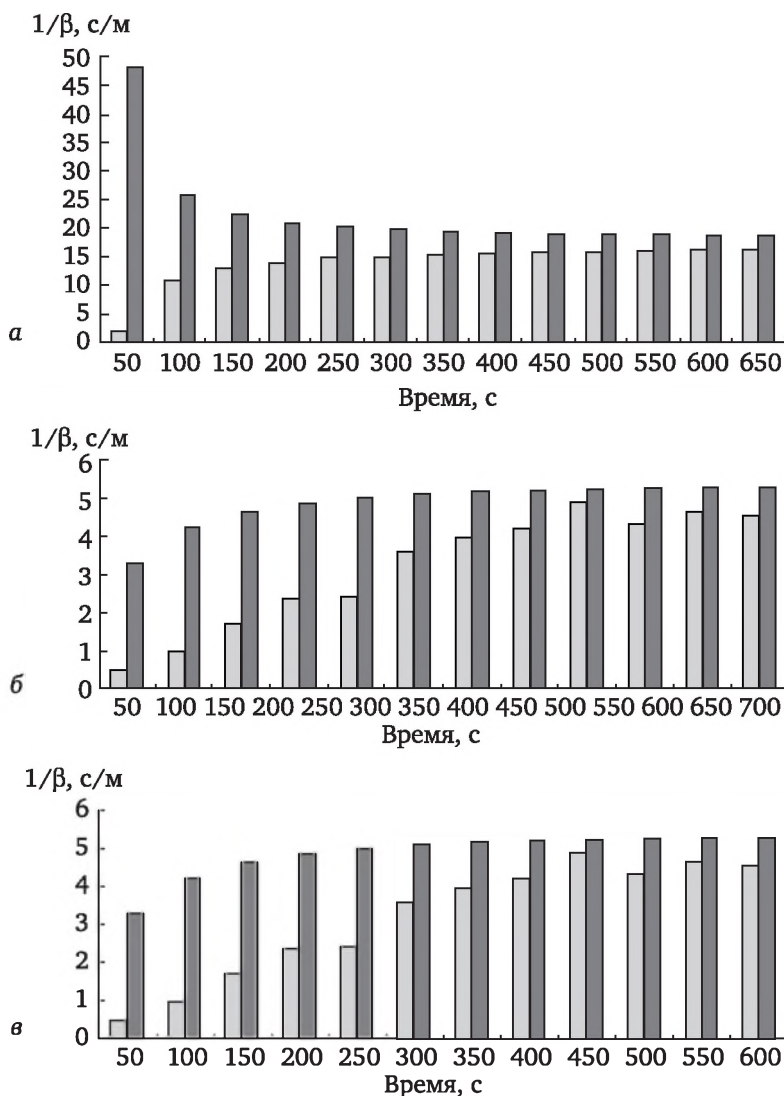


Рис. 1.6. Сопротивление межфазного ($1/\beta_{\sigma}$)

и пограничного ($1/\beta$) слоев для $\epsilon_{\text{ТБО}} = 5 \%$:

$a - f = 0 \text{ c}^{-1}$; $б - f = 0,333 \text{ c}^{-1}$; $в - f = 0,667 \text{ c}^{-1}$; $\square - 1/\beta$, с/м; $\blacksquare - 1/\beta_{\sigma}$, с/м

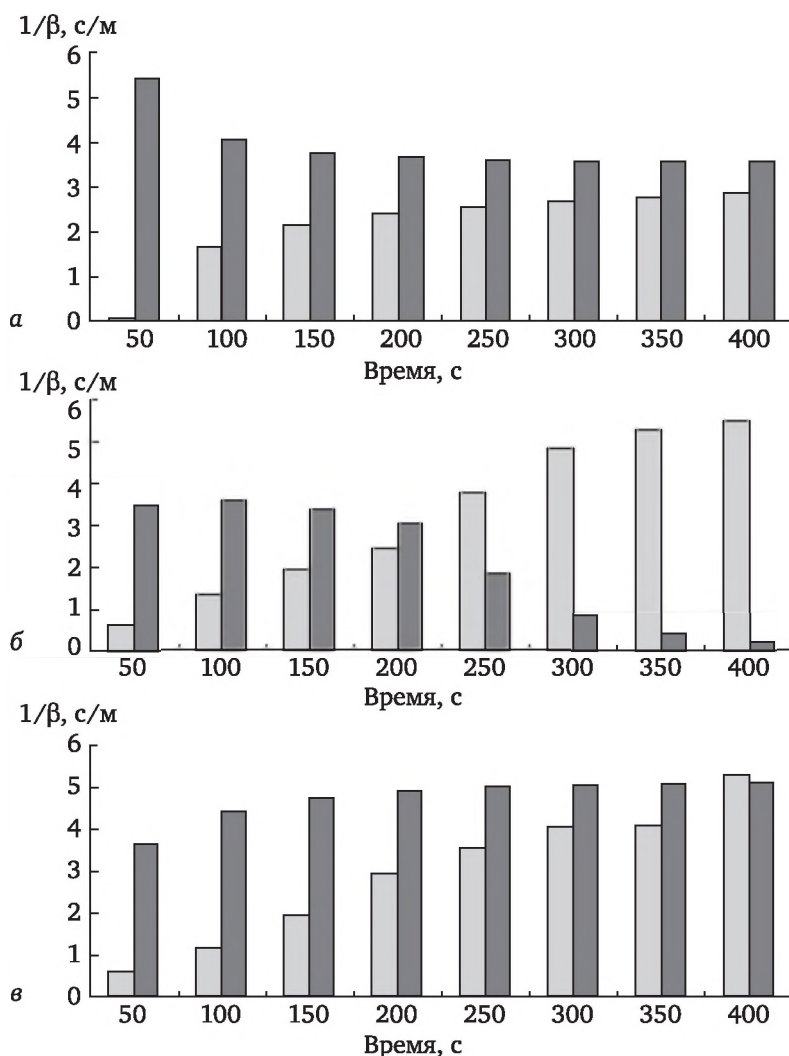


Рис. 1.7. Сопротивление межфазного ($1/\beta_{\sigma}$) и пограничного ($1/\beta$) слоев для $c_{\text{ТБФ}} = 15 \%$:

$a — f = 0 \text{ c}^{-1}$; $б — f = 0,333 \text{ c}^{-1}$; $в — f = 0,667 \text{ c}^{-1}$; $\square — 1/\beta, \text{ c/m}$; $\blacksquare — 1/\beta_{\sigma}, \text{ c/m}$

ных гистограмм следует, что при отсутствии колебаний ленты, т. е. при $f = 0 \text{ c}^{-1}$, сопротивление массопереносу на порядок выше, чем при движении ленты. При этом для концентрации ТБФ 5 % с ростом частоты движения ленты сопротивление массопереносу как межфазного, так и диффузионного слоя падает. Независимо от частоты движения ленты сопротивление массопереносу в диффузионном слое растет, при этом наибольший рост наблюдается в период формирования слоя 350—400 с, к концу формирования слоя оно стремится к сопротивлению межфазного слоя. Из гистограмм следует,

что на начальном этапе формирования межфазного слоя вклад сопротивления σ -фазы значительно больше, чем вклад сопротивления диффузионного пограничного слоя.

Для системы с концентрацией ТБФ 15 % в целом наблюдается схожая картина, однако в случае движения ленты $f = 0,333 \text{ с}^{-1}$ сопротивление межфазного слоя падает, а гидродинамического — растет, и если в первой половине формирования межфазного слоя основное сопротивление было в σ -фазе, то во второй — в диффузионном пограничном слое.

Таким образом, термодинамический подход позволил определить расклинивающее давление в межфазной прослойке, время формирования межфазного слоя, толщину межфазного слоя, сопротивление массопереносу в межфазном и диффузионном пограничном слоях.

1.6. Анализ производства энтропии в процессах сокристаллизации. Закономерности распределения примеси при сокристаллизации

В этом разделе приведем пример того, как с помощью термодинамического подхода, а именно анализа производства энтропии, можно получать новые закономерности. Будем рассматривать процесс кристаллизации основного компонента и процесс сокристаллизации микропримеси (концентрация микропримеси много меньше концентрации основного вещества).

Рассмотрим систему, состоящую из сплошной и дисперсной фаз. Сплошной фазой является трехкомпонентная система, которая содержит основной компонент, примесь и растворитель. Дисперсная фаза содержит основное вещество и примесь.

Запишем уравнения сохранения массы для сплошной и дисперсной фаз:

для сплошной фазы

$$\begin{aligned}\rho_1 \frac{dc_{11}}{dt} &= -\operatorname{div} J_{11} - j_{121} + c_{11} j_{12}, \\ \rho_1 \frac{dc_{12}}{dt} &= -\operatorname{div} J_{12} - j_{122} + c_{12} j_{12};\end{aligned}\tag{1.66}$$

для дисперсной фазы

$$\begin{aligned}\rho_2 \frac{dc_{21}}{dt} &= j_{121} + c_{21} j_{12}, \\ \rho_2 \frac{dc_{22}}{dt} &= j_{122} + c_{22} j_{12}.\end{aligned}\tag{1.67}$$

Индекс 1 относится к основному компоненту, индекс 2 — к примеси. Для обозначения сплошной фазы используется индекс 1, для дисперсной — 2. На первом месте стоит индекс фазы, на втором — индекс компонента. Например, c_{12} — концентрация примеси в сплошной фазе, j_{12} — интенсивность суммарного фазового перехода, j_{121} — интенсивность фазового перехода основного компонента, j_{122} — интенсивность фазового перехода микропримеси.

Используя гипотезы о локальном термодинамическом равновесии, получим соотношение для изменения энтропии рассматриваемой системы:

$$\rho \frac{DS}{Dt} = \rho_1 \frac{d_1 S_1}{dt} + \rho_2 \frac{d_2 S_2}{dt} + (S_{21} - S_{11}) j_{121} + (S_{22} - S_{12}) j_{122}, \quad (1.68)$$

где первое слагаемое — изменение энтропии сплошной фазы, второе — изменение энтропии дисперсной фазы, третье слагаемое — произведение разности удельных энтропий первого компонента в твердой фазе и в жидкости на перенос массы первого компонента за счет фазового перехода, четвертое слагаемое — произведение разности удельных энтропий второго компонента в твердой фазе и в жидкости на перенос массы второго компонента (примеси) за счет фазового перехода.

Изменение энтропии системы (1.68) можно представить в виде двух слагаемых (выразив изменение энтропии отдельных фаз с помощью законов сохранения массы и энергии):

$$\rho \frac{DS}{Dt} = \rho \frac{dS^{(l)}}{dt} + \rho \frac{dS^{(i)}}{dt}, \quad (1.69)$$

где первое слагаемое характеризует изменение энтропии за счет обмена массой и энергией с внешней средой, а второе — производство энтропии — характеризует изменение энтропии за счет внутренних процессов, в том числе процесса кристаллизации основного компонента и сокристаллизации примеси.

Поскольку производство энтропии $\sigma = \rho dS^{(i)}/dt$ представляет собой сумму произведений термодинамических потоков на термодинамические движущие силы, то, вычленив слагаемые, отвечающие за процессы кристаллизации, получим в явном виде структуры движущих сил процессов кристаллизации и сокристаллизации:

движущая сила кристаллизации основного компонента

$$X_{121} = \left(\frac{\mu_{11}}{T_1} - \frac{\mu_{21}}{T_2} \right) + \frac{c_{12}}{T_1} (\mu_{11} - \mu_{12}) + \frac{c_{1b}}{T_1} (\mu_{11} - \mu_{1b}) - \frac{c_{22}}{T_2} (\mu_{21} - \mu_{22}); \quad (1.70)$$

движущая сила сокристаллизации примеси

$$X_{122} = \left(\frac{\mu_{12}}{T_1} - \frac{\mu_{22}}{T_2} \right) + \frac{c_{11}}{T_1} (\mu_{12} - \mu_{11}) + \frac{c_{1b}}{T_1} (\mu_{12} - \mu_{1b}) - \frac{c_{21}}{T_2} (\mu_{22} - \mu_{21}), \quad (1.71)$$

где μ_{ik} — химический потенциал k -го компонента в i -й фазе; T_i — температура i -й фазы; индекс b относится к растворителю.

Как следует из соотношений (1.70), (1.71), термодинамический подход позволил выявить синергетическое (коллективное) влияние других эффектов на процессы кристаллизации и сокристаллизации в структуре прямых эффектов движущих сил (нельзя путать полученные закономерности с наличием перекрестных эффектов).

Переходя в соотношениях для движущих сил (1.70), (1.71) к записи химических потенциалов через концентрации и учитывая, что концентрация микропримеси значительно меньше концентрации основного вещества, получим выражения для движущих сил в виде более удобном для практического использования:

$$X_{121} = \ln(c_{11} / c_{1s}); \quad X_{122} = \ln(c_{12} / c_{22})(c_{11} / c_{1s})^{-1/2}, \quad (1.72)$$

где c_{1s} — равновесная концентрация основного компонента.

При выводе формул не учитывались тепловые эффекты кристаллизации: полагалось, что они незначительны. Из соотношения (1.72) для движущей силы кристаллизации основного вещества следует, что она практически не отличается от классической движущей силы кристаллизации, в то время как движущая сила сокристаллизации примеси зависит не только от логарифма отношений концентраций примеси в растворе и на поверхности кристалла, но и от пересыщения раствора основным компонентом (обратно пропорциональна пересыщению). Последний эффект хорошо согласуется с рядом экспериментальных результатов.

Посмотрим, можно ли найти новые закономерности на основе полученных структур движущих сил процессов кристаллизации и сокристаллизации (1.70), (1.71). Нас интересуют закономерности при равновесии. Будем рассматривать три варианта:

вариант 1 — когда в системе наступает полное термодинамическое равновесие;

вариант 2 — когда в системе наступает частичное равновесие — только по примеси;

вариант 3 — когда в системе наступает частичное равновесие — только по основному компоненту.

Вариант 1. Полное термодинамическое равновесие. В системе наступило полное термодинамическое равновесие, т. е. движущие силы кристаллизации основного компонента и сокристаллизации примеси равны нулю:

$$\{X_{121} = 0, X_{122} = 0\} \Rightarrow X_{121} - X_{122} = 0, T_1 = T_2;$$

$$(\mu_{11} - \mu_{21}) + c_{1b}(\mu_{11} - \mu_{1b}) + c_{12}(\mu_{11} - \mu_{12}) - c_{22}(\mu_{21} - \mu_{22}) - (1.73) \\ - (\mu_{12} - \mu_{22}) - c_{11}(\mu_{12} - \mu_{11}) - c_{1b}(\mu_{12} - \mu_{1b}) + c_{21}(\mu_{22} - \mu_{21}) = 0.$$

Подставив зависимости для химических потенциалов

$$\mu_{11} = \mu_{11}^0 + RT_1 \ln c_{11}, \mu_{12} = \mu_{12}^0 + RT_1 \ln c_{12}, \quad (1.74) \\ \mu_{21} = \mu_{21}^0 + RT_2 \ln c_{21}, \mu_{22} = \mu_{22}^0 + RT_2 \ln c_{22}$$

в уравнение (1.73), получим закон равновесного распределения микропримеси в жидкой и твердой фазах:

$$\frac{c_{22}}{c_{12}} = D \frac{c_{21}}{c_{11}}. \quad (1.75)$$

Здесь D — равновесный коэффициент сокристаллизации примеси;

$$D = \exp \left[- \frac{(\mu_{11}^0 + \mu_{12}^0) - (\mu_{21}^0 + \mu_{22}^0)}{RT} \right]. \quad (1.76)$$

Анализ работ [16—18] показывает, что закон равновесного распределения примеси (1.75) в случае полного термодинамического равновесия полностью совпадает с известным законом Хлопина. Поэтому будем называть соотношение (1.75) *соотношением Хлопина* или *законом Хлопина*. Есть ли здесь новый результат? Соотношение (1.75), полученное нами, известно уже давно. Однако мы убедились, что найденные термодинамические движущие силы не противоречат экспериментальным зависимостям. К тому же мы получили выражение в аналитической форме для равновесного коэффициента сокристаллизации примеси D (1.76), что можно отнести к элементам новизны в данном варианте.

Вариант 2. Равновесие по примеси. В системе уже установилось каким-то образом равновесие по примеси, а по основному веществу равновесие отсутствует. В этом случае

$$X_{122} = 0, X_{121} \neq 0. \quad (1.77)$$

Из равенства нулю термодинамической движущей силы сокристаллизации примеси (1.77) получим закон равновесного распределения примеси при отсутствии равновесия по основному компоненту:

$$\frac{c_{22}}{c_{12}} = \lambda \left(\frac{c_{21}}{c_{11}} \right)^{1/2}. \quad (1.78)$$

Назовем соотношение (1.78) *законом «1/2»*, т. е. *законом одной второй*. Этот закон ранее не был известен.

Определим зависимость для коэффициента λ :

$$\lambda = \exp \left\{ -0,5 \left[\frac{2\mu_{21}^0 - \mu_{21}^0}{RT} - \frac{2\mu_{12}^0 - \mu_{11}^0 + c_{1b}(\mu_{11}^0 - \mu_{1b}^0)}{RT} \right] \right\}. \quad (1.79)$$

Если закон «1/2» подтвердится на практике, то мы еще раз сможем убедиться в мощи термодинамического подхода при анализе явлений.

Вариант 3. Равновесие по основному компоненту. Пусть процесс идет таким образом, что равновесие по макрокомпоненту установилось, а по примеси отсутствует. В таком случае движущая сила кристаллизации макрокомпонента равна нулю:

$$X_{121} = 0, \quad (1.80)$$

а движущая сила сокристаллизации примеси отлична от нуля:

$$X_{122} \neq 0. \quad (1.81)$$

Путем несложных преобразований и после подстановки соотношений для химических потенциалов (1.74) в уравнение (1.80) получим соотношение для распределения макрокомпонента в жидкой и твердой фазах:

$$c_{21} / c_{11} = K. \quad (1.82)$$

Очевидно, что закон распределения макрокомпонента в жидкой и твердой фазах является известным законом Нернста. Таким образом, несмотря на наличие микрокомпонента (неравновесного) в фазах, закон Нернста выполняется для основного компонента (при наличии равновесия по основному компоненту). Примесь не оказывает существенного влияния на равновесное распределение макрокомпонента.

Обратим внимание на тот факт, что из равенства нулю движущей силы сокристаллизации получаем закон «1/2», а из равенства нулю движущей силы кристаллизации основного компонента следует закон Нернста для макрокомпонента. Таким образом, в случае полного термодинамического равновесия одновременно выполняются оба закона, т. е.

$$c_{22} / c_{21} = \lambda \sqrt{c_{21} / c_{11}}; c_{21} / c_{11} = K. \quad (1.83)$$

Из этих законов следуют два других:
закон Хлопина

$$\frac{c_{22}}{c_{12}} = D \frac{c_{21}}{c_{11}};$$

закон Нернста для микропримеси

$$c_{22} / c_{12} = K_{\text{пр}}. \quad (1.84)$$

Для D и $K_{\text{пр}}$ выполняются зависимости

$$D = \lambda / \sqrt{K}; K_{\text{пр}} = \lambda / \sqrt{K}. \quad (1.85)$$

Таким образом, закон Хлопина и закон Нернста для микропримеси (в случае полного термодинамического равновесия) являются следствиями, вытекающими из двух законов (1.83).

Для проверки полученных соотношений в ГНИИ «ИРЕА» была выполнена большая серия экспериментальных исследований по полному термодинамическому и частичному (по микропримеси и основному компоненту) равновесию при сокристаллизации. В каждой серии опыты проводились при различных исходных концентрациях основного вещества и примеси, но при близких условиях температурного режима и с одинаковым временным интервалом. Для каждого опыта в серии определяли коэффициенты D , λ , K , $K_{\text{пр}}$, а затем находили их средние значения и отклонения (Δ , %) от среднего.

Проверка соотношений, полученных по варианту 1. При соблюдении полного термодинамического равновесия должны выполняться закон «1/2» (1.78), закон Нернста для основного компонента (1.82) и как следствие этих двух законов — закон Хлопина (1.75).

Результаты расчетов для соответствующих серий опытов приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Расчетные данные, подтверждающие зависимости (1.75), (1.83)

Номер серии опытов	Системы	ΔD , %	$\Delta \lambda$, %	ΔK , %
2	$\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	27,30	20,20	8,460
3	$\text{Ba}^{2+} - \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	20,03	23,50	1,200
5	$\text{Sn}^{4+} - \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$	10,46	7,96	2,740
8	$\text{Co}^{2+} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	21,69	22,45	0,675
12	$\text{Na}^+ - \text{RbIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	24,19	19,75	6,050
13	$\text{Mn}^{2+} - \text{RbI} - \text{H}_2\text{O}$	14,66	15,30	0,840
16	$\text{RbIO}_3 - \text{Fe}(\text{IO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$	4,61	6,44	1,620
17	$\text{RbIO}_3 - \text{NaIO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	9,63	8,10	1,300

Как следует из табл. 1.12, данные опытов хорошо описываются как законом «1/2», так и законом Хлопина. Если в этих опытах отклонение ΔK выше 2 %, то закон «1/2» более точно описывает распределение примеси, чем закон Хлопина. Это говорит о том, что

термодинамическое равновесие по примеси установилось полностью, а по основному компоненту еще отсутствует. Когда $\Delta K < 2\%$, ошибки в законе Хлопина и законе «1/2» близки. Когда $\Delta K > 2\%$, ошибки в законе «1/2» меньше, чем в законе Хлопина. По-видимому, в сериях 2, 5, 12 еще не установилось равновесие по основному компоненту.

Покажем также, что в случае полного термодинамического равновесия соотношения (1.85) имеют силу. Из табл. 1.13 следует, что равновесный коэффициент сокристаллизации, определенный из зависимости Хлопина (1.75), совпадает с коэффициентом, найденным по соотношению (1.85).

Таблица 1.13

Расчетные данные, подтверждающие зависимости (1.85)

Системы	D	λ	K	$D = \lambda/\sqrt{K}$
$\text{RbIO}_3\text{—Fe(IO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	42,85	$2,12 \cdot 10^{-5}$
$\text{RbIO}_3\text{—NaIO}_3\text{—H}_2\text{O}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$	42,35	$3,58 \cdot 10^{-6}$

Проверка соотношений, полученных по варианту 2. Если отсутствует равновесие по основному компоненту ($X_{121} \neq 0$), т. е. $c_{21}/c_{12} \neq K$, но наступило равновесие по примеси, то должен выполняться закон «1/2» (1.78) и не должен выполняться закон Хлопина (1.75), что и подтверждается в сериях опытов, результаты которых представлены в табл. 1.14.

Таблица 1.14

Расчетные данные, подтверждающие зависимость (1.78)

Системы	$\Delta D, \%$	$\Delta \lambda, \%$	$\Delta K, \%$
$\text{S}^{6+}\text{—LiIO}_3\text{—H}_2\text{O—C}_2\text{H}_5\text{OH}$	28,90	12,75	16,14
$\text{Na}^+\text{—LiIO}_3\text{—H}_2\text{O—C}_2\text{H}_5\text{OH}$	103,14	18,32	62,76

Из табл. 1.14 следует, что чем выше отклонение системы от равновесия по основному компоненту, тем выше ошибка в законе Хлопина по сравнению с законом «1/2».

Проверка соотношений, полученных по варианту 3, когда в системе выполняется равновесие по основному компоненту, но отсутствует равновесие по примеси. Результаты расчетов для соответствующих серий опытов, приведены в табл. 1.15.

Таблица 1.15

Расчетные данные, подтверждающие зависимость (1.82)

Системы	$\Delta D, \%$	$\Delta \lambda, \%$	$\Delta K, \%$	$\Delta K_{\text{пр}}, \%$
$\text{As}^{5+}\text{—Pb(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}$	332	332	0,16	336
$\text{P}^{5+}\text{—Pb(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—H}_2\text{O}$	235	211	4,00	215

Окончание табл. 1.15

Системы	ΔD , %	$\Delta \lambda$, %	ΔK , %	$\Delta K_{пр}$, %
$\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	71	121	4,58	120
$\text{Zn}^{2+} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	127	131	1,20	140

Из табл. 1.15 следует, что ошибки в определении константы в законе Нернста (1.82) значительно ниже, чем ошибки в определении других констант, в том числе константы закона Нернста для примеси (1.84). Таким образом, эксперимент наряду с вышеизложенной теорией помог развеять заблуждение, что распределение примеси происходит по закону Нернста тогда, когда выполняется равновесие по основному компоненту. Закон Нернста действует для примеси только в случае полного термодинамического равновесия.

Все приведенные выше результаты полностью подтверждают изложенные выше предположения, сформулированные с помощью применения методов неравновесной термодинамики и синергетики.

1.7. Вариационный принцип минимума производства энтропии

Изолированная физико-химическая система¹ с течением времени стремится к состоянию равновесия, характеризуемому максимумом энтропии. Состояние равновесия выступает как своеобразная «приманка» для неравновесных состояний.

Во многих случаях в открытых системах, обменивающихся веществом или энергией с внешней средой, граничные условия, наложенные на систему, не позволяют ей достичь равновесия. Если состояние такой системы не зависит от времени, то оно называется *стационарным состоянием*.

Стационарное состояние, к которому эволюционирует система, заведомо является неравновесным состоянием, в котором диссипативные процессы происходят с ненулевыми скоростями [19], но все величины, описывающие систему (такие как температура, концентрация), перестают в нем зависеть от времени. Не зависит от времени в стационарном состоянии и энтропия системы. Тогда изменение энтропии во времени становится равным нулю:

$$\rho dS = 0.$$

Как мы уже знаем, что полное приращение энтропии состоит из двух членов: потока энтропии $\rho dS^{(l)}$ и положительного производства энтропии σ . Поэтому из равенства $\rho dS = 0$ следует, что

$$\rho dS^{(l)} = -\sigma < 0.$$

¹ Изолированная система не обменивается с окружающей средой ни массой, ни энергией, а замкнутая система обменивается только энергией. Так что температура системы поддерживается постоянной.

Поступающий из окружающей среды поток тепла или вещества определяет отрицательный поток энтропии ρdS , который компенсируется производством энтропии вследствие необратимых процессов внутри системы. Отрицательный поток энтропии $\rho dS^{(l)}$ означает, что система поставляет энтропию внешнему миру. Следовательно, в стационарном состоянии система непрерывно увеличивает энтропию окружающей среды.

Выше уже говорилось о термодинамических потенциалах, экстремумы которых соответствуют состояниям равновесия, к которому необратимо стремится термодинамическая эволюция. Для изолированной системы таким потенциалом является энтропия системы S , для замкнутой системы с заданной температурой — энергия Гельмгольца F . В термодинамике слабо неравновесных систем таким потенциалом является производство энтропии σ .

В 1945 г. И. Пригожин сформулировал *принцип минимума производства энтропии*, который утверждает, что в области применимости соотношений Онзагера, т. е. в линейной области, система с наложенными на нее граничными условиями эволюционирует к стационарному состоянию, характеризующемуся минимальным производством энтропии [19—21].

Теорема о минимуме производства энтропии гласит, что выделенное стационарное состояние, к которому стремится система, отличается тем, что в нем перенос энтропии в окружающую среду настолько мал, насколько это позволяют наложенные на систему граничные условия. В этом смысле равновесное состояние соответствует тому частному случаю, когда граничные условия допускают исчезающе малое производство энтропии. Иначе говоря, теорема о минимальном производстве энтропии отражает своеобразную инерцию системы: когда граничные условия мешают системе перейти в состояние равновесия, она переходит в состояние настолько близкое к состоянию равновесия, насколько это позволяют обстоятельства.

Обсудим содержание принципа минимума производства энтропии. Но прежде всего дадим определение *стационарности*, сформулированное де Гроотом [11]: термодинамическая система находится в стационарном состоянии j -го порядка, если из N независимых сил j искусственно фиксированы, постоянны, а также отсутствуют потоки, сопряженные с силами, не фиксированными искусственно, и все параметры состояния принимают постоянные во времени значения.

Теорема 1.1 (теорема Пригожина). *Состояние линейной системы, соответствующее минимальному производству энтропии, стационарно и устойчиво.*

Доказательство. Пусть на систему действуют две силы X_1 и X_2 с сопряженными с ними потоками J_1 и J_2 . Пусть система

находится в состоянии стационарности первого порядка, т. е. $X_1 = \text{const}$, фиксирована и отсутствует поток $J_2 = 0$.

Производство энтропии системы имеет вид

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2 = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 = L_{21}, \quad (1.86)$$

$$L_{12} = L_{21}.$$

Проверим, будет ли производство энтропии системы иметь экстремум. Возьмем производную от производства энтропии:

$$\partial \sigma / \partial X_2 = 2L_{12} X_1 + 2L_{22} X_2 = 2J_2 = 0. \quad (1.87)$$

Таким образом, выполнено необходимое условие минимума производства энтропии, и в стационарном состоянии производство энтропии системы экстремально.

Рассмотрим устойчивость стационарного состояния, которому соответствует минимум производства энтропии по методу Ляпунова.

Русский математик А. М. Ляпунов разработал два метода исследования устойчивости процесса. Остановимся на втором методе. Рассмотрим некоторое стационарное состояние системы, обозначенное чертой,

$$\bar{X}(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N).$$

Если найдется такая функция $V(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N)$, которая является знакоопределенной в окрестности стационарного состояния и в стационарном состоянии равна нулю, а ее производная dV/dt в окрестности этого состояния имеет знак противоположный знаку самой функции V , то исследуемое состояние является устойчивым.

Теперь вернемся к теореме Пригожина. Если производство энтропии системы минимально, то $d\sigma/dt \leq 0$. Введем функцию $\Psi(X)$:

$$\Psi(X) = \sigma(X) - \sigma(\bar{X}), \quad (1.88)$$

где \bar{X} — стационарное состояние; $\sigma(\bar{X})$ — производство энтропии в стационарном состоянии.

Покажем, что $\Psi(X)$ является функцией Ляпунова. В стационарном состоянии

$$\Psi(\bar{X}) = 0.$$

В окрестности стационарного состояния

$$\Psi(X) = \sigma(X) - \sigma(\bar{X}) > 0, \quad (1.89)$$

так как $\sigma(\bar{X}) = \min \sigma(X)$.

Возьмем производную от функции Ляпунова (1.88):

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{d\sigma}{dt} - \frac{d\sigma(\bar{X})}{dt} \leq 0, \quad (1.90)$$

так как $d\sigma(\bar{X})/dt=0$. Следовательно, состояние системы $\bar{X}(\bar{X}_1, \bar{X}_2)$ устойчиво. ■

Вышесказанное справедливо только для линейных систем, т. е. вблизи равновесия. Условие $d\sigma/dt < 0$ указывает, в каком направлении развивается физико-химическая система в процессе эволюции вблизи равновесия. Таким образом, мы получили *критерий эволюции для линейных систем*: внутренние неравновесные процессы всегда идут (развиваются) в направлении, уменьшающем производство энтропии.

1.7.1. Принцип минимума производства энтропии для определения устойчивого гидродинамического режима в кристаллизаторе со взвешенным слоем

Рассмотрим пример использования принципа минимума производства энтропии для нахождения ряда параметров и зависимостей в стационарном режиме.

С помощью принципа минимума производства энтропии можно определить порозность слоя в кристаллизаторе со взвешенным слоем. Стационарный, устойчивый гидродинамический режим наблюдается в определенном интервале угла раскрытия конуса аппарата. На практике при малом угле раскрытия конуса часто наблюдается унос частиц (кристаллов) в циркуляционную зону, вызывающий кристаллизацию во внешней теплообменной зоне, а при большом угле раскрытия конуса частицы, не успевая вырасти, уже удаляются из зоны кристаллообразования.

Математическая модель процесса кристаллизации в стационарном режиме в аппарате со взвешенным слоем имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} d/dx(\rho_1 v_1 F_s) &= -J_{12} F_s; \quad d/dx(\rho_2 v_2 F_s) = J_{12} F_s; \\ \rho_1 v_1 (dv_1/dx) &= -\alpha_1 (dP/dx) - \rho_1 g - \rho_2 f_{12} - f_{\text{ст}}; \\ \rho_2 v_2 (dv_2/dx) &= -\alpha_2 (dP/dx) - \rho_2 g + \rho_2 f_{12}; \\ (\rho_1 v_1 C_{1T} + \rho_2 v_2 C_{2T}) \frac{dT}{dx} &= \Delta h J_{12}; \\ v_2 \frac{dm}{dx} &= -j_{12}; \quad J_{12} = j_{12}(\alpha_2/r); \end{aligned} \quad (1.91)$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 1; \quad \rho_1 = \rho_1^0 \alpha_1; \quad \rho_2 = \rho_2^0 \alpha_2; \quad \rho_2^0 = \text{const};$$

$$c_s = aT + b;$$

$$j_{12} = \beta(c - c_s)F_s; \quad \beta = \text{Nu} \frac{D}{a}; \quad \text{Nu} = 2 + 0,7\text{Re}^{0,5}\text{Pr}^{0,33};$$

с граничными условиями:

при $x = 0$

$$\alpha_1 = \alpha_{10}, \quad c = c_0, \quad T = T_0, \quad v_1 = v_{10}, \quad m = m_0;$$

при $x = H$

$$v_2 = 0,$$

где ρ_i , ρ_i^0 — средняя и истинная плотности i -й фазы; v_i — скорость движения i -й фазы; F_s — площадь сечения аппарата; g — ускорение свободного падения; f_{12} — сила взаимодействия между несущей фазой и частицей; $f_{\text{ст}}$ — сила трения между несущей фазой и стенками аппарата; P — давление; T — температура раствора; Δh — теплота кристаллизации; C_{iT} — теплоемкость i -й фазы; j_{12} , J_{12} — интенсивности фазового перехода одной частицы и совокупности частиц в сечении; r — объем частицы; c — концентрация раствора; c_s — равновесная концентрация раствора; α_i — объемная концентрация i -й фазы; D — коэффициент диффузии; d — диаметр частицы; m — масса частицы; H — высота слоя.

Запишем полное производство энтропии P_σ для процесса кристаллизации в аппарате со взвешенным слоем:

$$P_\sigma = \int_V \sum_i J_i X_i dV = \int_V \sigma dV, \quad (1.92)$$

где J , X — термодинамические поток и движущая сила соответственно; V — объем рабочей части аппарата.

В стационарном состоянии производство энтропии P_σ имеет минимум. Следовательно, из всех значений порозности $\{\alpha_1(x)\}$ (x — координата по высоте аппарата) определим то, которое приводит к экстремуму функционала P_σ .

Экстремум функционала P_σ обеспечивает решение уравнения Эйлера:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \sum_i J_i X_i = 0, \quad (1.93)$$

причем

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \sum_i J_i X_i = \frac{\partial}{\partial \alpha_1} [\rho_2 f_{12} (v_1 - v_2)], \quad (1.94)$$

где $\rho_2 f_{12}$ — термодинамический поток силы взаимодействия несущей и дисперсной фаз; $(v_1 - v_2)$ — термодинамическая движущая сила взаимодействия.

Остальные потоки и движущие силы явно от α_1 не зависят. Соотношения для f_{12} имеют следующий вид:

$$\rho_2 f_{12} = \alpha_1 \alpha_2 (\rho_2^0 - \rho_1^0) g; \quad (1.95)$$

$$f_{12} = \frac{3}{4} \frac{\rho_1^0}{\rho_2^0 C_d} (v_1 - v_2)^2,$$

где α_2 — объемное содержание дисперсной фазы; C_d — коэффициент сопротивления.

Для ламинарного режима обтекания частицы

$$C_d = 24 / \text{Re},$$

$$\text{Re} = \rho_1^0 v_1 d / \mu_*, \quad (1.96)$$

$$\mu_* = \mu_1 (1 + 5\alpha_2 / 2),$$

где d — диаметр частицы; μ_* — эффективная вязкость; μ_1 — вязкость несущей фазы.

С учетом соотношений (1.95) и (1.96) термодинамическую движущую силу взаимодействия представим в виде

$$v_1 - v_2 = \frac{g(\rho_2^0 - \rho_1^0) d^2 \alpha_1}{[18\mu_1 (1 + 2,5\alpha_2)]}. \quad (1.97)$$

Тогда, учитывая выражения (1.95) и (1.97), запишем составляющую производства энтропии, связанную со взаимодействием несущей фазы и частиц дисперсной фазы:

$$\rho_2 f_{12} (v_1 - v_2) = \frac{\alpha_1^2 (1 - \alpha_1) K}{1 + 2,5(1 - \alpha_1)}, \quad (1.98)$$

где

$$K = \frac{(\rho_2^0 - \rho_1^0) g^2 d^2}{18\mu_1}.$$

Для определения порозности в стационарном ламинарном случае минимизируем функционал P_σ :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_1} \rho_2 f_{12} (v_1 - v_2) = \frac{\partial}{\partial \alpha_1} \left[\frac{\alpha_1^2 (1 - \alpha_1) K}{1 + 2,5(1 - \alpha_1)} \right] = 0. \quad (1.99)$$

Из соотношения (1.99) следует

$$\frac{\alpha_1 (5\alpha_1^2 - 13\alpha_1 + 7) K}{[1 + 2,5(1 - \alpha_1)]^2} = 0. \quad (1.100)$$

В результате анализа уравнения (1.100) приходим к следующему выводу:

$$1 + 2,5(1 - \alpha_1) \neq 0,$$

следовательно, $\alpha_1 \neq 7/5$;

$$\alpha_1(5\alpha_1^2 - 13\alpha_1 + 7)K = 0; \varphi = 5\alpha_1^2 - 13\alpha_1 + 7. \quad (1.101)$$

Уравнение (1.101) имеет три корня:

$$\alpha_1^{(1)} = 0, \quad \alpha_1^{(2)} = 0,76, \quad \alpha_1^{(3)} = 1,84. \quad (1.102)$$

Первый и третий корни не имеют физического смысла, так как порозность в аппарате лежит в интервале $0 < \alpha_1 < 1$. Тогда для осуществления ламинарного стационарного режима в кристаллизаторе значения порозности должны составлять

$$\alpha_{1\text{лам}} = 0,76, \quad \alpha_{2\text{лам}} = 0,24. \quad (1.103)$$

Аналогично можно определить порозность в турбулентном стационарном режиме ($13 < \text{Re} \leq 800$). Коэффициент сопротивления в рассматриваемом случае выражается как

$$C_d = 12,5 / \text{Re}^{0,5}, \quad (1.104)$$

а соотношение $\rho_2 f_{12}(v_1 - v_2)$ преобразуется к виду

$$\rho_2 f_{12}(v_1 - v_2) = \frac{\alpha_1^{5/3} \alpha_2 k'}{(1 + 2,5\alpha_2)^{1/3}}, \quad (1.105)$$

где

$$k' = \left(\frac{4}{312,3(\rho_1^0)^{0,5} \mu_1^{0,5}} \right)^{2/3} [g(\rho_2^0 - \rho_1^0)]^{5/3}. \quad (1.106)$$

Для определения порозности в стационарном турбулентном режиме также минимизируем функционал P_σ и получим уравнение

$$\frac{\alpha_1^{2/3}(17,5\alpha_1^2 - 38\alpha_1 + 17,5)}{3[1 + 2,5(1 - \alpha_1)]^{4/3}} = 0; \varphi = 17,5\alpha_1^2 - 38\alpha_1 + 17,5. \quad (1.107)$$

Из анализа уравнения (1.107) следует

$$\alpha_1 \neq 7/5, \quad \alpha_1^{(1)} = 0, \quad \alpha_1^{(2)} = 0,66, \quad \alpha_1^{(3)} = 1,5. \quad (1.108)$$

Первый и третий корни не имеют физического смысла. Следовательно, для осуществления турбулентного стационарного режима в кристаллизаторе со взвешенным слоем значения порозности должны быть

$$\alpha_{1\text{турб}} = 0,66, \quad \alpha_{2\text{турб}} = 0,34. \quad (1.109)$$

Таким образом, в стационарном режиме по высоте слоя порозность остается неизменной. Из экспериментальных работ [22] известно, что в рабочей части аппарата (где происходит процесс кристаллизации) порозность по высоте остается практически неизменной и лежит в пределах $0,7 \leq \alpha_1 \leq 0,75$, что хорошо согласуется с результатами (1.103).

Для устойчивости стационарного состояния требуется выполнение неравенства

$$d\sigma / dt \leq 0,$$

т. е.

$$(\partial\sigma / \partial\alpha_1)(\partial\alpha_1 / \partial x)v_2 \leq 0. \quad (1.110)$$

За положительное направление скорости принято направление вверх по оси аппарата. В таком случае скорости падения частиц v_2 имеют отрицательный знак $v_2 \leq 0$. Тогда для выполнения неравенства (1.110) требуется выполнение условия

$$\partial\sigma / \partial\alpha_1 \geq 0, \quad \partial\alpha_1 / \partial x \geq 0 \quad (1.111)$$

либо

$$\partial\sigma / \partial\alpha_1 \leq 0, \quad \partial\alpha_1 / \partial x \leq 0. \quad (1.112)$$

Так как всегда порозность слоя в кристаллизаторе $\alpha_1 \leq 1$, в выражениях (1.100), (1.107), характеризующих $\partial\sigma / \partial\alpha_1$ для ламинарного и турбулентного режимов, знаменатель всегда имеет знак больше нуля. Знак в выражении $\partial\sigma / \partial\alpha_1$ полностью определяется знаком числителей в формулах (1.100) и (1.107). На рис. 1.8 представлены кривые, характеризующие числитель ϕ в выражениях (1.100) и (1.107), ответственный за знак производной $\partial\sigma / \partial\alpha_1$.

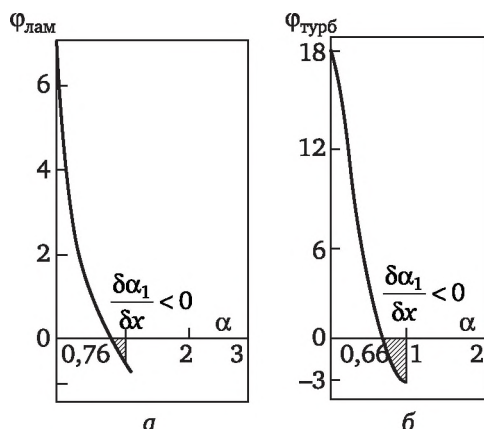


Рис. 1.8. Область устойчивости ламинарного (а) и турбулентного (б) режимов в кристаллизаторе

Из рис. 1.8 следует, что ламинарный режим (рис. 1.8, а) устойчив при выполнении условий

$$0,76 \leq \alpha_1 \leq 1, \quad \partial \alpha_1 / \partial x \leq 0, \quad (1.113)$$

а турбулентный (рис. 1.8, б) — при выполнении условий

$$0,66 \leq \alpha_1 \leq 1, \quad \partial \alpha_1 / \partial x \leq 0. \quad (1.114)$$

В кристаллизаторах наряду с влиянием скорости подачи циркулирующего раствора на гидродинамическую обстановку в аппарате влияет также угол раскрытия конуса ψ . Поэтому с помощью системы уравнений (1.91) на примере кристаллизации K_2SO_4 при различных значениях конструктивных параметров (диаметра аппарата, угла раскрытия конуса) для заданных производительностей и размеров продукционных кристаллов были определены режимные параметры кристаллизации, в том числе и значение порозности. На рис. 1.9 приведены расчетные значения порозности при различных производительности G , диаметрах аппаратов D , размерах продукционных кристаллов d_0 .

Из рис. 1.9, а, б и соотношений (1.114) следует, что при начальной порозности $\alpha_1 = 0,7$ устойчивый режим наблюдается при значениях угла раскрытия конуса $\psi \approx 5 \div 6^\circ$ независимо от размера аппарата. Из рис. 1.9, в, г и соотношений (1.113) следует, что режим устойчив при угле $\psi \approx 10 \div 13^\circ$ и тоже независим от размера аппарата. Причем режим при порозности $\alpha_1 = 0,7$ турбулентный, при $\alpha_1 = 0,75$ ближе к ламинарному. Следовательно, при проектировании кристаллизаторов со взвешенным слоем угол раскрытия конуса не должен быть меньше 5° и больше 13° . В противном случае можно не получить устойчивого стационарного режима независимо от скорости подачи циркулирующего раствора, поскольку малейшее отклонение в скорости питания может легко вывести систему из стационарного состояния.

1.7.2. Принцип минимума производства энтропии для расчета предельного пересыщения при кристаллизации

Процесс гомогенной кристаллизации (конденсации), впервые рассмотренный Д. Гиббсом, сегодня привлекает все большее внимание специалистов, работающих в различных областях науки и техники. За последние годы появились новые экспериментальные методы изучения гомогенной кристаллизации, но практика требует создания теоретических методов расчета, позволяющих предсказывать ход процесса образования зародышей, в частности, определять предельное пересыщение, поверхностную энергию (поверхностное натяжение для конденсации) зародышей, размер критического зародыша.

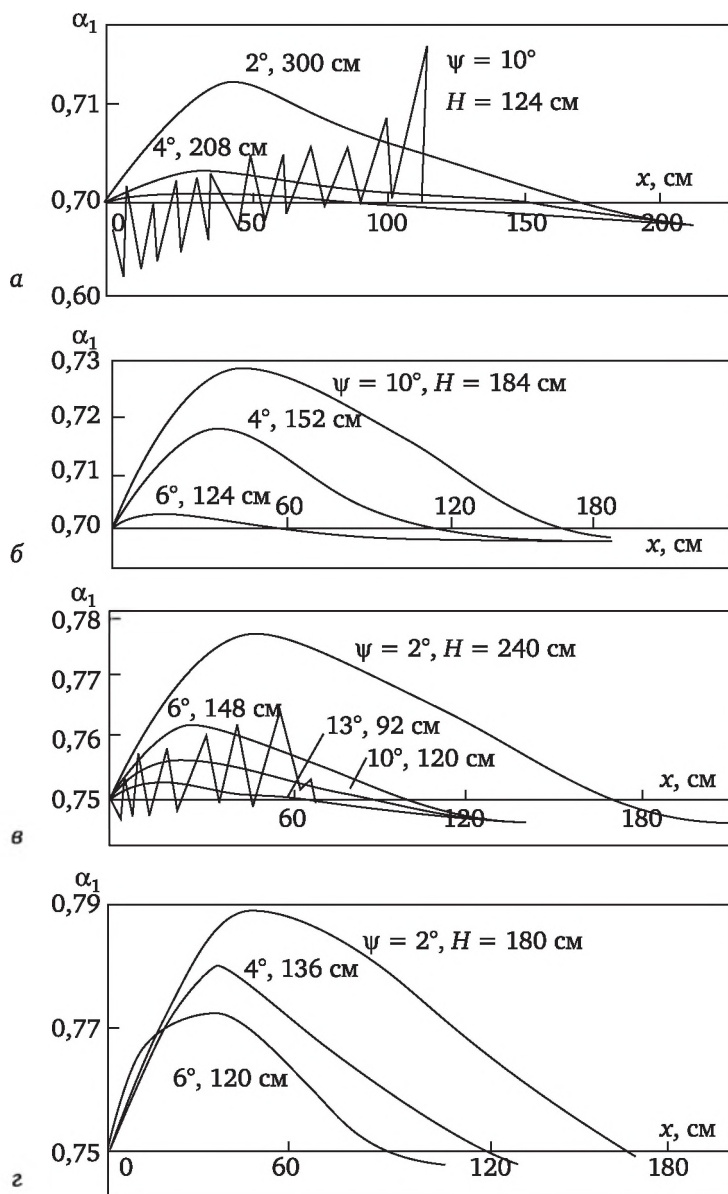


Рис. 1.9. Изменение порозности слоя кристаллов K_2SO_4 по высоте аппарата при различных углах раскрытия конуса ψ :
 а — при $G = 76$ г/с, $D = 66$ см, $d_0 = 0,3$ см; б — при $G = 100$ г/с, $D = 101$ см, $d_0 = 0,2$ см; в — при $G = 120$ г/с, $D = 100$ см, $d_0 = 0,2$ см; г — при $G = 149$ г/с, $D = 127$ см, $d_0 = 0,2$ см; G — производительность; D — диаметр аппарата; d_0 — размер производционных кристаллов; H — высота слоя

Под предельным пересыщением понимается значение пересыщения, ниже которого самопроизвольное зарождение кристаллов ис-

ключается. Под *критическим зародышем* понимается включение новой фазы, находящееся в химическом равновесии со средой при существующем предельном пересыщении.

Здесь приведем пример использования принципа минимума производства энтропии для поиска новых закономерностей. На основании принципа минимума производства энтропии определим предельное пересыщение, при котором происходит спонтанное образование зародышей; для ряда неорганических солей рассчитаем поверхностные энергии и критические размеры зародышей.

Для определения размера зародыша, соответствующего предельному пересыщению, воспользуемся следующей формулой [23]:

$$r = \frac{M \Sigma}{\rho R T X_*}, \quad (1.115)$$

где r — радиус зародыша; M — молекулярная масса; Σ — поверхностная энергия зародыша (для случая конденсации — поверхностное натяжение); ρ — плотность зародыша; R — универсальная газовая постоянная; T — температура;

$$X_* = \ln s_*,$$

где s — предельное пересыщение;

$$s = c / c_s,$$

где c — концентрация раствора; c_s — равновесная концентрация раствора (звездочкой отмечены величины, относящиеся к предельному состоянию).

Если величину предельного пересыщения s_* можно определить из эксперимента [24, 25], то экспериментальное определение Σ для включений размером $r = 10^{-8} \div 10^{-7}$ см практически невозможно. Количественное выражение для зависимости $\Sigma = \Sigma(r)$ (для капель при гомогенной конденсации) впервые было получено R. Tolman [26] в виде

$$\Sigma / \Sigma_0 = (1 + 2\delta / r)^{-1}, \quad (1.116)$$

где Σ_0 — натяжение плоской поверхности; δ — величина порядка межатомного расстояния.

I. Plesner [27] рассчитал, что поверхностное натяжение в зародышах, имеющих размер, в 3—25 раз превышающий размер молекулы, составляет $\Sigma_0/3$.

В работах [28, 29] получено следующее соотношение:

$$\Sigma = \Sigma_0 [1 - 2 / (kr) + 2 / (k^2 r^2)], \quad (1.117)$$

где $1/k \approx 0,2 \div 0,5 \cdot 10^{-7}$ см.

Из-за возрастания третьего члена (с уменьшением радиуса r) функция $\Sigma(r)$ имеет минимум и при очень малых r возрастает при уменьшении размера. Этот результат расходится как с результатами предыдущих работ [26, 27], так и с результатами работ [23, 30—33], предсказывающими монотонно убывающую зависимость Σ от r . Из всего этого следует, что определение величины Σ для включений малых размеров является проблемой.

В данном разделе на основе вариационного принципа получим формулу для определения предельного пересыщения, в которую входит размер зародыша. Определив из эксперимента [24, 25] значение предельного пересыщения, по полученной формуле с учетом соотношения (1.115) рассчитаем Σ и критический размер зародыша.

Рассмотрим среду, в которой происходит образование зародышей. Пусть J — скорость образования зародышей. Запишем соотношение для J в стационарных условиях [34—36]:

$$J = \frac{k}{T^2} \Sigma^{1/2} \exp \left[-\frac{17,6}{\ln^2 s_*} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \left(\frac{\Sigma}{T} \right)^3 \right], \quad (1.118)$$

где k — параметр, не зависящий от температуры.

Запишем часть производства энтропии (связанную только с фазовым переходом) для системы, в которой происходит только образование зародышей:

$$\sigma = JX, \quad (1.119)$$

где X — движущая сила образования зародышей;

$$X = \ln (c / c_s). \quad (1.120)$$

Если в аппарате происходит стационарный процесс зародышеобразования, то в этом случае имеет смысл уравнение Эйлера (необходимое условие минимума)

$$\partial \sigma / \partial O = 0. \quad (1.121)$$

Поскольку в нашем случае рассматривается кристаллизатор (кристаллизационная ячейка) идеального смешения, в котором отсутствуют градиенты температуры ($\partial T / \partial x$, $\partial T / \partial y$, $\partial T / \partial z$), уравнение Эйлера записывается равенством (1.121).

Из уравнения (1.121), используя зависимости (1.119), (1.120), можно получить условие для осуществления спонтанной гомогенной кристаллизации, а именно величину предельного пересыщения, при которой начинается процесс зародышеобразования. Однако прежде определим функциональный вид зависимостей $\partial \Sigma / \partial T$ и $\Sigma(T)$.

Получено равенство [23]

$$a \partial \Sigma / \partial T = s_1 - s_2, \quad (1.122)$$

где a — мольная поверхность; s_1, s_2 — энтропии гомогенной и дисперсной фаз соответственно.

Полагая

$$s_2 \approx s_1 + Q / T$$

(Q — теплота фазового перехода), получим

$$a \partial \Sigma / \partial T \approx -Q / T. \quad (1.123)$$

Подставив зависимость

$$d \ln c_s / dT = Q / (kT^2) = b$$

(k — константа Больцмана) [11] в соотношение (1.123), получим

$$\partial \Sigma / \partial T = -2AbRT, \quad (1.124)$$

где

$$A \approx l / (2aN_A),$$

где N_A — число Авогадро.

Если бы соотношение (1.123) было точным, то параметр A для каждого конкретного вещества определялся бы исходя из знания размера молекулы этого вещества, однако в силу неточности выражения (1.123) для каждого конкретного вещества параметр A определяется иначе (см. ниже).

Проинтегрировав соотношение (1.124) от T до T_0 (T_0 — критическая температура, при которой зародышеобразование не происходит), с учетом $\Sigma_{(r=0)} = 0$ получим

$$\Sigma = AbRz, \quad (1.125)$$

где

$$z = (X / b)^2 + 2(X / b)T. \quad (1.126)$$

Вернемся к определению предельного пересыщения. Про дифференцируем σ по температуре T :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dT} = \frac{K}{T^2} \Sigma^{1/2} \exp \left(\frac{d\Sigma^3}{X^2 T^3} \right) & \left[-\frac{2X}{T} + \frac{(\partial \Sigma / \partial T)X}{2\Sigma} + \frac{3d\Sigma^2 (\partial \Sigma / \partial T)}{XT^3} - \right. \\ & \left. - \frac{2d\Sigma^3 (dX/dT)}{X^2 T^3} - \frac{2d\Sigma^3}{XT^4} + \frac{dX}{dT} \right]. \end{aligned} \quad (1.127)$$

С учетом (1.120), (1.124)—(1.126) уравнение Эйлера (1.121) преобразуется к виду

$$J \left(-\frac{2X}{T} - \frac{6dA^3b^3R^3z^2}{XT^2} - \frac{TX}{z} - b + \frac{2dA^3b^4R^3z^3}{X^2T^3} - \frac{3dA^3b^3R^3z^3}{XT^4} \right) = 0, \quad (1.128)$$

где $d = 17,6 (M/\rho)^2$.

Так как первый сомножитель в (1.128) не может быть равен нулю (так как J — скорость зародышеобразования, величина положительная, т. е. $J > 0$), то для выполнения равенства (1.128) требуется выполнение условия

$$-\frac{2X}{T} - \frac{6dA^3b^3R^3z^2}{XT^2} - \frac{TX}{z} - b + \frac{2dA^3b^4R^3z^3}{X^2T^3} - \frac{3dA^3b^3R^3z^3}{XT^4} = 0. \quad (1.129)$$

Отсюда легко определить параметр A :

$$A = \frac{T}{bRz_*} \left\{ \frac{X_*^2 [3T^2 + 5(X_*/b)T + 2(X_*/b)^2]}{d[2T^2 + 4(X_*/b)T + 3(X_*/b)^2]} \right\}^{1/3}, \quad (1.130)$$

где звездочка означает предельное состояние.

После небольших преобразований, с учетом выражений (1.125) и (1.128) получим соотношение, связывающее значение поверхностной энергии зародыша Σ с предельным пересыщением X_* :

$$\Sigma = \frac{TX_*^2}{17,6(M/\rho)^2} \frac{3T^2 + 5(X_*/b)T + 2(X_*/b)^2}{2T^2 + 4(X_*/b)T + 3(X_*/b)^2}. \quad (1.131)$$

Из формулы (1.131), зная значение поверхностной энергии зародыша, можно определить предельное пересыщение $X_* = \ln s_* = \ln (c/c_*)$ путем решения уравнения четвертой степени относительно X_* (например, численным методом с помощью ЭВМ). Однако для двух случаев ($X_*/b \ll 1$ и $X_*/b \gg 1$) из формулы (1.131) можно получить в явном виде выражение для предельного пересыщения:

$$X_* = \sqrt{\frac{17,6}{m}} \left(\frac{M}{\rho} \right) \left(\frac{\Sigma}{T} \right)^{3/2}, \quad (1.132)$$

где

$$m = \begin{cases} 3/2 & \text{для } X_*/b \ll 1; \\ 2/3 & \text{для } X_*/b \gg 1; \end{cases} \quad X = \ln \frac{c}{c_s}; \quad b = \frac{d}{dT} \ln c_s.$$

Используя экспериментальные данные о значениях предельных пересыщений [25], по формулам (1.131) и (1.115) определим поверхностную энергию и размеры (радиусы) зародышей для ряда неорга-

нических солей при температуре 25°C. Результаты расчета представлены в табл. 1.16, из которой следует, что значения поверхностной энергии зародышей кристаллических веществ составляют порядка 1 эрг/см². Для зародышей KCl и других галогенидов были найдены [37] значения межфазного натяжения, равные 2—3 эрг/см², что согласуется с полученными нами результатами (см. табл. 1.16).

Это согласуется с выводами Я. Френкеля о том, что «поверхностное натяжение на границе между жидкостью и соответствующим кристаллом должно быть много меньше, чем на свободной поверхности жидкости» [35]. Френкель также получил значение поверхностного натяжения между зародышем и раствором (поверхностной энергии) порядка 1 эрг/см².

Размеры (радиусы) критических зародышей, как следует из табл. 1.16, составляют $5,5 \cdot 10^{-8} \div 1,2 \cdot 10^{-7}$ см. В табл. 1.16 приведены вещества KCl, KBr, KI, имеющие структуру ионного кристалла NaCl. Если для каждой из солей KCl, KBr, KI построить куб, размеры которого равны диаметру критического зародыша, то, зная размер кристаллической решетки [38], можно рассчитать число «молекул» (правильнее — формульных единиц), содержащихся в зародышах. Так, в критических зародышах солей KCl, KBr, KI содержится соответственно 63, 108, 170 «молекул».

Таблица 1.16

Результаты расчета поверхностной энергии Σ и критического радиуса r зародыша для неорганических солей при $T = 298\text{ K}$

Соль	M , г/моль	ρ , г/см ³	X_*	B	Σ , эрг/см ²	$r \cdot 10^{-8}$, см
KI	166	3,12	0,029	0,005	0,82	12
KBr	119	2,75	0,054	0,0085	1,51	10
NaNO ₃	85	2,257	0,062	0,0092	1,83	9
KCl	74	1,99	0,09	0,00829	2,41	8
NH ₄ NO ₃	80	1,725	0,095	0,021	2,11	8
KNO ₃	101	2,11	0,31	0,0375	4,5	6
K ₃ Fe(CN) ₆	329	1,898	0,12	0,023	1,03	12
K ₂ SO ₄	174	2,67	0,52	0,0156	3,72	6
Ba(NO ₃) ₂	261	3,244	0,34	0,0258	3,35	6,5
KClO ₃	122	2,32	0,343	0,0242	4,48	5,6
HgCl ₂	271,5	5,44	0,36	0,0253	4,8	5,5

Примечание. Здесь M — молекулярная масса.

По расчету ряда авторов [35, 39—42], в случае капелек жидкости (при конденсации) зародыш состоит из 2—6 молекул. Существует мнение [35, 43], что в случае кристаллизации из раствора зародыш должен состоять из большего числа молекул. Так, Френкель [35] получил число «молекул» порядка 100. Полученные нами числа «мо-

лекул» для зародышей ионных кристаллов KCl, KBr, KI совпадают с результатами Френкеля.

Обычно полагают [23], что предельное пересыщение отвечает минимально возможным размерам новой фазы. Исходя из этого минимального (в общем-то неизвестного) размера, рассчитывают величину предельного пересыщения по уравнению (1.115), полагая при этом, что поверхностная энергия (натяжение) зародыша совпадает с поверхностной энергией кристалла достаточно большого размера. Так поступают потому, что не хватает дополнительной информации об истинных размерах зародыша и величине его поверхностной энергии.

Рассмотренный вариационный принцип минимума производства энтропии позволил получить дополнительные соотношения (1.131) и (1.132), куда входят предельное пересыщение X_* и поверхностная энергия Σ . Так как на практике нетрудно экспериментально получить предельное пересыщение X_* , то из формул (1.115) и (1.131) легко получить значение Σ для зародыша, а следовательно, и размер зародыша r , соответствующий этому предельному пересыщению.

Так как порядок поверхностной энергии для кристаллов с размерами, много большими размеров критического зародыша, составляет 10^2 эрг/см², то полученные результаты свидетельствуют о том, что с уменьшением размера кристалла значение Σ убывает для каждой из рассмотренных неорганических солей.

1.8. Принцип минимума приведенных термодинамических потоков

Рассмотрим иной вариационный принцип, являющийся эквивалентным вариационному принципу минимума производства энтропии.

Теорема 1.2. *Вариационный принцип минимума производства энтропии равносильен принципу минимума приведенных термодинамических потоков.*

Доказательство. Запишем производство энтропии в виде

$$\sigma = J' R J, \quad (1.133)$$

где R — симметричная матрица феноменологических коэффициентов;

$$R = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & \dots & R_{1n} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & \dots & R_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ R_{n1} & R_{n2} & R_{n3} & \dots & R_{nn} \end{pmatrix}, \quad R_{ij} = R_{ji}; \quad (1.134)$$

J — термодинамический поток;

$$J = (J_1, J_2, \dots, J_n);$$

$X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ — термодинамические движущие силы; причем имеет место равенство

$$X = RJ.$$

Ранее было принято

$$J = LX, \quad (1.135)$$

где L — симметричная матрица.

Соотношение (1.135) можно привести к виду

$$X = RJ, \quad (1.136)$$

где $R = L^{-1}$ — матрица симметричная по свойству симметричных матриц.

Совершим такое преобразование над векторами J и X , что

$$J = \tilde{J}T', \quad X = RT\tilde{J}, \quad (1.137)$$

где знак «штрих» (') означает транспонирование. Причем по-прежнему сохраняется связь между силами и потоками:

$$\tilde{X} = \tilde{R}\tilde{J}, \quad (1.138)$$

где $\tilde{R} = T'RT$.

Тогда производство энтропии можно записать в виде

$$\sigma = J'RJ = \tilde{J}'\tilde{R}\tilde{J}. \quad (1.139)$$

Теперь остановимся на выборе матрицы T . Потребуем, чтобы матрица T была такой, чтобы матрица \tilde{R} была диагональной. Известно следующее свойство симметричных матриц [44—45]: для каждой действительной симметричной матрицы R существует действительная ортогональная матрица T , приводящая матрицу R к диагональному виду. Причем имеет место следующее равенство:

$$\sigma = J'RJ = \tilde{J}'\tilde{R}\tilde{J} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \tilde{J}_i^2; \quad \tilde{R} = T'RT, \quad (1.140)$$

где $\{\lambda_i\}$ — множество действительных чисел, составляющих спектр собственных значений матрицы R .

Для доказательства теоремы необходимо показать, что все собственные значения матрицы R неотрицательны. Так как имеем

$$\sigma \geq 0, \quad (1.141)$$

а действительная симметричная квадратичная форма σ является положительно определенной или неотрицательной в том и только

в том случае, если собственные значения λ_i матрицы R положительны, то все собственные значения матрицы R неотрицательны [44—45].

Следовательно, если производство энтропии минимально, то и минимальны приведенные термодинамические потоки. ■

1.8.1. Определение средней толщины пленки в дисперсно-кольцевых режимах течения

Рассмотрим определение толщины пленки в дисперсно-кольцевых режимах течения с помощью принципа минимума приведенных потоков.

Изучение течения в тонких слоях в аппаратах пленочного типа необходимо для проектирования целого ряда промышленных установок, таких как испарители, бойлеры, ректификационные и адсорбционные колонны, химические реакторы, котельные установки и ядерные реакторы с водяным охлаждением. Однако, несмотря на очень большое количество работ, посвященных этому вопросу, до сих пор в распоряжении конструкторов нет надежного метода расчета для большей части этого оборудования. Это обусловлено сложностью течения двухфазных систем, где поверхность раздела между фазами может иметь очень сложную, трудно предсказуемую форму, одной из характеристик которой является толщина текущей пленки. Как расчетное, так и экспериментальное определение этой величины представляет известные трудности.

Экспериментальное определение толщины пленки затруднительно вследствие волнообразования и брызгоуноса. Известно большое число методов измерения толщины пленки жидкости, которое можно разделить на три группы [35]:

1) методы измерения средней толщины пленки (методы отсечки, взвешивания, электропроводности);

2) локальные методы, позволяющие измерить толщину пленки на небольшом участке (методы фотографирования, электропроводности, радиоактивного излучения и поглощения, емкостный метод);

3) точечные методы, дающие мгновенное значение толщины пленки (методы контактной иглы, светопоглощения, флуоресценции и др.).

Каждый из перечисленных методов связан с определенными трудностями при его реализации [46]. По этой же причине расчет толщины пленок, определяемых из выражений, куда входят экспериментальные данные, [47—49] не дает надежных данных результатов. Однако для свободного ламинарного стекания по вертикальной стенке можно получить аналитическое соотношение для определения толщины пленки.

Расчет толщины пленки при свободном ламинарном стекании пленки по вертикальной стенке. Рассмотрим ламинарный режим стекания пленки жидкости по вертикальной стенке. Ось z направим по потоку, ось x — перпендикулярно течению пленки. При вертикальном стекании пленки проекции вектора скорости v_x, v_y будем считать равными нулю. Так как режим ламинарный, то производной $\partial v_z / \partial z$ тоже пренебрегаем. Тогда уравнение движения стекающей пленки приводится к виду

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \rho g. \quad (1.142)$$

Производство энтропии для стекающей пленки, движение которой определяется соотношением (1.142), записывается в виде

$$\sigma = \frac{\mu}{T^2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{T} \sum_k \rho_k (v_{zk} - v_z) \{ \text{grad } \mu_k - g \}, \quad (1.143)$$

где v_{zk}, μ_k — скорость переноса и химический потенциал k -го компонента в пленке жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Запишем полное производство энтропии для стекающей пленки:

$$P = \int_0^\delta \left[\frac{\mu}{T^2} \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{T} \sum_k \rho_k (v_{zk} - v_z) \{ \text{grad } \mu_k - g \} \right] dx, \quad (1.144)$$

где δ — толщина пленки жидкости.

Рассмотрим стационарный режим, при котором производство энтропии имеет минимум. То есть определяем такую проекцию скорости v_z на отрезке $[0, \delta]$, которая дает минимум функционалу P . Таким образом, имеет смысл уравнение Эйлера — Лагранжа

$$\frac{\partial \sigma}{\partial v_z} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v'_z} \right) = 0. \quad (1.145)$$

Используя известное соотношение

$$\sum_k \rho_k (\text{grad } \mu_k) = \text{grad } P$$

и дифференцируя (1.143) по v и $\partial v_z / \partial x$, уравнение Эйлера (1.145) приведем к виду

$$-\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \rho g = 0. \quad (1.146)$$

Из сравнения уравнения Эйлера (1.146) с уравнением движения стекающей пленки следует

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = 0. \quad (1.147)$$

Таким образом, в очередной раз убедились, что условию минимума функционала P соответствует условие стационарности (1.147). Однако если граничное условие на самой стенке мы знаем (условие прилипания), $v_z(x = \delta) = 0$, то условие на свободной поверхности $x = 0$ неизвестно. Определим его также с помощью вариационного принципа. Если одна из границ не определена, то минимуму функционала P отвечает на этой границе условие

$$\sigma(x=0)=0; \quad \sigma_{v'}(x=0)=0. \quad (1.148)$$

Очевидно, что условие (1.148) удовлетворяется при выполнении соотношений

$$\left. \frac{\partial v_z}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad v_{zk} = v_z|_{x=0}. \quad (1.149)$$

W. Nusselt [50], пренебрегая $\partial P / \partial z$, получил решение уравнения (1.146) с граничным условием (1.149). С учетом допущений проинтегрировав уравнение (1.146) от 0 до x , получим

$$\mu \frac{\partial v_z}{\partial x} = -\rho g x. \quad (1.150)$$

После интегрирования уравнения (1.150) в пределах $[x, \delta]$ определим скорость стекающей пленки:

$$v_z(x) = \frac{\rho g \delta^2}{2\mu} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right]. \quad (1.151)$$

Определим среднюю скорость потока:

$$v_{z \text{ ср}} = \frac{1}{\delta} \int_0^\delta v_z(x) dx. \quad (1.152)$$

Тогда массовая скорость потока в направлении z на единицу ширины смоченной стенки в направлении y может быть выражена как

$$\Gamma = \rho v_{\text{ср}} \delta = \rho \int_0^\delta v(x) dx, \quad (1.153)$$

где Γ обычно определяется из массового расхода жидкости.

Подставив в выражение (1.153) зависимость для скорости стекающей пленки (1.151), получим

$$\Gamma = \frac{\rho^2 g \delta^2}{2\mu}. \quad (1.154)$$

Из соотношения (1.154) легко определить толщину пленки жидкости в стационарном ламинарном режиме:

$$\delta = \sqrt[3]{3\mu\Gamma / (\rho^2 g)}. \quad (1.155)$$

Следовательно, для случая свободного стекания пленки получена аналитическая зависимость (1.155), позволяющая рассчитать толщину пленки. Однако на практике в промышленных аппаратах наблюдаются достаточно интенсивные режимы взаимодействия между газовой фазой и пленкой жидкости. Для определения толщины пленки в режимах взаимодействия газовой и жидкой фаз до настоящего времени не разработаны надежные аналитические методы, получены лишь эмпирические соотношения для некоторых режимов [51].

Расчет толщины пленки в дисперсно-кольцевых потоках. На основе принципа минимума потоков получим обобщенное соотношение, позволяющее с большой точностью рассчитать толщину пленки в дисперсно-кольцевых потоках в широком диапазоне режимов взаимодействия фаз. Необходимыми данными для расчета толщины пленки являются физико-химические параметры фаз, расходы фаз и диаметр аппарата.

Рассмотрим кольцевые потоки в вертикальных цилиндрических каналах, характеризующие совместным движением пристенной жидкой пленки и ядра потока, представляющего собой смесь газа (пара) и капель жидкости. Полученные результаты будут верны и для плоских каналов, так как поправка на кривизну поверхности, определяемая отношением $2\delta/D$, при обычно встречающихся на практике плотностях орошения и диаметрах трубок (порядка 20 мм) не превышает 1—2 % и может не учитываться [52].

Движение среды рассмотрим при обычных допущениях, принимаемых при рассмотрении многофазных сплошных сред [53]. Полагаем, что процессы массообмена между фазами (конденсация и испарение) отсутствуют, но возможны срыв и осаждение капель на пленку. Тогда производная энтропии относительно любого сечения канала имеет вид

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{DS}{Dt} \right\rangle_F = & \langle f \rangle_{12} \left(\frac{v_1^x}{T_1} - \frac{v_{21}^x}{T_2} \right) + \langle f \rangle_{13} \left(\frac{v_1^x}{T_1} - \frac{v_3^x}{T_3} \right) + \\ & + \langle q \rangle_{12} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \langle q \rangle_{13} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right), \end{aligned} \quad (1.156)$$

где

$$\left\langle \frac{DS}{Dt} \right\rangle_F = \alpha_1 \left\langle \rho_1^0 \frac{d_1 S_1}{dt} \right\rangle_1 + \alpha_2 \left\langle \rho_2^0 \frac{d_2 S_2}{dt} \right\rangle_2 + \alpha_3 \left\langle \rho_3^0 \frac{d_3 S_3}{dt} \right\rangle_3;$$

$\langle f \rangle_{ij}$ — усредненная сила взаимодействия между i -й и j -й фазами; $\langle q \rangle_{ij}$ — усредненный поток тепла от i -й фазы к j -й; v_i^x , T_i , S_i , ρ_i^0 , α_i — среднемассовая скорость, температура, энтропия, истинная плотность, объемное содержание i -й фазы соответственно; F — сечение канала; индексы: 1 — несущая фаза газа; 2 — пленка жидкости; 3 — дисперсная фаза.

Каждое слагаемое в (1.156) представляет собой произведение термодинамических сил на термодинамические потоки. В устойчивом состоянии все движущие силы постоянны. Пусть система находится в термодинамическом равновесии и на нее накладывается возмущение по силе (например, случайные флуктуации, изменяющие толщину пленки жидкости)

$$X_{12} = \frac{v_1^x - v_{21}^x}{T_1}.$$

Тогда производная энтропии по этой переменной будет иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial X_{12}} \left\langle \frac{DS}{Dt} \right\rangle_F = \frac{\partial}{\partial X_{12}} (\langle f \rangle_{12} X_{12}). \quad (1.157)$$

Минимуму изменения возникновения энтропии будет соответствовать соотношение

$$\min \left[\frac{\partial (X_{12} f_{12})}{\partial X_{12}} \right]. \quad (1.158)$$

Следовательно, при отклонении движущей силы взаимодействия между пленкой и ядром потока от стационарного состояния наиболее сильно стремление энтропии затормозить свой уход от прежнего состояния выполняется тогда, когда выполнено соотношение (1.158). Из соотношения (1.158) определяется толщина пленки.

Силу трения между газом и пленкой можно представить в виде [53]

$$f_{12} = \frac{1}{2} C_{12} \pi (D - 2\delta) \rho_1^0 (v_1^x - v_{21}^x)^2. \quad (1.159)$$

Здесь

$$v_1^x = \frac{4G_1}{\rho_1^0 \pi (D - 2\delta)^2}; \quad v_2^x = \frac{4G_2}{\rho_2^0 \pi [D^2 - (D - 2\delta)^2]}, \quad (1.160)$$

где G_i — массовый расход i -й фазы.

Скорость жидкости v_{21}^x на границе между газом и пленкой можно выразить через среднюю массовую скорость жидкости v_2^x как

$$v_{21}^x = a_2 v_2^x \begin{cases} \text{для прямотока } a_2 = 2 \text{ при } Re_2 < 400; \\ a_2 = 1\frac{1}{9} + 1\frac{1}{7} \text{ при } Re_2 \geq 400; \\ \text{для противотока } a_2 = 0,5 + 0,7. \end{cases} \quad (1.161)$$

На основе обработки экспериментальных данных в [54] установлено, что коэффициент трения C_{12} зависит только от относительной толщины пленки $2\delta/D$ и определяется из выражения

$$\sqrt{\frac{2}{C_{12}}} = \frac{1}{0,27} \ln \frac{D}{2k_s} - 3,9; \quad (1.162)$$

где D — диаметр канала;

$$k_s = \delta + \sqrt{\mu_2},$$

где δ — толщина пленки.

Стандартное отклонение толщины пленки можно определить как

$$\sqrt{\mu_{12}} = \alpha \delta,$$

где α — значение амплитуды.

На основании экспериментальных работ установлено [54], что величина относительной амплитуды для волнового режима колеблется от 0,25 до 2,5. Различные значения α обусловлены особенностями экспериментальных методов, использованных в работах. Но неопределенность в определении значения α , как показали расчеты, не влияет на определение толщины пленки из выражения (1.158).

Учитывая, что коэффициент трения зависит только от толщины пленки и не зависит от чисел Re_1 и Re_2 , соотношение (1.157) представим в виде

$$\frac{\partial(f_{12}X_{12})}{\partial X_{12}} = \frac{\partial(f_{12}X_{12})/\partial \delta}{\partial X_{12}/\partial \delta}. \quad (1.163)$$

Тогда с учетом полученного соотношения и формул (1.159)—(1.160) выражение (1.163) можно записать в виде

$$\min_{\delta} \left[\pi \rho_1^0 (v_1^x - v_{21}^x) C_{12} (D - 2\delta) \times \left\{ \begin{array}{l} [2,63 C_{12}^{0,5} (D - 2\delta) / D - 0,5] \times \\ \times (v_1^x - v_{21}^x) [D^2 - (D - 2\delta)^2] \\ v_1^x (D^2 - (D - 2\delta)^2) - v_{21}^x (D - 2\delta)^2 \end{array} \right\} \right]. \quad (1.164)$$

Для случаев с восходящим потоком газа толщину пленки, определяемую из выражения (1.164), искали [55] методом сканирования по толщине δ с использованием ЭВМ ЕС-1022.

Работы [47—49] экспериментально подтверждают правильность выражения (1.158). В табл. 1.17 приведены результаты расчетов и экспериментов, хорошо согласующихся друг с другом. В варианте I толщина пленки при нисходящем течении жидкости в противотоке с газом определяли в [47] методом отсечки питания. Среднее отклонение измеренной величины от вычисленной не превышает погрешности эксперимента 5 %. В варианте II определяли толщину пленки при восходящем прямоточном течении газа и жидкости для ламинарного режима течения жидкости (режим «ряби»).

Таблица 1.17

Экспериментальные и расчетные значения толщины пленки жидкости

Расход газа, кг/с	Расход жидкости, кг/с	Толщина пленки, $\delta \cdot 10^3$, м		Откло- нение от рас- чета, %	Литера- тура
		Экспери- мент	Расчет по (1.164)		
Вариант I ($\times 10^{-3}$)	Режим противотока ($D = 0,01262$ м)				
0,1588	$0,18 \cdot 10^{-4}$	0,180	0,179	0,55	[47]
0,1698	$0,10 \cdot 10^{-4}$	0,311	0,305	1,92	
0,3290	$0,32 \cdot 10^{-3}$	0,463	0,469	1,29	
0,4501	$0,32 \cdot 10^{-3}$	0,461	0,465	0,86	
Вариант II	Режим прямотока ($D = 0,03175$ м)				
	Ламинарный режим				
0,0640	$0,29 \cdot 10^{-2}$	0,071	0,074	4,0	[49]
0,0422	$0,25 \cdot 10^{-2}$	0,102	0,097	5,5	
0,0288	$0,61 \cdot 10^{-2}$	0,170	0,182	6,9	
0,0288	$0,28 \cdot 10^{-2}$	0,127	0,125	1,5	
Вариант III	Турбулентный режим				
0,0252	$0,63 \cdot 10^{-1}$	0,406	0,462	15,0	[48]
0,0378	$0,63 \cdot 10^{-1}$	0,305	0,337	10,5	
0,0630	$0,13 \cdot 10^{-1}$	0,127	0,132	3,9	
0,0128	$0,25 \cdot 10^{-1}$	0,508	0,518	1,9	

Анализ табл. 1.17 показывает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений толщины пленки [49]. В [48] средняя толщина пленки определялась с помощью электропроводных зондов. Ошибки при этом могут достигать 50 %. Этим и объясняется расхождение между расчетными и экспериментальными значениями толщины пленки варианта III по сравнению с вариантами I и II.

Полученное значение толщины пленки для всех случаев находится в пределах между высотой гребня волны δ_b и остаточной толщиной пленки $\delta_{ост}$

Из табл. 1.17 следует, что соотношение (1.158) позволяет надежно определять среднюю толщину пленки для любого гидродинамического режима работы аппарата пленочного типа.

1.8.2. Стационарные формы роста кристалла

В настоящем разделе рассмотрим, как на основе принципа минимума приведенных скоростей потоков было получено соотношение, характеризующее стационарную форму роста кристаллов.

Рассмотрим двухфазную среду, состоящую из раствора и кристалла. Рассмотрим кристаллизатор идеального смешения (т. е. при $\text{grad } T = 0, \text{ grad } c = 0$).

Пусть рассматриваемая система характеризуется независимыми движущими силами:

X_η — движущая сила собственно роста кристалла;

X_m — движущая сила массоотдачи вещества к поверхности кристалла;

X_T — движущая сила переноса тепла в растворе;

X^M — движущая сила переноса вещества в растворе.

Рассмотрим стационарное состояние системы с постоянным значением движущих сил собственно процесса кристаллизации X_η и процесса массоотдачи к поверхности кристалла X_m . Тогда в рассматриваемом стационарном состоянии потоки переноса массы и тепла в растворе должны исчезнуть. Что и наблюдается на самом деле, так как в аппарате идеального смешения $\text{grad } T = 0, \text{ grad } c = 0$.

Под *стационарной формой роста кристалла* понимается форма, которую принимает кристалл при перечисленных условиях в случае, когда скорости роста граней постоянны во времени и зависят только от их ориентации. В работе [56] получено соотношение, характеризующее стационарную форму роста кристалла:

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i^n F_i = \min, \quad V = \text{const}, \quad (1.165)$$

где m — число граней кристалла; λ_i^n — нормальная скорость роста i -й грани кристалла; F_i — площадь грани кристалла; V — объем кристалла.

Пусть из центра кристалла-многогранника проведены перпендикуляры ко всем граням. Тогда объем многогранника [57]

$$V = q(h_1^3 + h_2^3 + h_3^3 + \dots + h_m^3), \quad (1.166)$$

где q — постоянный множитель; h_i — расстояние от центра кристалла до i -й грани.

Дифференциал от объема кристалла

$$dV = 3q(h_1^2 dh_1 + h_2^2 dh_2 + h_3^2 dh_3 + \dots + h_m^2 dh_m),$$

или

$$dV = \frac{q}{p}(dh_1 F_1 + dh_2 F_2 + \dots + dh_m F_m). \quad (1.167)$$

Значит, всю поверхность многогранника можно представить в виде

$$F = \sum_{i=1}^m F_i = \sum_{i=1}^m p h_i^2,$$

где p — постоянный множитель.

Тогда изменение объема кристалла во времени t

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^m \frac{q}{p} \lambda_i^n F_i, \quad (1.168)$$

где

$$\lambda_i^n = dh_i / dt.$$

Изменение производства энтропии системы представляется в виде суммы произведений термодинамических сил на термодинамические потоки, т. е.

$$\sigma^{(i)} = X_M J_M + X_\eta J_\eta + X_T J_T + X^M J^M, \quad (1.169)$$

причем $J_T = 0$, $J^M = 0$.

Зависимости $J_i = f(X_i)$ неизвестны в общем виде. Однако, учитывая, что при равновесии потоки отсутствуют и действующие силы равны нулю, разложим функции J_i в ряды Тейлора относительно состояния равновесия:

$$J_M = f_M(X_M) = f_M(0) + X_M f'_M(0) + \frac{X_M^2}{2!} f''_M(0) + \dots; \quad (1.170)$$

$$J_\eta = f_\eta(X_\eta) = f_\eta(0) + X_\eta f'_\eta(0) + \frac{X_\eta^2}{2!} f''_\eta(0) + \dots \quad (1.171)$$

Пусть система не слишком удалена от состояния равновесия (X_η малы), тогда можно ограничиться линейным членом разложения (1.171), т. е.

$$J_\eta = L_\eta X_\eta \quad (L_\eta > 0); \quad J_\eta \approx dV/dt. \quad (1.172)$$

Тогда по теореме о минимуме приведенных потоков (в данном случае, когда не рассматриваются перекрестные эффекты, потоки совпадают) кристалл принимает из множества форм форму, соответствующую

$$\min J_\eta. \quad (1.173)$$

Подставив соотношение (1.168) в выражение (1.173), получим

$$\min \sum_{i=1}^m \lambda_i^n F_i, \quad (1.174)$$

так как q и p — константы.

Таким образом, при отклонении движущей силы кристаллизации от прежней (например, вследствие флуктуаций) наиболее сильно стремление энтропии затормозить свой уход от прежнего состоя-

ния выполняется тогда, когда форма кристалла «стационарна». Соотношение (1.174) свидетельствует об устойчивости «стационарных форм» роста.

Для «стационарных» форм роста характерно $\lambda_i^n = \text{const} (i = 1, 2, \dots, m)$. Тогда по построению

$$h_i = \int_{t_0}^t \lambda_i^n dt = \lambda_i^n (t - t_0).$$

Следовательно,

$$h_1 : h_2 : h_3 : \dots : h_m = \lambda_1 : \lambda_2 : \lambda_3 : \dots : \lambda_m, \quad (1.175)$$

т. е. получена аналогия теоремы Вульфа.

В неравновесных стационарных условиях наиболее устойчива форма кристалла, удовлетворяющая соотношениям

$$\sum_{i=1}^m \lambda_i^n F_i = \min, \quad V = \text{const},$$

причем грани кристалла удалены от центра кристалла на расстояния, пропорциональные их скоростям роста (соотношение (1.175)).

Контрольные вопросы и задания

1.1. Запишите законы сохранения массы, импульса и энергии для гетерогенной системы.

1.2. Получите выражение для производства энтропии гетерогенной системы.

1.3. Запишите соотношения Онзагера для термодинамических потоков и соотношения взаимности Онзагера.

1.4. Запишите выражение для потоков массы и тепла в сплошной фазе, массопереноса между фазами.

1.5. Докажите теорему Пригожина.

1.6. Покажите применение принципа минимума производства энтропии для примера аппарата со взвешенным слоем.

Список литературы

1. Хакен, Г. Синергетика / Г. Хакен. — М. : Изд-во «Едиториал УРСС», 2015. — 880 с.

2. Пригожин, И. Р. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках / И. Р. Пригожин. — М. : КомКнига, 2006. — 325 с.

3. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости, флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Р. Пригожин. — М. : Изд-во «Едиториал УРСС», 2003. — 280 с.

4. Пригожин, И. Р. Порядок из хаоса / И. Р. Пригожин, И. Стенгерс — М. : Едиториал УРСС, 2014. — 304 с.

5. Николис, Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Р. Пригожин. — М. : Едиториал УРСС, 2014. — 360 с.
6. Николис, Г. Познание сложного. Введение / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Ленанд, 2017. — 360 с.
7. Орлов, Б. Н. Исследование массообмена на примере ректификации в колонне с колпачковыми тарелками : дис. ... канд. техн. наук / Орлов Борис Николаевич. — М. , 1961. — 124 с.
8. Кольцов, К. С. Исследование кинетических закономерностей процесса ректификации в колонне с ситочными тарелками : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Кольцов Константин Степанович. — М., 1962. — 128 с.
9. Нигматулин, Р. И. Механика сплошной среды / Р. И. Нигматулин. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 640 с.
10. Буренко, В. А. Исследование гидродинамики и массопередачи на провальных тарелках при ректификации бинарных смесей : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Буренко Вениамин Андреевич. — М., 1974. — 141 с.
11. Пригожин, И. Р. Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени / И. Р. Пригожин, И. Стенгерс. — М. : Едиториал УРСС, 2014. — 240 с.
12. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. — М. : Наука, 1967. — 494 с.
13. Тарасов, В. В. Динамический межфазный слой в неравновесных системах «жидкость — жидкость» / В. В. Тарасов, Дун Сян Чжан // Докл. РАН. — 1996. — Т. 350. — № 5. — С. 647—469.
14. Чжан, Дун Сян. Динамический межфазный слой в неравновесных системах «жидкость — жидкость» : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 02.00.11 / Дун Сян Чжан ; РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М., 1996. — 20 с.
15. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1985. — 399 с.
16. Хлопин, В. Г. Избранные труды : в 2 т. Т. 1. Труды в области радиохимии / В. Г. Хлопин. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1957. — 372 с.
17. Старик, И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1959. — 459 с.
18. Грот, С. Неравновесная термодинамика / С. Грот, П. Мазур. — М. : Мир, 1979. — 578 с.
19. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Наука, 1987. — 502 с.
20. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Р. Пригожин. — М. : Мир, 1973. — 432 с.
21. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Р. Пригожин. — М. : Мир, 1979. — 512 с.
22. Пригожин, И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефэй. — М. : Бином, 2009. — 533 с.
23. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. — Л. : Химия, 1967. — 388 с.
24. Товбин, М. В. Стабильность пересыщенных растворов солей / М. В. Товбин, С. И. Краснова // Журн. физ. химии. — 1951. — Т. 25. — № 2. — С. 161—169.
25. Хамский, Е. В. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Е. В. Хамский. — М. : Химия, 1979. — 343 с.
26. Tolman, R. C. The effect of droplet size on surface tension / R. C. Tolman // J. Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — № 3. — P. 333—337.

27. Plesner, I. W. // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 40. — P. 1510—1517.
28. Щербаков, Л. М. О поверхностном натяжении капель малого размера / Л. М. Щербаков // Коллоид. журн. — 1952. — Т. 14. — № 5. — С. 379—382.
29. Щербаков Л. М., Рязанцев П. П., Филипова Н. П. // Коллоид. журн. — 1961. — Т. 23. — № 3. — С. 338—344.
30. Bellemans, A. // Physica. — 1963. — Vol. 29. — № 5. — P. 548—554.
31. Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. — М. : Мир, 1980. — 544 с.
32. Cahn, J. W. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy II / J. W. Cahn, J. E. Hilliard // J. Chem. Phys. — 1958. — Vol. 28. — № 2. — P. 258—267.
33. Hart, E. W. Thermodynamics of inhomogeneous systems / E. W. Hart // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 113. — № 2. — P. 412—416.
34. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung / M. Volmer. — Dresden ; Leipzig : T. Steinkopff, 1939. — 220 s.
35. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. — М. : Изд-во АН СССР, 1946. — 346 с.
36. Амелин, А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара / А. Г. Амелин. — М. : Химия, 1972. — 304 с.
37. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. — М. : Мир, 1979. — 568 с.
38. Бокий, Г. В. Кристаллохимия / Г. В. Бокий. — Л. : Наука, 1971. — 400 с.
39. Christiansen, J. On the Mechanism of Precipitation of Sparingly Soluble Salts. Preliminary note / J. Christiansen // Acta Chemica Scand. — 1951. — Vol. 5. — № 4. — P. 676—677.
40. La Mer, V. K. Nucleation in phase transitions / V. K. La Mer // Ind. Eng. Chem. — 1952. — Vol. 44. — № 6. — P. 1270—1277.
41. Sutugin, A. G. Formation of condensation aerosols at high vapor supersaturation / A. G. Sutugin, N. A. Fuchs // J. Coll. Interface Sci. — 1968. — Vol. 27. — P. 216—223.
42. Сутугин, А. Г. Спонтанная конденсация пара и образование конденсационных аэрозолей / А. Г. Сутугин // Успехи химии. — 1969. — Т. 38. — № 1. — С. 166—191.
43. Taylor H. S., Eyring H., Sherman A. // J. Chem. Phys. — 1933. — Vol. 1. — № 1. — P. 68—76.
44. Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн ; пер. с англ. под ред. И. Г. Арамановича. — М. : Наука, 1977. — 831 с.
45. Гантмахер, Ф. Р. Теория матриц / Ф. Р. Гантмахер. — М. : Наука, 1966. — 576 с.
46. Хьюитт, Дж. Кольцевые двухфазные течения / Дж. Хьюитт, Н. Холл-Тейлор. — М. : Энергия, 1974. — 407 с.
47. Семенов, П. А. Определение толщины слоя жидкости в аппаратах пленочного типа / П. А. Семенов, М. С. Рейбах, А. С. Горшков // Хим. пром-сть. — 1966. — № 3. — С. 213—219.
48. Gill, L. E. Sampling Probe Studies of the Gas Core in Annular Two-Phase Flow II — Studies of the Effect of Flow Rates on Phase and Velocity Distribution / L. E. Gill, G. F. Hewitt, P. M. C. Lacey // Chem. Eng. Sci. — 1964. — Vol. 19. — P. 665—676.
49. Shearer C. J., Nedderman R. N. // Chem. Eng. Sci. — 1965. — Vol. 20. — № 7. — P. 671—683.

50. Nusselt, W. Die oberflächen-kondensation des wasserdampfer / W. Nusselt // Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure. — 1916. — Vol. 60. — № 27. — P. 541—569.

51. Николаев Н. А., Сергеев А. Д., Холпанов Л. П. и др. // Теорет. основы хим. технологии. — 1975. — Т. 9. — № 3. — С. 406—411.

52. Миккал, В. Я. Процесс дистилляции с паром / В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде // Тр. Таллин. политехн. ин-та. — 1964. — № 210. — С. 239—252.

53. Нигматулин, Р. И. Горение смесей газа с частицами / Р. И. Нигматулин, П. Б. Вайнштейн // ПМТФ. — 1971. — № 4. — С. 141—153.

54. Tomida, T. Correlation of data on the apparent friction coefficients in upward two-phase flow of air-liquid mixtures / T. Tomida, T. Yamamoto, T. Takebayashi, T. Okazaki // J. Chem. Eng. Jap. — 1975. — Vol. 8. — № 2. — P. 113—118.

55. Кафаров, В. В. К определению средней толщины пленки в дисперсно-кольцевых режимах течения / В. В. Кафаров [и др.] // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 20. — № 1. — С. 145—148.

56. Чернов, А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов / А. А. Чернов // Успехи физ. наук. — 1961. — Т. 73. — № 2. — С. 277—331.

57. Козлова, О. Г. Рост и морфология кристаллов / О. Г. Козлова. — М. : Изд-во МГУ, 1972. — 303 с.

Глава 2

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ — НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

2.1. Термодинамическая функция Ляпунова вдали от равновесия

Линейная термодинамика описывает стабильное, предсказуемое поведение систем, стремящихся к минимальной активности в соответствии с питающими их потоками. Поскольку линейная неравновесная термодинамика допускает описание систем с помощью потенциала, а именно производства энтропии, следовательно, при эволюции к равновесию или к стационарному состоянию система «забывает» начальные условия. Каковы бы ни были начальные условия, система рано или поздно перейдет в состояние, определяемое граничными условиями. В результате реакция такой системы на любое изменение граничных условий становится предсказуемой.

Мы видим, что в линейной области ситуация остается такой же, как и в равновесной. В нелинейной области ситуация меняется коренным образом. В известной книге И. Стенгерс и И. Пригожина «Порядок из хаоса»¹ отмечается, что, несмотря на все попытки, обобщение теоремы о минимуме производства энтропии для систем, в которых потоки уже более не являются линейными функциями сил, оказалось невозможным. Вдали от равновесия система по-прежнему может эволюционировать к некоторому стационарному состоянию, но это состояние, вообще говоря, уже не определяется с помощью надлежащим образом выбранного потенциала, аналогичного производству энтропии.

Ввиду отсутствия потенциальной функции возникает вопрос: что можно сказать относительно устойчивости состояний, к которым эволюционирует система? До тех пор пока состояние определяет-

¹ Пригожин И. Р., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М. : Едиториал УРСС, 2014. 304 с.

ся минимумом потенциала (производства энтропии), его устойчивость гарантирована. Флуктуация может вывести систему из этого минимума. Но тогда второе начало термодинамики вынудит систему вернуться в исходный минимум. Таким образом, существование термодинамического потенциала делает систему невосприимчивой к флуктуациям. Располагая потенциалом, мы описываем стабильный мир, в котором системы, эволюционируя, переходят в статичное состояние, установленное для них раз и навсегда. Но когда термодинамические силы, действуя на систему, становятся достаточно большими и вынуждают ее покинуть линейную область, гарантировать устойчивость стационарного состояния или его независимость от флуктуаций было бы опрометчиво. За пределами линейной области устойчивость уже не является следствием общих законов физики. Необходимо специально изучать, каким образом стационарное состояние реагирует на различные типы флуктуаций, создаваемых системой или окружающей средой.

Неравновесная термодинамика не дает ответа на вопрос, каким образом происходит потеря устойчивости прежнего состояния и осуществляется переход к новому состоянию, но она может дать ответ на вопрос, какие причины побуждают систему к этому переходу.

В нелинейной термодинамике существует термодинамическая функция Ляпунова, которая помогает выяснить, какие причины приводят к потере устойчивости прежних состояний и переходу к новым качественным состояниям. Функция Ляпунова служит для рассмотрения систем вдали от равновесия.

Как нам уже известно, состояния равновесия изолированных систем устойчивы, если они соответствуют максимуму энтропии. Возмущив систему, находящуюся вблизи равновесного состояния, получим

$$S = S_{\text{равн}} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S, \quad (2.1)$$

где $S_{\text{равн}}$ — равновесное значение энтропии (максимальное значение S), поэтому член первого порядка δS обращается в нуль, следовательно, устойчивость определяется знаком члена второго порядка $\delta^2 S$.

В области равновесия $\delta^2 S$ играет роль функции Ляпунова.

Таким образом, устойчивость состояния системы вблизи равновесия определяется знаком второй вариации энтропии. Рассмотрим ее для систем, в которых могут происходить химические и фазовые превращения (под вариацией параметра понимаем отклонение этого параметра от его стационарного значения) [1]:

$$\rho \delta^2 S = \rho_1 \delta^2 S_1 + \rho_2 \delta^2 S_2 + \sum_{j=1}^n \delta S_{1j} \rho_{1j} + \sum_{j=1}^n \delta S_{2j} \rho_{2j}, \quad (2.2)$$

где ρ_{ij} — плотность j -го компонента в i -й фазе; S_i — удельная энтропия i -й фазы; S_{ij} — энтропия j -го компонента в i -й фазе.

Путем ряда преобразований, приведенных в [1], функцию $\rho\delta^2S$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \rho\delta^2S = & -\rho_1 \frac{1}{T_1} \left[\frac{C_{T_1}}{T_1} (\delta T_1)^2 + \frac{\rho_1^0}{\chi_1} (\delta v_1^0)^2 + \sum_{j,k} \mu_{jk}^{(1)} \delta c_{1j} \delta c_{1k} \right] - \\ & -\rho_2 \frac{1}{T_2} \left[\frac{C_{T_2}}{T_2} (\delta T_2)^2 + \frac{\rho_2^0}{\chi_2} (\delta v_2^0)^2 + \sum_{j,k} \mu_{jk}^{(2)} \delta c_{2j} \delta c_{2k} \right] - \\ & - \sum_{j,k} \frac{\partial}{\partial \rho_{1k}} \frac{\mu_j^{(1)}}{T_1} \delta \rho_{1j} \delta \rho_{1k} - \sum_{j,k} \frac{\partial}{\partial \rho_{2k}} \frac{\mu_j^{(2)}}{T_2} \delta \rho_{2j} \delta \rho_{2k}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где C_{T_i} — теплоемкость i -й фазы; χ_i — коэффициент сжимаемости i -й фазы;

$$\chi_i = \left(-\frac{1}{v_i^0} \right) \left(\frac{\partial v_i^0}{\partial p_i^0} \right),$$

где v_i^0 — удельный объем i -й фазы;

$$\mu_{jk}^{(i)} = \frac{\partial \mu_k^{(i)}}{\partial \bar{n}_j},$$

где μ_k^i — химический потенциал k -го компонента в i -й фазе.

Вторая вариация энтропии в окрестности состояния равновесия отрицательна, т. е. $\rho\delta^2S < 0$. Для справедливости этого неравенства требуется выполнение следующих условий:

$$C_{T_1} > 0, \quad C_{T_2} > 0; \quad (2.4)$$

$$\chi_1 > 0, \quad \chi_2 > 0; \quad (2.5)$$

$$\sum_{j,k} \mu_{jk}^{(1)} \delta c_{1j} \delta c_{1k} > 0, \quad \sum_{j,k} \mu_{jk}^{(2)} \delta c_{2j} \delta c_{2k} > 0; \quad (2.6)$$

$$\sum_{j,k} \frac{\partial}{\partial \rho_{1k}} \frac{\mu_j^{(1)}}{T_1} \delta \rho_{1j} \delta \rho_{1k} > 0, \quad \sum_{j,k} \frac{\partial}{\partial \rho_{2k}} \frac{\mu_j^{(2)}}{T_2} \delta \rho_{2j} \delta \rho_{2k} > 0, \quad (2.7)$$

где неравенство (2.4) характеризует тепловую устойчивость в фазах, (2.5) — механическую устойчивость, (2.6) — устойчивость по отношению к диффузии в фазах, (2.7) — устойчивость равновесия при фазовом переходе.

Каждое из условий (2.4)—(2.7) имеет физический смысл. Например, если бы нарушилось условие (2.4), то закон Фурье в фазах приводил бы не к затуханию, а к усилению небольших флуктуаций температуры; неравенство (2.6) означает, что при небольших флуктуациях по концентрациям система стремится восстановить одно-

родность в фазах (действует закон Фика). В работах Пригожина [2] и Джугеста [3] доказано, что если система устойчива по отношению к диффузии, то все химические равновесия (для случая химических реакций) автоматически устойчивы. Легко видеть из сравнения неравенств (2.6) и (2.7), что условие устойчивости равновесия при фазовом превращении (2.7) является следствием условия стабильности по отношению к диффузии (2.6).

Таким образом, условия (2.4)–(2.7) являются необходимыми и достаточными условиями устойчивости равновесия. Но как только система удалилась от равновесия, эти условия перестают быть достаточными для устойчивости стационарного состояния. Вторая вариация энтропии системы вдали от равновесия является функцией Ляпунова, так как в стационарном состоянии она равна нулю ($\delta Y = Y - \bar{Y} = 0$), а в окрестности этого стационарного состояния она является отрицательно определенной квадратичной формой (см. формулу (2.3)).

Следовательно, для устойчивости стационарного состояния вдали от равновесия необходимо потребовать, чтобы производная термодинамической функции Ляпунова имела положительный знак. В случае совпадения знаков термодинамической функции Ляпунова и ее производной исходное стационарное состояние системы становится неустойчивым, и мы вполне можем ожидать при таком исходе возникновения качественно иного состояния системы.

Для описания системы вдали от равновесия нужно иметь информацию о знаке производной второй вариации энтропии:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \delta^2 S dV.$$

В работе [1] получено аналитическое выражение для производной термодинамической функции Ляпунова в системе с химическими превращениями:

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \delta^2 S dV = & \left[\int_s (-\delta T_1^{-1} \delta q_1^n) ds + \int_s \delta \left(\frac{\mu_{1k}}{T_1} \right) \delta (c_{1k} v_{1k}^n) ds \right] + \\ & + \left[\int_V \left(\sum_{j=1}^n \delta J_j^{(1)} \delta \frac{X_j^{(1)}}{T_1} + \sum_{j=2}^n \delta J_j^{(2)} \delta \frac{X_j^{(2)}}{T_2} \right) dV \right], \end{aligned} \quad (2.8)$$

где чертой обозначен параметр в стационарном состоянии; q_1^n — тепловой поток через поверхность s ; v_{1k} , c_{1k} — скорость движения и концентрация k -го компонента; δJ — вариация термодинамического потока; δX — вариация термодинамической движущей силы;

$$\delta X = X - \bar{X};$$

J_k , X_k — термодинамический поток и движущая сила необратимого процесса соответственно; S — поверхность.

Как видно, по структуре производная от второй вариации на-
поминает выражение для изменения энтропии (1.9)—(1.10). Соот-
ношение в первых квадратных скобках характеризует приращение
избытка энтропии смеси за счет притока извне из-за обмена с внеш-
ней средой энергией и массой. Соотношение во вторых квадрат-
ных скобках характеризует приращение избытка энтропии за счет
внутренних необратимых процессов. Последнее слагаемое в (2.8)
по аналогии с термином «производство энтропии» назвали *избы-
точным производством энтропии* [4].

Таким образом, если

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \delta^2 S \geq 0, \quad (2.9)$$

то стационарное состояние вдали от равновесия устойчиво, а если

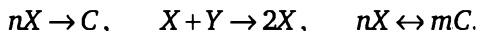
$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \delta^2 S < 0, \quad (2.10)$$

то состояние неустойчиво. Следовательно, по знаку производной
термодинамической функции Ляпунова можно судить об устойчи-
вости процесса и о причинах возникновения диссипативных само-
организующихся структур.

2.2. Метод термодинамических функций Ляпунова для выявления химических осцилляторов

2.2.1. Концентрационные колебания в реакторе

Рассмотрим емкостной проточный реактор с охлаждением через
рубашку, в котором могут происходить реакции типа



Математическая модель проточного реактора смешения, в кото-
ром могут происходить такие реакции, имеет вид

$$V \frac{dx_k}{dt} = v_q (x_k^{(0)} - x_k) - wV, \\ V \rho C_T \frac{dT}{dt} = C_T v_q (\rho^{(0)} T^{(0)} - \rho T) + Q w V + K_T F_S (T - T_0), \quad (2.11)$$

где V — рабочий объем реактора; x_k — концентрация k -го компо-
нента; v_q — объемный расход поступающего раствора; w — скорость
химической реакции; K_T — коэффициент теплопередачи; F_S — по-
верхность реактора; индекс «нуль» означает значение параметра
на входе в реактор.

С учетом того что реакции протекают в реакторе смешения (в качестве необратимых процессов рассматриваются только химические превращения), соотношение для производной от второй вариации энтропии преобразуется к виду

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \delta^2 S dV = \int_{F_S} \delta \frac{\mu_k}{T} \delta x_k v^n dF_S + \\ + \int_{F_S} -\delta T^{-1} \delta q_1^n dF_S + \int_V \delta w \delta \frac{A_w}{T} dV, \quad (2.12)$$

где A_w — сродство химической реакции.

Пусть в реакторе проходит реакция типа $nX \rightarrow C$. Для нее скорость и химическое сродство A_w запишутся в виде

$$w = kx^n, \quad A_w = RT \ln K_p + R \ln(x^n / c), \quad k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (2.13)$$

где k — константа скорости химической реакции; E — энергия активации химической реакции; x — концентрация вещества X ; K_p — константа равновесия химической реакции; c — концентрация продукта реакции.

Сначала рассмотрим последнее слагаемое в (2.12), являющееся избыточным производством энтропии:

$$\int_V \delta w \delta \frac{A_w}{T} dV. \quad (2.14)$$

Учитывая, что

$$d \ln K_p = -\frac{Q}{RT^2} \delta T \quad (2.15)$$

(где Q — тепловой эффект реакции), запишем вариацию от движущей силы процесса — химического сродства, отнесенного к температуре смеси:

$$\delta \frac{A_w}{T} = -\frac{Q}{T^2} \delta T + Rn \frac{\delta x}{x}. \quad (2.16)$$

Вариацию от термодинамического потока — скорости реакции w — запишем в виде

$$\delta w = wn \frac{\delta x}{x} + \frac{E}{RT^2} w \delta T. \quad (2.17)$$

Следовательно, избыточное производство энтропии в явном виде может быть представлено как

$$\int_V \delta w \delta \frac{A_w}{T} dV = \\ = V \left[Rn^2 w \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 + (E - Q)nw \frac{\delta x}{x} \frac{\delta T}{T^2} - \frac{EQ}{RT^4} w (\delta T)^2 \right]. \quad (2.18)$$

Изменение избытка энтропии, связанное с обменом энергией с окружающей средой, будет

$$\int_{F_S} (-\delta T^{-1}) \delta q_1^n dF_S = K_T F_S \frac{(\delta T)^2}{T^2} + \rho_1 C_{1T} v_q \frac{(\delta T)^2}{T^2}, \quad (2.19)$$

а изменение избытка энтропии, характеризующее обмен массой с окружающей средой, —

$$\int_{F_S} \frac{\delta \mu}{T} \delta x v_1^n dF_S = R x v_q \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 - R x_0 v_q \left(\frac{\delta x^{(0)}}{x^{(0)}} \right)^2. \quad (2.20)$$

Используя соотношения (2.18) и (2.20), окончательно запишем производную от термодинамической функции Ляпунова в виде

$$\begin{aligned} \int \frac{\partial}{\partial t} \rho \delta^2 S = V \left\{ \left[R n^2 w + R x \frac{v_q}{V} \right] \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 - R x_0 \frac{v_q}{V} \left(\frac{\delta x^{(0)}}{x^{(0)}} \right)^2 + \right. \\ \left. + (E - Q) n w \frac{\delta x}{x} \frac{\delta T}{T^2} + \frac{(\delta T)^2}{T^2} \left[\frac{\rho_1 C_{1T} v_q}{V} + \frac{K_T F_S}{V} - \frac{E Q w}{R T^2} \right] \right\}. \quad (2.21) \end{aligned}$$

Заметим, что производная от второй вариации энтропии системы является квадратичной формой, и если эта форма положительно определенная, то стационарное состояние системы устойчиво, если эта квадратичная форма отрицательно определенная, то состояние неустойчиво.

Из выражения (2.21) следует, что наличие прямой реакции приводит систему к стабилизации, к этому же эффекту приводит и наличие теплоотвода через стенку реактора; члены, ответственные за эти эффекты, имеют положительный знак.

Если во входном потоке есть пульсации $\delta x^{(0)}$, то они дестабилизируют систему, однако чем больше объем аппарата, тем сильнее происходит гашение пульсаций. Тепловой эффект химической реакции тоже стремится привести систему к дестабилизации, тепловой неустойчивости; члены, ответственные за эти эффекты, имеют отрицательный знак. Если превалируют члены, связанные с тепловыделением при химической реакции и пульсацией во входном потоке, то исследуемый режим неустойчив. Но эти причины на практике можно ликвидировать, во-первых, увеличив теплоотвод через стенку реактора, во-вторых, устранив пульсации во входном потоке.

Гораздо интереснее и непредсказуемая ситуация, когда в реакторе протекают автокаталитические реакции.

Получим производные функции Ляпунова (второй вариации энтропии) для реакций: автокаталитических, Белоусова — Жаботинского, Бриггса — Раушера. Производная термодинамической функции Ляпунова для различных классов реакций представлена в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты построения производной функции Ляпунова

Производные функции Ляпунова	Типы реакций	Вариации переменных
$\left(\frac{\delta x}{x} + \frac{\delta y}{y}\right)^2 R w + \frac{R v_q}{V} \left[\frac{(\delta x)^2}{x^2} + \frac{(\delta y)^2}{y^2} \right] +$ $\frac{\delta T}{T^2} \left(\frac{\delta x}{x} + \frac{\delta y}{y} \right) \left[E - Q \right] + \frac{(\delta T)^2}{T^2} \psi \frac{(\delta x)^2}{x^2} R \left(-w + \frac{v_q x}{V} \right) -$	Прямая реакция $X + Y \xrightarrow{k} C$	x, y, T
$\frac{(\delta x)^2}{x^2} R \left(-w + \frac{v_q x}{V} \right) - w \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta x}{x} (E + Q) + \frac{(\delta T)^2}{T^2} \psi,$ <p style="text-align: center;">где $\psi = -\frac{w Q E}{R T^2} + \frac{K_T F_S}{V} + \frac{\rho v_q}{V} C_T$</p>	Автокаталитическая реакция $X + Y \xrightarrow{k} 2X$	x, T
$\left[\frac{(\delta x)^2}{x^2} R (w_2 - w_3 + 4w_4) + \frac{(\delta y)^2}{y^2} R (w_1 + w_2) + \frac{(\delta z)^2}{z^2} R w_5 + \right.$ $+ \frac{\delta x}{x} \frac{\delta y}{y} R (-w_1 + w_2) - \frac{\delta x}{x} \frac{\delta z}{z} R w_3 - \frac{\delta y}{y} \frac{\delta z}{z} w_5 f \left. \right] +$ $+ \left\{ \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta x}{x} \left[-w_1 E_1 + w_2 (E_2 - Q_2) - w_3 (E_3 + Q_3) + 2w_4 (E_4 - Q_4) \right] + \right.$ $+ \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta y}{y} \left[w_1 (E_1 - Q_1) + w_2 (E_2 - Q_2) - w_5 f E_5 \right] +$ $+ \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta z}{z} \left[-w_3 E_3 + w_5 (E_5 - Q_5) \right] \left. \right\} +$	Реакция Белюсова — Жаботинского $A + Y \xrightarrow{k_1} X$ $X + Y \xrightarrow{k_2} P$ $B + X \xrightarrow{k_3} 2X + Z$ $2X \xrightarrow{k_4} D$ $Z \xrightarrow{k_5} Y$	x, y, z, T

Окончание табл. 2.1

Производные функции Ляпунова	Типы реакций	Вариации переменных
$+ \left[\frac{(\delta T)^2}{T^2} \left(-\frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^5 w_i E_i Q_i + \frac{K_T F_S}{V} + \rho \frac{v_{qT}}{V} \right) \right]$		
$\begin{aligned} & \left[\frac{(\delta x)^2}{x^2} R(4w_2 + w_4) + \frac{(\delta y)^2}{y^2} R w_3 + \frac{(\delta z)^2}{z^2} R(w_4 - w_3) - \right. \\ & - \frac{\delta x}{x} \frac{\delta y}{y} R 4w_2 + \frac{\delta x}{x} \frac{\delta z}{z} 2R w_4 \left. \right] + \left\{ \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta x}{x} [-w_1 E_1 + \right. \\ & \quad \left. + 2w_2(E_2 - Q_2) + w_4(E_4 - Q_4)] + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta y}{y} [-2w_2 E_2 E + w_3(E_3 - Q_3)] + \right. \\ & \quad \left. + \frac{\delta T}{T^2} \frac{\delta z}{z} [-w_3(E_3 + Q_3) + w_4(E_4 - Q_4)] \right\} + \\ & + \left\{ \frac{(\delta T)^2}{T^2} \left[-\frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^4 w_i E_i Q_i + \frac{K_T F_S}{V} + \rho \frac{v_{qT}}{V} \right] \right\} \end{aligned}$	<p>Реакция Бриттса — Раушера</p> $\begin{aligned} & C \xrightarrow{k_1} X \\ & 2X \xrightarrow{k_2} 2Y \\ & Y + Z \xrightarrow{k_3} 2Z \\ & X + Z \xrightarrow{k_4} A \end{aligned}$	<p>x, y, z, T</p>

Анализ табл. 2.1 показывает, что наличие прямых реакций ($X + Y \rightarrow C$) приводит к стабилизации режима (концентрационного). Члены $(\delta x/x + \delta y/y)^2 R w$, ответственные за возникновение концентрационных колебаний, всегда имеют положительный знак. В такой системе может возникнуть тепловая неустойчивость при высоких тепловых эффектах и недостаточном теплоотводе, т. е. когда член wQE/RT^2 , характеризующий тепловой эффект реакции, превышает член $K_T F_S/V$, связанный с теплоотводом.

Наличие же автокаталитической реакции (например, реакции $X + Y \rightarrow 2X$) может привести систему к дестабилизации. В производной функции Ляпунова появляется отрицательное слагаемое $[-(\delta x/x)^2 R w]$. Если вклад этого слагаемого преобладает, то режим становится неустойчивым и возможно возникновение диссипативных структур. Это наблюдается в известных реакциях Белоусова — Жаботинского и Бриггса — Раушера: возникают колебания концентраций компонентов, происходит явление самоорганизации, возникают новые упорядоченные структуры (рис. 2.1).

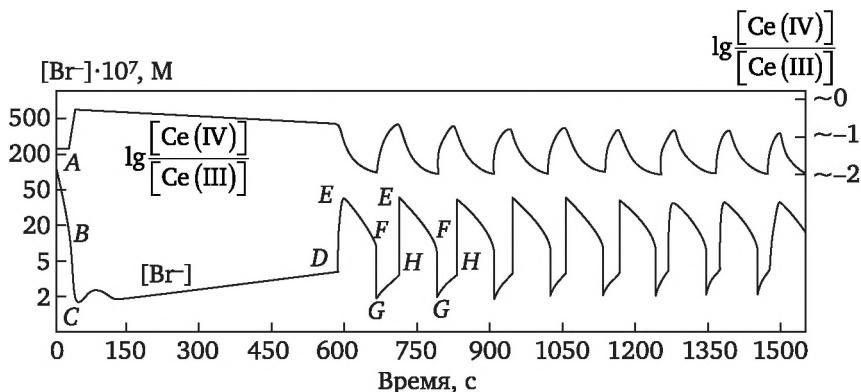


Рис. 2.1. Типичные колебания в реакции Белоусова — Жаботинского.

Потенциометрическая регистрация $[Br^-]$ и $\lg [Ce(IV)]/[Ce(III)]$.

Начальные концентрации: $[CH_2(COOH)_2]_0 = 0,032 \text{ M}$, $[KBrO_3]_0 = 0,063 \text{ M}$, $[KBr]_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_5]_0 = 0,001 \text{ M}$, $[H_2SO_4]_0 = 0,8 \text{ M}$

Наличие автокаталитических реакций в реакционных схемах Белоусова — Жаботинского и Бриггса — Раушера (табл. 2.1) приводит к появлению отрицательных слагаемых $[-(\delta x/x)^2 R w_3]$, $[-(\delta z/z)^2 R w_3]$ в соответствующих производных термодинамической функции Ляпунова для этих схем.

Интересно также отметить вклад в производную функцию Ляпунова слагаемых, связанных с наличием обратных связей (не автокаталитических). Рассмотрим две первые реакции в реакционной схеме Белоусова — Жаботинского: $A + Y \xrightarrow{k_1} X$, $X + Y \xrightarrow{k_2} P$, где вещество X получается в результате первой реакции, а расходуется

во второй. Члены, ответственные за приведенный механизм в производной функции Ляпунова, имеют вид

$$-R \left(\frac{\delta x}{x} \right) \left(\frac{\delta y}{y} \right) w_1 + R \left(\frac{\delta x}{x} \right) \left(\frac{\delta y}{y} \right) w_2.$$

Пусть в системе происходит накопление вещества X при убыли вещества Y. Тогда имеем $\delta x > 0$ и $\delta y < 0$; при этом слагаемое, ответственное за приход вещества, имеет положительный знак, а слагаемое, соответствующее уходу вещества, — отрицательный. Если вклад второго (отрицательного) слагаемого будет преобладать, в системе могут возникнуть явления неустойчивости. Таким образом, наличие обратных связей также может привести к появлению диссипативных структур.

Отметим вклад автокаталитических реакций в термокинетическую неустойчивость. Рассмотрим слагаемое в производной функции Ляпунова, ответственное за возникновение термокинетических колебаний в схеме реакций типа Белоусова — Жаботинского,

$$\left[- \left(\frac{\delta T}{T^2} \right) \left(\frac{\delta x}{x} \right) w_3 (E_3 + Q_3) \right]$$

(реакция $B + X \xrightarrow{k_3} 2X + Z$). Если увеличение температуры будет способствовать ускорению реакции w_3 , в системе может происходить накопление вещества X, т. е. $\delta T > 0 \rightarrow \delta x > 0$. Следовательно, данное слагаемое будет иметь отрицательный знак, что усиливает дестабилизацию системы.

Таким образом, при анализе термодинамической функции Ляпунова выявлен класс *химических осцилляторов*. Причинами возникновения колебательных явлений в системах с химическими реакциями являются:

- 1) наличие источников поступления вещества и энергии (открытость системы);
- 2) удаленность от равновесия, обуславливающая нелинейность системы;
- 3) наличие обратных связей в виде автокаталитической петли;
- 4) наличие простых обратных связей в реакционных схемах;
- 5) наличие термокинетических связей.

В настоящее время обнаружено несколько классов химических осцилляторов, в которых по названным выше причинам возникают явления самоорганизации в виде концентрационных колебаний. К наиболее распространенным относятся галогеносодержащие колебательные системы (рис. 2.2):

- 1) йодатные осцилляторы (реакции Брея — Либавского, Бригса — Раушера);
- 2) броматные осцилляторы (реакция Белоусова — Жаботинского);
- 3) хлоритные осцилляторы.

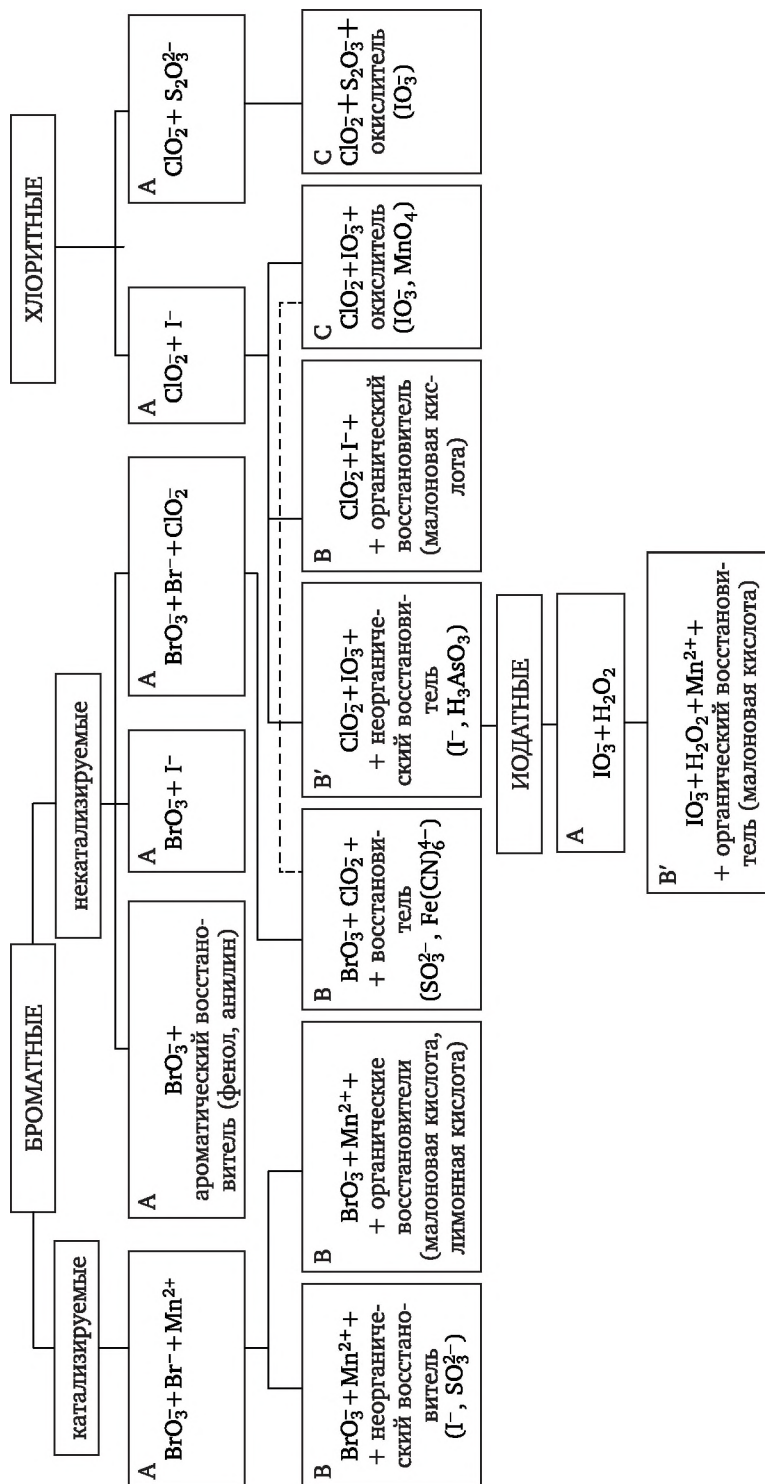


Рис. 2.2. Классификация оксоголлогенных осцилляторов:

класс А = минимальные осцилляторы (МО); класс В = МО + неорганический восстановитель; класс В' = МО + органический восстановитель; класс С = МО + окислитель; ---- взаимодействия между классами

Рассмотрим галогеносодержащие колебательные системы по группам и семействам (согласно классификации И. Эпштейна и М. Орбана [5]), каждое из которых состоит из систем, имеющих один или более общих ключевых компонентов: IO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- . Внутри каждого семейства содержится «минимальный» осциллятор (МО), из которого можно получить все остальные.

2.2.2. Йодатные осцилляторы

К йодатным осцилляторам относится разложение пероксида водорода, катализируемое йодатом (реакция Брея — Либавского). Эта реакция была описана П. Оже в 1911 г., однако только В. Брей [6] в 1921 г. удалось обнаружить в данной системе колебания (рис. 2.3).

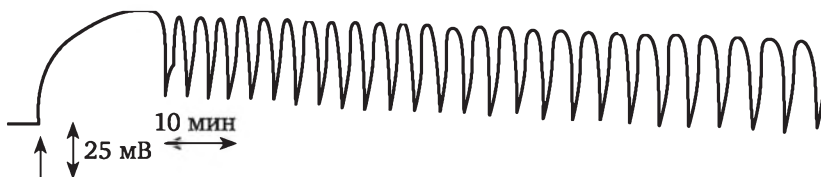


Рис. 2.3. Запись потенциала, полученного при 50 °С с помощью йодид-селективного электрода (в момент времени, отмеченный стрелкой, добавляется пероксид водорода).

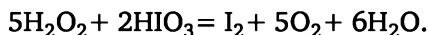
Начальные концентрации: $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,432 \text{ М}$, $[\text{H}^+]_0 = 0,0727 \text{ М}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ М}$. Объем системы — 110 мл.

Возрастание потенциала соответствует возрастанию $[\text{I}^-]$

В этом примере двойственная роль пероксида водорода H_2O_2 проявляется в окислении йода до йодноватой кислоты HIO_3 :



затем в восстановлении йодноватой кислоты до йода:



В 1931 г. В. Брей и Н. Либавский [7] провели серию исследований по реакциям соединения йода с H_2O_2 и нашли области кислотности, в которых преобладали определенные реакции. В 1951 г. была изучена [7] зависимость частоты колебаний от концентраций реагентов и температуры.

Еще одним примером йодатного осциллятора является реакция Бриггса — Раушера. Компонентами этой реакции являются пероксид водорода, йодат калия, малоновая кислота, органический субстрат, кислота (хлорная или серная) и катализатор — ион металла. Об этой реакции впервые сообщили в 1973 г. Т. Бриггс и В. Раушер [8]. В процессе этой реакции периодически изменяются концентрации йода I_2 и йодид-иона I^- . Систематические исследования реак-

ции Бриггса — Раушера провел Д. Кук [9, 10] (рис. 2.4). Он показал, что могут быть сделаны различные замены реагентов, которые не приводят к исчезновению колебаний. Так, замена малоновой кислоты ацетилацетоном приводит к уменьшению продолжительности колебательного периода, а замена марганца на ионы церия — к увеличению частоты колебаний.

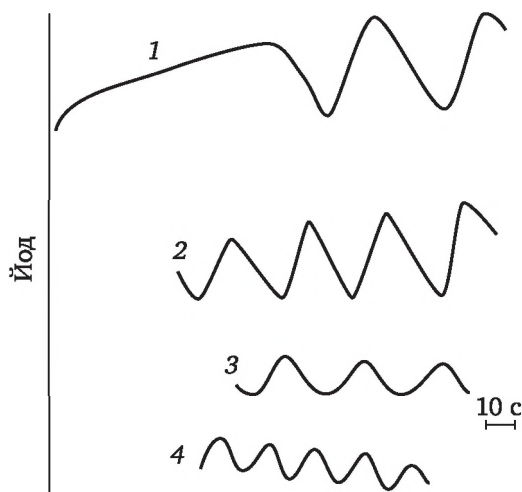
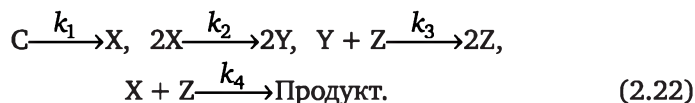


Рис. 2.4. Зависимость концентрации йода от времени в различных экспериментах:

1 — $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,10 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,91 \text{ M}$, $[\text{Mn (II)}]_0 = 0,005 \text{ M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0,03 \text{ M}$; 2 — $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,10 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,91 \text{ M}$, $[\text{Mn (II)}]_0 = 0,02 \text{ M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0,03 \text{ M}$; 3 — $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,5 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,91 \text{ M}$, $[\text{Mn (II)}]_0 = 0,005 \text{ M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0,03 \text{ M}$; 4 — $[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,10 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,91 \text{ M}$, $[\text{Mn (II)}]_0 = 0,005 \text{ M}$, $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0,07 \text{ M}$

Группа исследователей, возглавляемая К. де Кеппером, провела обширные исследования реакции Бриггса — Раушера и показала, что в этой системе наблюдается ряд интересных явлений, в том числе бифуркация Хопфа (см. подробнее о бифуркации Хопфа в главе 3, подпараграфе 3.4.2). Математическая модель Буассонда [11] реакции Бриггса — Раушера описывает колебания в соответствии со следующей схемой:

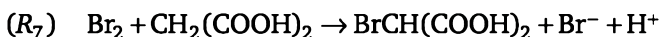
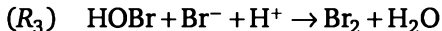
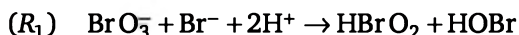


Таким образом, именно для этой схемы мы рассматривали термодинамическую функцию Ляпунова и ее производную и выявили причины, приводящие к возникновению колебаний.

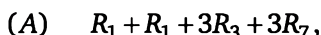
2.2.3. Броматные осцилляторы

К группе броматных осцилляторов относится окисление малоновой кислоты броматом (реакция Белоусова — Жаботинского). В 1951 г. Б. П. Белоусов обнаружил, что при окислении лимонной кислоты броматом, катализируемом ионами церия, раствор регулярно меняет свою окраску от бесцветной к желтой, затем снова к бесцветной и т. д. В 1964 г. колебания были получены А. М. Жаботинским в той же системе, но с участием малоновой кислоты в качестве восстановителя. Эта и родственные ей системы называются теперь *реакциями Белоусова — Жаботинского*. В реакции наблюдаются колебания редокс-потенциала, а также потенциала, измеряемого бромид-селективным электродом. Изучение механизма реакции обеспечило основу для теоретического исследования броматных химических осцилляторов. Авторами схемы механизма данной реакции являются Р. Филд, Е. Кереш и Р. Нойес (ФКН) [12]. В соответствии с этой схемой реакцию можно представить в виде двух процессов: А и В.

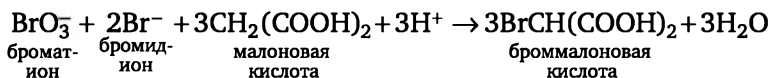
Процесс А объединяет четыре реакции (R_1, R_2, R_3, R_7):



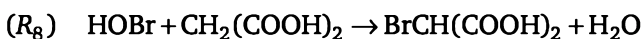
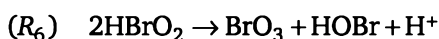
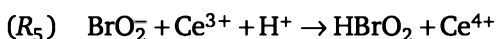
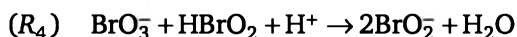
Таким образом, процесс А представляет собой суммарную реакцию



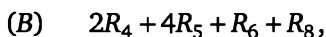
т. е.



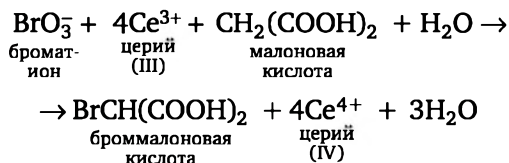
Процесс В объединяет четыре другие реакции (R_4, R_5, R_6, R_8) непосредственного взаимодействия бромат-иона с церием и малоновой кислотой:



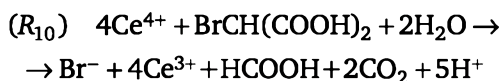
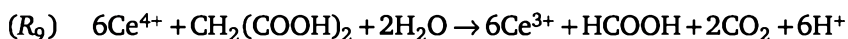
Процесс В представляет собой суммарную реакцию



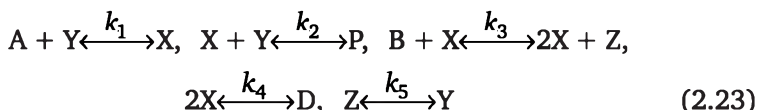
т. е.



Образующийся в результате процесса В церий (IV) реагирует с органическими компонентами системы по реакциям R_9 и R_{10} с образованием церия (III) и бромид-ионов:



Образующиеся в результате этой реакции бромид-ионы расходуются по реакции R_2 до тех пор, пока поддерживается достаточная концентрация бромистой кислоты автокаталитическими реакциями $R_4 + 2R_5$. На основе этого механизма Р. Филд и Р. Нойес [13] предложили математическую модель:



где X — HBrO_2 ; Y — Br^- ; Z — Ce^{3+} , Ce^{4+} ; A — BrO_3^- ; P — HOBr .

Именно эта кинетическая схема представлена в табл. 2.1 и проанализирована с помощью термодинамического подхода.

Теоретические и экспериментальные исследования реакции Белоусова — Жаботинского по своему числу превосходят то, что сделано в отношении любой другой колебательной реакции. Значительная часть исследований посвящена реакциям Белоусова — Жаботинского, в которых малоновая кислота заменена другим субстратом. Часть результатов исследований приведена в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Компоненты реакций Белоусова — Жаботинского

Субстрат	Катализатор
Малоновая кислота Лимонная кислота Малеиновая кислота Дибромяблочная кислота	$\text{Ce}^{\text{III, IV}}$

Окончание табл. 2.2

Субстрат	Катализатор
Бромяблочная кислота Ацетилендикарбоновая кислота Ациклические и циклические кетоны Фенол, анилин и их производные Винная кислота	
Щавелевая кислота Щавелевоуксусная кислота Щавелевая кислота / ацетон Винная кислота/ ацетон Циклогексан	Mn ^{II} , III Ce ^{II} Mn ^{II}
Циклопентанон Ацетилацетон Фосфорно-уксусная кислота Салициловая кислота 5-Сульфосалициловая кислота	Mn ^{II} , III Ce ^{IV} Ферроин
2,4-Пентадион Пирогаллол Гипофосфит натрия Аскорбиновая кислота, фруктоза Сахароза / ацетон	Mn ^{II} Mn ^{II}

Таблица 2.3

Компоненты в реакциях Белоусова — Жаботинского

Субстрат	Катализатор
Малоновая кислота	[Ag(bpy) ₂] ⁺ /[Ag(bpy) ₂] ²⁺ [Os(bpy) ₃]SO ₄ · 8H ₂ O Cr-дипиридил Ce(SO ₄) ₂ Ферроин FeSO ₄ Ru(bpy) ₃ ²⁺ Co ^{II} , Ni ^{II} , Cu ^{II} с 2,2'-дипиридилом, п-фенилендиамином, 2-гидроксихинолином, анилином Смесь Ce ^{III} , Ce ^{IV} и ферроина Смесь Ce ^{III} , Ce ^{IV} , Mn ^{II} , Mn ^{III}
Яблочная кислота	Смесь Ce ^{III} , Ce ^{IV} , Mn ^{II} , Mn ^{III}

Исследований с различными катализаторами в реакциях Белоусова — Жаботинского так же много, как и исследований с различными субстратами. Часть результатов представлена в табл. 2.3.

2.2.4. Хлоритные осцилляторы

Хлоритные осцилляторы были открыты в 1980-х гг. (см. рис. 2.2 и табл. 2.4). Первый хлоритный осциллятор — система «хлорит — йода — ортомышьяковистая кислота H_3AsO_3 » — был создан путем соединения двух автокаталитических реакций: хлорит — йодид и H_3AsO_3 — йодат. Для большинства хлоритных осцилляторов необходим проток I^- , I_2 или IO_3^- , в основном осцилляторы происходят из минимальной системы «хлорит ClO_2^- — йодид I^- ».

Таблица 2.4

Типы хлоритных осцилляторов

Реагенты + ClO_2^-		Примечания
I^-	—	Бистабильность между стационарным и колебательным состояниями
	IO_3^-	Жесткие возбуждения, бифуркационная диаграмма, сложные колебания
	BrO_3^-	—
	MnO_4^-	—
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	—
	H_3AsO_3	Первый хлоритный осциллятор
	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	Колебания в закрытом реакторе, пространственные волны
IO_3^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—
	SO_3^{2-}	—
	$\text{CH}_2\text{OH}_2\text{SO}_2$	—
	Аскорбиновая кислота	—
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—
I_2	SO_3^{2-}	—
	I^-	—
IO_3^-	I^- , малоновая кислота	Сложные колебания, хаос
SO_3^{2-}	SO_3^{2-}	—
BrO_3^-	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—
	H_3AsO_3	—
	Sn^{2+}	—

В последние годы появился ряд работ по исследованию хлоритных осцилляторов [14—18]. В [14] был получен новый хлоритный осциллятор в системе Cl^- — Br^- и Cl^- — тиоцианат в проточном ре-

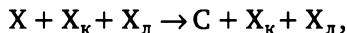
акторе с непрерывным перемешиванием. Наблюдалось колебание концентрации Br^- .

Известным хлоритным осциллятором, который не требует второго галогеносодержащего соединения, является реакция хлорит — тиосульфат. Для этой реакции характерны сложные колебания окислительно-восстановительного потенциала и концентрации H^+ : кроме бистабильности и простых периодических колебаний [17], в ней наблюдаются сложные периодические, аperiodические [5] и хаотические колебания при $\text{pH} = 4$ [18].

2.3. Метод термодинамических функций Ляпунова при определении размера реактора для осуществления устойчивого режима

Вспользуемся методом анализа избыточного производства энтропии (или методом термодинамических функций Ляпунова) для исследования устойчивости режимов (о термодинамических функциях Ляпунова см. подробно в параграфе 2.1).

Рассмотрим периодический емкостной реактор смешения с охлаждением через рубашку, в котором происходит гетерогенная реакция



где X — исходное вещество; $\text{X}_\text{к}$ — катализатор; $\text{X}_\text{л}$ — легирующая добавка; C — продукт реакции.

Это реакция нулевого порядка по основному компоненту и первого порядка по концентрации катализатора, скорость которой определяется соотношением

$$w = \frac{dx}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E_0 + ax_\text{л}}{RT}\right)x_\text{к}, \quad (2.24)$$

где w — скорость реакции; x , $x_\text{л}$, $x_\text{к}$ — концентрация исходного вещества, легирующей добавки и катализатора соответственно; k_0 — константа скорости реакции; E_0 — энергия активации при отсутствии легирующей добавки; a — параметр, учитывающий влияние легирующей добавки.

Ряд процессов с таким типом реакции необходимо вести при наибольшей температуре (так как степень превращения повышается с увеличением температуры), но такой, при которой не изменялось бы физическое состояние веществ, участвующих в реакции (например, не происходило бы кипения вещества X).

Таким образом, необходимо установить стационарный тепловой режим в реакторе за счет подачи охлаждающей воды (реакция эк-

зотермическая), обеспечивающий высокую степень превращения. В общем случае реакторы периодического действия функционируют при нестационарных режимах, поэтому вопрос об устойчивости стационарных состояний этого типа аппаратов обычно не имеет смысла. Для реакций нулевого порядка изменения температуры в реакторе имеют вид

$$\rho C_T \frac{dT}{dt} = Qk_0 \exp\left(-\frac{E_0 + \alpha x_{\text{л}}}{RT}\right) + K_T S(T_0 - T), \quad (2.25)$$

где C_T — теплоемкость смеси; Q — тепловой эффект реакции; K_T — коэффициент теплопередачи; S — поверхность теплообмена; T_0 — температура хладагента.

Для таких реакций при допущении о незначительности изменений теплоемкости реакционной массы C_T и коэффициента теплопередачи K_T в ходе процесса правая часть уравнения (2.25) не зависит от концентрации реагента X . Это свидетельствует о возможности установления стационарного теплового режима для рассматриваемого реакционного процесса.

Для изучения устойчивости стационарного теплового режима используем в качестве функции Ляпунова соотношение (2.21). Так как функция

$$\int_V \delta^2 S dV$$

всегда отрицательна, то для исследования устойчивости режима нужно определить знак производной функции Ляпунова

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S dV.$$

Учитывая, что процесс протекает в реакторе идеального смешения и флуктуации могут происходить в основном только по температуре, производную функции Ляпунова запишем в виде

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S dV = V \left[-\frac{wBQ}{RT^4} (\delta T)^2 + \frac{KS}{VT^2} (\delta T)^2 \right], \quad (2.26)$$

где $B = E_0 + \alpha x_{\text{л}}$.

Для того чтобы тепловой режим в реакторе был устойчив, достаточно потребовать, чтобы выражение (2.26) было неотрицательным. Из соотношения (2.26) следует, что вклад члена, связанного с теплоотводом через стенку реактора, является положительным, причем чем меньше размер аппарата, тем больше положительный вклад этого члена. Увеличение значения коэффициента теплопередачи также приводит к усилению вклада второго слагаемого в величину производной функции Ляпунова (2.26). Следовательно, устойчивость теплового режима зависит от размера реактора

и от физико-химических свойств теплопередающей поверхности реактора. Наоборот, изменение параметров, приводящих к возрастанию степени превращения реагента, увеличивает отрицательный вклад первого слагаемого в соотношение (2.26). Так, повышение концентрации катализатора приводит к усилению отрицательного вклада первого слагаемого. Следовательно, устойчивость теплового режима зависит от значений концентраций веществ, влияющих на степень превращения реагентов.

Пример 2.1

Боросиликатные соединения нашли широкое применение в качестве исходных продуктов для волоконно-оптических линий связи. Одной из основных стадий синтеза этих композиций является жидкофазный каталитический гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии борной кислоты и катализатора HNO_3 . В результате последующей термообработки получается система $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$, состав которой полностью определяется соотношением ТЭОС и борной кислоты при гидролизе. Гетерогенная реакция гидролиза имеет нулевой порядок по концентрации ТЭОС и первый порядок по концентрации катализатора [19, 20].

Параметры системы имеют следующие значения:

$$k_0 = 0,18416 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}; E_0 = 27,59 \text{ кДж/моль};$$

$$a = 0,467 \text{ кДж/моль}^2;$$

$$0,135 \leq x_{\text{л}} \leq 0,75 \text{ моль/л}; 0,001 \leq x_{\text{к}} \leq 0,002 \text{ моль/л};$$

$$Q = 44,32 \text{ кДж/моль}; K_T = 151 \text{ Вт/м}^3.$$

Для получения продукта гидролиз должен протекать в изотермическом режиме при температуре 343 К.

Требуется определить диаметр реактора, в котором можно было бы осуществить устойчивый стационарный тепловой режим.

Решение

Диаметр реактора должен быть таким, чтобы соотношение (2.26) было неотрицательным.

Ниже приведены расчетные значения диаметра реактора D для гидролиза ТЭОС в присутствии борной кислоты и катализатора HNO_3 при $T = 343 \text{ К}$.

$x_{\text{л}}$, моль/л	$x_{\text{к}}$, моль/л	D , м
0,135	0,002	0,290
0,500	0,002	0,310
0,700	0,002	0,320
0,800	0,002	0,324
0,800	0,001	0,650

Пример 2.2

Рассмотрим жидкофазный каталитический гидролиз ТЭОС в присутствии водорастворимых солей легирующих элементов (водные растворы нитратов натрия и неодима). Скорость химической реакции описывается

соотношением (2.24), параметры которого принимают следующие значения [20]:

$$k_0 = 0,18416 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1};$$

$$E = E_0 + \beta_{\text{Na}} x_{\text{Na}} + \beta_{\text{Nd}} x_{\text{Nd}}; E_0 = 27,48 \text{ кДж/моль}; \beta_{\text{Na}} = 3,42 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{л/моль}^2;$$

$$\beta_{\text{Nd}} = 19,86 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{л/моль}^2;$$

$$0,001 \leq x_{\text{K}} \leq 0,002 \text{ моль/л}; 0 \leq x_{\text{Na}} \leq 1,2 \text{ моль/л}; 0 \leq x_{\text{Nd}} \leq 0,13 \text{ моль/л}.$$

Для получения продукта необходимого качества гидролиз должен протекать в изотермическом режиме при температуре 333 К.

Требуется определить диаметр реактора, в котором можно было бы осуществить устойчивый тепловой режим.

Решение

Диаметр реактора определяется из условия неотрицательности выражения (2.26).

Ниже приведены расчетные значения диаметра реактора D для гидролиза ТЭОС в присутствии водорастворимых солей легирующих элементов при $T = 333 \text{ К}$.

x_{K} , моль/л	x_{Na} , моль/л	x_{Nd} , моль/л	D , м
0,002	0,16	0,00	0,43
0,002	1,20	0,13	3,29
0,002	0,00	0,13	2,07

2.4. Метод термодинамических функций Ляпунова для исследования устойчивости гидродинамических режимов в аппарате со взвешенным слоем

В параграфе 2.1 в качестве термодинамической функции Ляпунова рассматривалась вторая вариация энтропии $\rho^2 \delta S$. При этом не учитывалось конвективное движение в фазах.

Для того чтобы учесть конвективное движение в фазах с целью исследования устойчивости гидродинамических режимов, введем еще одну термодинамическую функцию Ляпунова:

$$\rho \delta^2 Z = \rho \delta^2 S - \frac{\rho_1}{T_1} (\delta v_1)^2 - \frac{\rho_2}{T_2} (\delta v_2)^2. \quad (2.27)$$

Из формулы (2.27) следует, что эта функция отрицательна в окрестности стационарного состояния, а в стационарном состоянии равна нулю. Тогда производную термодинамической функции Ляпунова (2.27) можно записать следующим образом (см. вывод более подробно в [1]); обозначения приняты такие же, как в параграфе 2.1):

$$\int_V \frac{d}{dt} (\rho \delta^2 Z) dV = \int_V \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\delta v_{1i}}{T_1} \delta \tau_{ij} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\delta (P_1 \alpha_1)}{T_1} \delta v_{1j} \right) + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\delta(P_2 \alpha_2)}{T_2} \delta v_{2i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{r_1 v_{1j}}{T_1} \frac{1}{2} (\delta v_{1j})^2 \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{r_2 v_{2j}}{T_2} \frac{1}{2} (\delta v_{2j})^2 \right) - \\
 & - \frac{\partial}{\partial x_j} (\delta q_1 \delta T_1^{-1}) \Bigg] + \left[\delta q_{12} X_{12}^T + \delta q_1 \delta X_1^T - d\tau_{ij} \left(\frac{1}{T_1} \frac{\partial}{\partial x_j} \delta v_{1j} + \delta T_1^{-1} \frac{\partial}{\partial x_j} v_{1i} \right) - \right. \\
 & - \left(\delta(P_1 \alpha_1) \frac{1}{T_1} \frac{\partial}{\partial x_j} \delta v_{1i} + P_1 \alpha_1 \delta T_1^{-1} \frac{\partial}{\partial x_j} v_{1i} \right) - \left(\delta(P_1 \alpha_2) \frac{1}{T_2} \frac{\partial}{\partial x_j} \delta v_{2i} + \right. \\
 & + P_1 \alpha_2 \delta T_2^{-1} \frac{\partial}{\partial x_j} v_{2i} \Bigg) + \delta(\rho_2 f_{12i}) \left(\frac{\delta v_{1i} - \delta v_{2i}}{T_1} + (v_{1i} - v_{2i}) \delta T_1^{-1} \right) + \\
 & + \rho_2 f_{12i} \delta v_{2i} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) - \left(\delta \tau_{ij} \delta T_1^{-1} + \frac{\delta v_{1i}}{T_1} \delta(\rho_1 v_{1i}) \right) \frac{\partial}{\partial x_j} v_{1i} - \\
 & - \left(\delta(P_1 \alpha_2) \delta v_{2i} + \frac{(\delta v_{2i})^2}{2} \rho_2 v_{2j} \right) \frac{\partial}{\partial x_j} T_2^{-1} - \\
 & - \delta \left(P_1 \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_j} \right) \frac{\delta v_{2i}}{T_2} - \left(\frac{\delta v_{2i}}{T_2} \delta(\rho_2 v_{2i}) \right) \frac{\partial}{\partial x_j} v_{2i} - \delta \left(P_1 \frac{\partial}{\partial x_j} \alpha_1 \right) \frac{\delta v_{1i}}{T_1} - \\
 & - P_1 v_{1i} \delta T_1^{-1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_j} - P_1 v_{2i} \delta T_2^{-1} \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_j} + \frac{1}{2T_1} (\delta v_{1i})^2 \frac{\partial}{\partial x_j} \rho_1 v_{1j} + \\
 & + \frac{1}{2T_2} (\delta v_{2i})^2 \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_2 v_{2j}) - \frac{\delta v_{1i}}{T_1} \delta(\rho_1 F_1) - \frac{\delta v_{2i}}{T_2} \delta(\rho_2 F_2) \Bigg] \cdot dV, \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

где v_{1i} — проекция скорости сплошной среды на ось x_i ; v_{2i} — проекция скорости дисперсной среды на ось x_i ; X_{12}^T — движущая сила теплообмена между сплошной и дисперсной фазами; X_1^T — движущая сила процесса переноса тепла в сплошной среде.

Будем рассматривать в аппаратах цилиндрического типа взвешенный слой, состоящий из частиц одного размера. Рассматривается только гидродинамическая устойчивость, следовательно, $T_2 = T_1 = T = \text{const}$.

Полагаем, что частицы находятся во взвешенном состоянии и $v_2 = 0$, $\delta v_2 = 0$. Пренебрегаем изменением давления и скорости по сечению аппарата, а также изменением порозности и скорости газа по высоте аппарата. С учетом принятых допущений соотношение (2.28) будет иметь вид

$$\begin{aligned}
 \int_{x=0}^H \frac{d}{dt} (\rho \delta^2 Z) dx = \int_0^H \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\delta(\rho_1 \alpha_1)}{T} \delta v_1 \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\rho_1 v_1}{T} (\delta v_1)^2 \right] + \right. \\
 \left. + \frac{\delta(\rho_2 f_{12})}{T} \delta v_1 - \delta(\rho_1 g) \frac{\delta v_1}{T} \right\} dx,
 \end{aligned}$$

где H — высота взвешенного слоя; α_1 — порозность слоя; g — ускорение силы тяжести.

После интегрирования последнее соотношение выглядит следующим образом:

$$\int_{x=0}^H \frac{d}{dt}(\rho \delta^2 Z) dx = - \frac{\delta v_1 \delta(\Delta P \alpha_1)}{T} + \frac{\delta(\rho_2 f_{12})}{T} (\delta v_1) H - \frac{\delta(\rho_1 g)}{T} (\delta v_1) H, \quad (2.29)$$

где ΔP — перепад давления в слое.

Запишем зависимости для перепада давления в слое ΔP [21] и силы сопротивления f_{12} между слоем и сплошной фазой:

$$\Delta P = \left[\frac{150(1-\alpha_1)^2}{\alpha_1^3} \frac{\mu v_1}{d^2} + 1,75 \frac{(1-\alpha_1)}{\alpha_1^3} \frac{\rho_1^0 v_1^2}{d} \right] H; \quad (2.30)$$

$$f_{12} = \frac{3}{4} \frac{\rho_1^0}{\rho_2^0} \frac{C_d}{d} \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1^{*2}} v_1^2, \quad (2.31)$$

где C_d — коэффициент сопротивления;

$$C_d = \frac{18,5}{Re_{12}^{0,6}},$$

где

$$Re_{12} = \frac{\rho_1 v_1 d}{\mu}, \quad 13 \leq Re_{12} \leq 500.$$

Первый член в зависимости Эргана (2.30) доминирует при низких значениях критерия Re_{12} , второй член доминирует при высоких значениях Re_{12} (вплоть до $Re_{12} = 2000$).

С учетом зависимостей (2.30) и (2.31) соотношение (2.29) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \int_0^H \frac{d}{dt}(\rho \delta^2 Z) dx = & \left\{ \frac{300 \mu v_1 (1-\alpha_1)}{d^2 \alpha_1^3} + \frac{1,75 \rho_1^0 v_1^2 (2-\alpha_1)}{d \alpha_1^3} + \right. \\ & \left. + \frac{3}{4} \frac{\rho_1^0 18,5 v_1^{0,6} v_1^{1,4}}{\alpha_1^{*2}} \frac{\alpha_1 (2-3 \alpha_1)}{d^{1,6}} + \rho_1^0 g \right\} \times \\ & \times \frac{H}{T} \delta \alpha_1 \delta v_1 + \left\{ - \left[\frac{150(1-\alpha_1)^2 \mu}{\alpha_1^3 d^2} + \frac{2 \cdot 1,75 (1-\alpha_1) \rho_1^0 v_1}{\alpha_1^3 d} \right] \alpha_1 + \right. \\ & \left. + \frac{3}{4} \frac{\rho_1^0 18,5 v_1^{0,6} (1-\alpha_1) \alpha_1^2 \cdot 1,4 v_1^{0,4}}{\alpha_1^{*2} d^{1,6}} \right\} \frac{H}{T} (\delta v_1)^2. \quad (2.32) \end{aligned}$$

Для того чтобы гидродинамический режим (v_1, α_1) был устойчивым, достаточно, чтобы соотношение (2.32) было неотрицательно. Когда скорость сплошной фазы v_1 становится больше скорости начала псевдооживления, слой расширяется соответственно повышению скорости потока [21]. Расстояние между частицами увеличивается таким образом, что сопротивление каждой частицы остается равным ее массе, благодаря чему она поддерживается во взвешенном состоянии. Существует корреляция между скоростью v_1 и значением порозности α_1 [21] в виде

$$v_1 = v_{\text{вит}} \alpha_1^n, \quad (2.33)$$

где $v_{\text{вит}}$ — скорость витания частицы;

$$n = \begin{cases} 4,65 & \text{при } Re_{12} < 0,2; \\ 4,35 & \text{при } Re_{12}^{-0,3}, 0,2 \leq Re_{12} < 1; \\ 4,45 & \text{при } Re_{12}^{-0,1}, 1 \leq Re_{12} \leq 500; \\ 2,39 & \text{при } Re_{12} > 500. \end{cases}$$

Подставляя зависимость (2.33) в соотношение (2.32), с учетом

$$\delta v_1 = v_{\text{вит}} n \alpha_1^{n-1} \delta \alpha_1$$

определим пределы существования гидродинамической устойчивости взвешенного слоя с помощью гидродинамического критерия:

$$\left\{ \frac{150\mu(1-\alpha_1)[(2-n)+n\alpha_1]}{d^2\alpha_1^3} + \frac{1,75\rho_1^0 v_1^2 [\alpha_1(2n-1) + 2(1-n)]}{d\alpha_1^3} + \right. \\ \left. + \frac{3\rho_1^0 18,5v^{0,6} v_1^{0,4} \alpha_1(1,4n+2) - \alpha_1(1,4n+3)}{4 d^{1,6} \alpha_1^{*2}} - \frac{\rho_1^0 g}{v_1} \right\} \times \\ \times \frac{H}{T} (\delta v_1)^2 \geq 0. \quad (2.34)$$

Скорости потока, при которых неравенство (2.34) является положительным, соответствуют устойчивому режиму псевдооживления.

Был проведен расчет гидродинамической устойчивости взвешенного слоя для частиц плотностью 1380 кг/м^3 размерами от 1 до 5 мм при взвешивании их в потоке воздуха плотностью 1205 кг/м^3 и вязкостью $\nu = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$. Зависимость между стационарными значениями скорости и порозности взвешенного слоя определялась соотношением (2.33), причем

$$v_{\text{вит}} = \begin{cases} 4,85 & \text{при } d = 0,001; \\ 7,4 & \text{при } d = 0,002; \\ 9,3 & \text{при } d = 0,003; \\ 10,8 & \text{при } d = 0,004, \end{cases}$$

где d — диаметр частицы, м.

Из неравенства (2.34) определяли диапазон изменения порозности, в пределах которого гидродинамический режим устойчив. Результаты расчета на ЭВМ по неравенству (2.34) представлены в табл. 2.5. Скорость газа изменяли от скорости псевдооживления до скорости витания, значения порозности — от 0,36 (плотная упаковка) до 0,95 («разбавленная фаза»).

Таблица 2.5

Условия устойчивости гидродинамического режима

Ско- рость газа v_1 , м/с	Показатель степени n в соотношении (2.33)	Равновесная по- розность α_1 по соотношению (2.33)	Предел изме- нения порозности $\alpha_{1N} \leq \alpha_1 \leq \alpha_{1b}$	Устойчи- вость режима*
$d = 0,001 \text{ м}$				
0,36	3,24	0,44	0,36—0,95	+
0,86	2,97	0,55		
1,26	2,86	0,62	0,50—0,95	
1,66	2,78	0,68	0,55—0,95	
2,06	2,72	0,73	0,60—0,95	
2,46	2,67	0,78		
2,86	2,63	0,82		
3,26	2,60	0,86	0,65—0,95	
3,66	2,57	0,90		
$d = 0,003 \text{ м}$				
0,99	2,62	0,42	0,60—0,95	—
1,29	2,55	0,46	0,65—0,95	
1,69	2,46	0,50		
2,09	2,41	0,56	0,70—0,95	
2,49	2,39	0,58		
2,89		0,61		
3,29		0,65		
3,89		0,69		
4,09		0,70		
4,49		0,74		
4,89		0,76		
5,29		0,78		
5,69		0,81		
6,09		0,84		
				+

Окончание табл. 2.5

Ско- рость газа v_1 , м/с	Показатель степени n в соотношении (2.33)	Равновесная по- розность α_1 по соотношению (2.33)	Предел изме- нения порозности $\alpha_{1N} \leq \alpha_1 \leq \alpha_{1b}$	Устойчи- вость режима*
6,49		0,86	0,75—0,95	
6,89		0,88		
7,29		0,90		
$d = 0,004$ м				
1,26	2,49	0,42	0,70—0,95	—
1,66	2,42	0,46		
2,06	2,39	0,50		
2,46		0,54		
2,86		0,57		
3,06		0,59		
3,46		0,62		
3,86		0,65		
4,26		0,68		
4,66		0,70		
5,06		0,73		
5,46		0,75		
5,86	0,77			
6,26	0,79			
6,66	0,82			
7,06	0,84			
7,46	0,86			
7,86	0,88			
8,06	0,89			
8,46	0,90			
				+

* Знак «плюс» (+) означает устойчивость гидродинамического режима, знак «минус» (–) — его неустойчивость.

Из расчетов по неравенству (2.34) гидродинамической устойчивости взвешенного слоя для частиц различного диаметра следует (см. табл. 2.5), что чем меньше частицы, тем более устойчив гидродинамический режим кипящего слоя. Так, для частиц диаметром 1 мм гидродинамический режим кипящего слоя является устойчи-

вым во всем диапазоне изменения скорости потока: от скорости начала псевдооживления $v_1 = 0,36$ м/с ($\alpha_1 = 0,44$) до скорости режима «разбавленная фаза» $v_1 = 3,66$ м/с ($\alpha_1 = 0,9$) (см. табл. 2.5). Однако уже для частиц размером 3 мм режимы скоростей от $v_1 = 0,99$ м/с, $\alpha_1 = 0,42$ (теоретическая скорость начала псевдооживления) до $v_1 = 3,89$ м/с, $\alpha_1 = 0,69$ являются неустойчивыми, и только начиная со скорости режима «разбавленная фаза» гидродинамические режимы вновь становятся устойчивыми (табл. 2.5). Для частиц диаметром 4 мм при одном и том же значении скорости потока газа (например, $v_1 = 6,2$ м/с) диапазон пульсации порозности для осуществления устойчивого режима уже, чем для частиц диаметром 3 мм (см. табл. 2.5).

В литературе имеется подтверждение вышесказанному. В работе [22] проводится различие между псевдооживлением мелких частиц размером до 0,8 мм и крупных размером более 1,5 мм. В работе [23] показано, что с увеличением диаметра частиц интервал существования неустойчивого режима расширяется и для крупных частиц этот неустойчивый режим легко возникает даже при псевдооживлении жидкостью. Размер частиц оказывает заметное влияние на характер псевдооживления [21]: более плавного псевдооживления можно ожидать с уменьшением размера частиц, а также с увеличением доли мелких частиц в слое. Из расчетов по неравенству (2.34) следует, что режим псевдооживления лучше проводить для частиц диаметром не более 1 мм, а режим фонтанирования, соответствующий большим скоростям, чем при режиме псевдооживления, и значениям порозности $0,75 \leq \alpha_1 \leq 0,90$, может быть пригоден для крупных частиц, что, собственно, и наблюдается на практике: в аппаратах фонтанирующего слоя сушат достаточно крупные частицы (порядка нескольких миллиметров).

Из критерия гидродинамической устойчивости взвешенного слоя (2.34) (см. табл. 2.5) также следует, что повышение скорости потока газа ухудшает устойчивость процесса псевдооживления. Так, при скорости газа $v_1 = 1,26$ м/с (см. табл. 2.5) диапазон изменения порозности, при которой осуществляется устойчивый режим ($0,50 \leq \alpha_1 \leq 0,95$), шире, чем при скорости $v_1 = 3,66$ м/с ($0,65 \leq \alpha_1 \leq 0,95$).

Полученный результат хорошо согласуется с экспериментальными данными. Показано [24], что увеличение скорости потока газа приводит к ухудшению однородности слоя и увеличению амплитуды пульсаций (порозности, плотности, давления слоя).

Следует также отметить, что если при пульсации порозность становится выше равновесной, то слою легче вернуться в прежнее состояние (т. е. осесть, «сузиться»), нежели если порозность становится меньше критического значения порозности при данной скорости.

2.5. Осцилляторы при кристаллизации малорастворимых веществ

В большинстве работ, посвященных явлениям самоорганизации, основное внимание уделяется процессам, происходящим в гомогенных системах. Между тем первый колебательный процесс, обнаруженный среди химических реакций, относится к гетерогенным. В 1896 г. Р. Лизеганг впервые наблюдал вокруг кристалла нитрата серебра, помещенного в гель, содержащий дихромат калия, образование концентрических колец осаждающегося дихромата серебра. Первое обоснование возникновения периодических структур типа колец Лизеганга было дано В. Оствальдом в 1897 г. на основании развитых им представлений о пересыщении растворов [25].

Периодичность обусловлена переходом раствора из метастабильного состояния в лабильное, и наслоения служат доказательством существования метастабильных границ. Когда концентрация продукта реакции, образовавшегося за счет взаимодействия реагентов (внутреннего, находящегося в растворе, и внешнего, поступающего в него), достигает метастабильной границы, начинается выпадение осадка. Образование наслоений обусловлено передвижением пересыщенного раствора, расположенного за метастабильной границей. Этот раствор как бы сносится током диффундирующего внешнего компонента. За метастабильной границей при встрече потока внешнего компонента с новыми порциями внутреннего компонента вновь начинается образование пересыщенного раствора продукта реакции, концентрация которого постепенно возрастает, пока вновь не достигнет метастабильной границы. Процесс повторяется.

Для реализации оствальдовской модели образования периодических структур необходимо, чтобы имели место достаточно высокие степени пересыщения, что возможно при кристаллизации малорастворимых веществ (МРВ).

Кристаллизация МРВ — особый случай кристаллизации из растворов. Деление веществ на хорошо растворимые и малорастворимые носит условный характер. Обычно к малорастворимым относятся вещества, имеющие растворимость в воде меньше растворимости гипса (< 10 г/л).

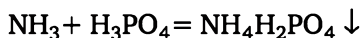
Отдельное рассмотрение процесса кристаллизации МРВ не случайно и обусловлено следующими причинами.

1. Число соединений, имеющих указанную растворимость, достаточно велико; эти соединения осаждаются в виде кристаллов.

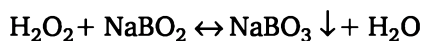
2. Имеют место иные способы создания пересыщения. В отличие от веществ с хорошей растворимостью, для создания пересыщения в которых преобладают изотермический и изогидрический способы, а также выпаривание, основным способом создания пересыщения в МРВ является проведение химических превращений.

Химические реакции осаждения подразделяются на следующие две группы.

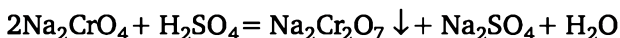
1. *Реакции присоединения*, например взаимодействие аммиака и фосфорной кислоты с образованием моноаммонийфосфата:



или пероксида водорода и метабората натрия с образованием пербората натрия NaBO_3 :



2. *Реакции обменного разложения*, когда один из вновь образующихся компонентов является менее растворимым и высаливается из раствора, например



Вторая группа реакций более широко распространена.

Кристаллизацию в результате химической реакции осаждения широко используют как в крупнотоннажных производствах (например, в производстве бикарбоната натрия при взаимодействии раствора NaCl или в производстве сульфата аммония из аммиака и серной кислоты), так и в небольших производствах (например, получение пербората натрия).

Кристаллизация МРВ отличается от кристаллизации хорошо растворимых веществ по широте концентрационного диапазона и степени пересыщения в ходе кристаллизации. Степень пересыщения составляет от нескольких единиц до $4 \cdot 10^5$ % (мас.) и выше в случае плохо растворимых гидроксидов железа, аммония, хрома и др.

Анализ механизмов роста и зарождения кристаллов показывает, что кристаллизация хорошо растворимых веществ протекает по механизму вторичной нуклеации (образование твердой фазы в присутствии кристаллов), в то время как зарождение кристаллов МРВ протекает спонтанно, по механизму первичной нуклеации. Для вторичной нуклеации установлены корреляции между пересыщением и скоростями нуклеации и роста кристаллов. Кристаллизация МРВ — это кристаллизация из сильно пересыщенных растворов, для которых подобного рода корреляции теряют силу.

При кристаллизации МРВ пересыщение — результат химических превращений, приводящих к образованию кристаллического осадка в объеме кристаллизатора. Осадок МРВ, как правило, неустойчив, в нем идут самопроизвольные процессы роста кристаллов, так называемое *созревание* или *старение*. Изменение размеров кристаллов может происходить за счет растворения мелких кристаллов и роста крупных частиц — это *оствальдовское созревание*. Таким образом, основные стадии на молекулярном уровне и уровне еди-

ничного кристалла при кристаллизации МРВ — это стадии химического превращения, нуклеации, роста и растворения. Стадия химического превращения обычно быстрая ионная реакция, и скорость создания пересыщения определяется скоростью подачи раствора, содержащего ион-осадитель.

Поскольку в случае МРВ нуклеация происходит по первичному механизму [26—28], характеризующемуся возникновением твердой фазы при отсутствии кристаллов осаждаемого вещества, различают первичную гомогенную и первичную гетерогенную нуклеации. В первом случае нуклеация происходит в среде, не содержащей твердой фазы, а во втором — в присутствии твердых частиц другого вещества — пыли, коллоидных частиц.

Анализ механизмов роста кристаллов МРВ в сильнопересыщенных растворах показывает [29—32], что в основном рост осуществляется по блочному механизму. Кристалл РВ растет в условиях, приближающихся к равновесным, он как бы «пробует» много конфигураций, прежде чем находит состояние с наиболее стабильной структурой. Равновесный кристалл формируется медленно, постоянно подвергаясь переупорядочению. Е. Б. Трейвус [33] настаивает на том, что должна быть единая кинетическая схема, на основании которой можно было бы объяснить особенности кристаллизации как тех, так и других веществ. Согласившись с Е. Б. Трейвусом, мы полагаем, что должна быть не единая кинетическая схема, а некие причины, приводящие к разным механизмам кристаллизации. Эти причины должны быть универсальными, т. е. именно от них должен зависеть механизм, по которому пойдет кристаллообразование. Как будет показано ниже, этими причинами являются скорость создания пересыщения и способность системы удерживать пересыщение (т. е. находиться в условиях, далеких от равновесия). В работах [34—38] отмечено, что при росте кристаллов в условиях, далеких от равновесия, формы роста не отвечают правилу Браве: наблюдается образование складок, сборок, хвостов ласточки, бабочек, различных омбилик (эллиптических, параболических, гиперболических), т. е. именно в неравновесных условиях проявляется многообразие поведения систем и возникают диссипативные структуры, характеризующиеся разнообразием геометрии.

Новейшие экспериментальные результаты изучения кристаллизации показали, что в определенных условиях скорость роста кристаллов может флуктуировать [39—44]. При этом процесс кристаллизации приобретает ряд качественных особенностей, необъяснимых в рамках классической термодинамической модели. Например, вместо ожидаемого монодисперсного состава кристаллов при гетерогенной кристаллизации на готовых затравочных микрокристаллах одинакового размера (когда исключается флуктуационное зарождение элементов новой фазы) часто получают результирующее распределение с сильными вариациями размеров [40—42].

Если пересыщение превышает критическую величину, термодинамическое состояние кристаллизующейся системы становится неустойчивым. При этом система переходит в новый режим, а образующаяся диссипативная структура — кристалл — возникает и существует за счет диссипативных процессов, характеризующихся отличным от нуля производством энтропии. Так, цинк, который кристаллизуется при электроосаждении в виде фрактала (*фрактал* — объект, масса которого определяется зависимостью от его объема в дробной степени), несомненно, представляет собой именно такую диссипативную структуру [45].

Еще одним примером образования диссипативных структур является кристаллизация сплава $Mg_{32}-(Al, Zn)_{49}$, при которой обнаруживается пятая ось симметрии, совершенно нехарактерная для кристаллов при крайне быстром охлаждении [46].

Интересный пример ритмической кристаллизации описан в [47]. Каплю 0,1 молярного раствора трибензиламина в CCl_4 или 0,04 моль/л трибензиламина в $CHCl_3$ или бензоле помещали на предметное стекло. При испарении растворителя вокруг центров кристаллизации образовывались концентрические окружности (рис. 2.5). Исследования закристаллизовавшегося трибензиламина под электронным микроскопом УВМ-100, а также под поляризационным микроскопом показали, что центр кристаллизации и окрестности окружностей имеют кристаллическую структуру. Ритмичную кристаллизацию наблюдали также в расплавах серы, метола, салициловых кислот.



Рис. 2.5. Образование осадка трибензиламина в хлороформе при испарении растворителя

Уникальный пример автоколебательных процессов при образовании твердой фазы из раствора приведен в работе [48]. Авторы наблюдали за периодическим образованием гидроксидов железа, свинца, алюминия, хрома, магния, их смесей и скоростями про-

движения фронта реакционной зоны. Эксперименты проводили под микроскопом в проходящем свете. Каплю осаждаемого вещества помещали на предметное стекло и покрывали его покровным стеклом. Реакционная зона имела вид сплошной капли диаметром 1—2 мм. Осадитель (раствор аммиака, аммиачно-карбонатный раствор и др.) подвели пипеткой к краю покровного стекла, после чего он капиллярными силами втягивался в пространство между покровным и предметным стеклами. Ширина щели была равна высоте сплюсненной капли осаждаемого вещества.

Далее наблюдали за развитием реакционных зон, фиксируя последовательные превращения окрашенных гидроксидов на цветную пленку скоростной кинокамеры. В результате выяснено, что твердая фаза выделяется периодически, а реакционная зона продвигается, пульсируя, к центру капли. После нейтрализации капли раствора нитрата железа осадок представлял собой набор концентрических окружностей. Кольца образовавшихся осадков основных солей железа и гидроксида железа имеют разную окраску: темно-коричневый цвет — у скоагулировавшегося гидроксида железа, желто-оранжевый — у солеобразных частиц основных солей железа. Разная окраска удобна для наблюдения процесса во времени.

Позади первого (основного) фронта наблюдается вторичный реакционный фронт, он стремится догнать основной. На основании данных киносъемки была рассчитана скорость продвижения границы реакционной зоны. Ее рассчитывали по данным перемещения границы раздела фаз «осадок — осаждаемое вещество» в радиальном направлении во времени (рис. 2.6). Как следует из рис. 2.6, продвижение фронта реакции носит пульсирующий, периодический характер.

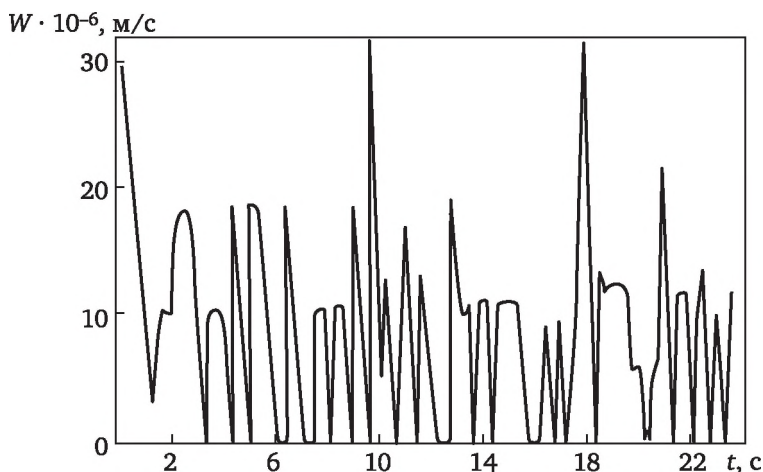


Рис. 2.6. Зависимость скорости W продвижения границы реакционной зоны от времени t для реакции нейтрализации нитрата железа аммиачной водой при температуре 25 °С

Общим выводом рассмотренных работ является обязательное наличие некоторых критических условий для образования периодических структур. Критические условия определяются степенью пересыщения и критической концентрацией.

Для нахождения истинных причин возникновения диссипативных структур при кристаллизации рассмотрим производную термодинамической функции Ляпунова — избыточное производство энтропии для процесса кристаллизации [49]:

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S = \delta J \delta X + \rho_2^0 \mu_0 \delta \eta \delta \frac{X}{T}, \quad (2.35)$$

где S — энтропия системы; J — скорость зародышеобразования;

$$J = \rho_2^0 r_0 k_0 \exp(-E / RT) \ln(c / c_s)^n,$$

где ρ_2^0 — плотность кристалла; r_0 — размер (объем) зародыша; k_0 — константа скорости зародышеобразования; E — энергия активации кристаллизации; c, c_s — текущая и равновесная концентрации раствора; X — движущая сила кристаллизации;

$$X = RT \ln(c / c_s),$$

μ_0 — нулевой момент плотности функции распределения кристаллов по размерам; η — скорость роста кристалла;

$$\eta = k_\eta \exp(-E / RT) \ln(c / c_s),$$

где k_η — константа скорости роста кристалла.

В явном виде производная от термодинамической функции Ляпунова выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} 3 \frac{d}{dt} \rho \delta^2 S = J \left\{ \frac{\delta T}{RT^2} \left[E - \frac{Q_n}{\ln(c / c_s)} \right] + \frac{n}{\ln(c / c_s)} \frac{\delta c}{c} \right\} \left[R \frac{\delta c}{c} - \frac{Q}{T^2} \delta T \right] + \\ + \rho_2^0 \mu_0 \left\{ \eta \frac{\delta T}{T^2} \left[E - \frac{Q}{\ln(c / c_s)} \right] + \frac{\eta}{\ln(c / c_s)} \frac{\delta c}{c} \right\} \left[R \frac{\delta c}{c} - \frac{Q}{T^2} \delta T \right]. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Рассмотрим класс малорастворимых веществ, для которых $\ln(c / c_s) \rightarrow \infty$. Тогда производная от термодинамической функции Ляпунова (2.36) преобразуется к виду

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S = (JE + \rho_2^0 \mu_0 \eta E) \frac{\delta T}{T^2} \delta \ln \frac{c}{c_s} \leq 0. \quad (2.37)$$

Пусть процесс кристаллизации ведут при охлаждении, тогда $\delta T < 0$, падение температуры приводит к увеличению пересыщения, т. е. $\delta \ln(c / c_s) > 0$. Следовательно, производная термодинамической

функции Ляпунова будет иметь отрицательный знак, совпадающий со знаком самой функции, что свидетельствует о возможности возникновения в системе колебательных явлений.

Рассмотрим класс хорошо растворимых веществ, для которых $\ln(c/c_s) \rightarrow 0$. В этом случае соотношение (2.36) преобразуется к виду

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S = \left[\frac{nJ + \rho_2^0 \mu_0 \eta}{\ln(c/c_s)} \right] \left(\frac{\delta c}{c} \sqrt{R} - \frac{\delta T}{T^2} \frac{Q}{\sqrt{R}} \right)^2 > 0. \quad (2.38)$$

Производная является положительно определенной квадратичной формой. Следовательно, у хорошо растворимых веществ при кристаллизации не должно возникать колебательных явлений за счет собственно процесса кристаллизации.

Таким образом, анализ избыточного производства энтропии в кристаллизующихся системах позволил выявить класс веществ, при кристаллизации которых могут возникать диссипативные структуры, а именно класс малорастворимых веществ. Причиной возникновения колебаний, пульсаций является способность системы к пересыщению, т. е. большая удаленность от равновесия.

2.6. Осцилляторы в реакторах с рециклами

Запишем для проточного химического реактора с рециклом, в котором протекает автокаталитическая реакция $X \rightarrow 2X$, производную функции Ляпунова по аналогии с соотношением (2.21):

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S \approx \left[-RW \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 - R \frac{v_q}{V} \left(\frac{\delta x_{\text{вх}}}{x_{\text{вх}}} \right)^2 + R \frac{v_q}{V} \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 \right], \quad (2.39)$$

где x — концентрация;

$$v_q = v_0 + v_p,$$

где v_0 — объемный расход питающего раствора; v_p — объемный расход рецикла; $x_{\text{вх}}$ — концентрация на входе в реактор;

$$x_{\text{вх}} = \beta x_0 + \alpha x,$$

где β — доля питающего раствора;

$$\beta = v_0 / v_q,$$

x_0 — концентрация питающего раствора; α — доля рецикла;

$$\alpha = v_p / v_q.$$

Рассмотрим два крайних случая:

1) наличие большого рецикла ($\alpha \rightarrow 1, \beta \rightarrow 0$):

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S \approx \left[-RW \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 \right]; \quad (2.40)$$

2) отсутствие рецикла ($\alpha \rightarrow 0, \beta \rightarrow 1$):

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S \approx \left[-RW \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 + R \frac{v_q}{V} \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 - R \frac{v_q}{V} \left(\frac{\delta x_0}{x_0} \right)^2 \right]. \quad (2.41)$$

Из (2.40), (2.41) следует, что большой объем реактора приводит к сглаживанию исходных возмущений концентрации в потоке. Обычно полагаем, что на входе $\delta x_0 = 0$, тогда

$$\frac{d}{dt} \rho \delta^2 S \approx \left[-RW \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 + R \frac{v_q}{V} \left(\frac{\delta x}{x} \right)^2 \right]. \quad (2.42)$$

Из анализа соотношений (2.41) следует, что, если в системе (при условии, что на входе в реактор нет пульсаций концентрации входного потока, т. е. $\delta x_0 = 0$) возникает неустойчивость из-за механизма реакции, система без рецикла стремится их сгладить; наличие же большого рецикла приводит к усилению влияния только механизма реакционной схемы, и система не стремится сгладить возникающие кинетические колебания.

Если же на входе в реактор наблюдаются существенные пульсации концентрации в потоке, то, наоборот, система с большим рециклом сглаживает их, оставляя только влияние собственно реакционного механизма. В системе неустойчивость режима будет проявляться как за счет осцилляций во входном потоке, так и за счет собственного механизма реакции. Рецикл в системе играет роль обратной связи, хотя действует не так явно, как автокаталитическая обратная связь.

Контрольные вопросы и задания

2.1. Постройте термодинамическую функцию Ляпунова вдали от равновесия.

2.2. Покажите применение термодинамической функции Ляпунова на примерах химических осцилляторов, процессов кристаллизации.

Список литературы

1. Кафаров, В. В. Системный анализ химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Э. М. Кольцова. — М. : Наука, 1988. — 367 с.

2. Пригожин, И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефэй. — Новосибирск : Наука, 1966. — 509 с.
3. Jouguet, E. Notes de Mecanique Chimique / E. Jouguet // J. Ecole Polytech. (Paris). — 1921. — 2-е Serie — 21-е ohier.
4. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Р. Пригожин. — М. : Мир, 1973. — 280 с.
5. Эпштейн, И. Галогеносодержащие колебательные системы в проточном реакторе / И. Эпштейн, М. Орбан // Колебания и бегущие волны в химических системах : сб. науч. тр. — М. : Мир, 1988. — 720 с.
6. Bray, W. C. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis / W. C. Bray // J. Am. Chem. Soc. — 1921. — Vol. 443. — P. 1262—1267.
7. Bray, W. C. Reactions involving H_2O_2 and IO_3^- Ion introduction / W. C. Bray, N. A. Liebhaufsky // J. Am. Chem. Soc. — 1931. — Vol. 53. — № 38.
8. Briggs, T. S. An oscillating iodine clock / T. S. Briggs, W. C. Rouscher // J. Chem. Educ. — 1973. — Vol. 50. — № 7. — P. 496.
9. Cooke D. O. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1976. — № 1. — P. 27—28.
10. Cooke D. O. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1976. — Vol. 4. — P. 329.
11. Boissonade, J. Spectes theoriques de la double oscillation dans les systemes dissipatifs chimiques / J. Boissonade // J. Chemie de Phisique. — 1976. — Vol. 73. — P. 540—544.
12. Field, R. J. Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System / R. J. Field, E. Koros, R. M. Noyes // J. Am. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 8649.
13. Field, R. J. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction / R. J. Field, R. M. Noyes // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 60. — P. 1877—1884.
14. Alamgir, M. New Chlorite Oscillators: Chlorite-Bromide and ChloriteThiocyanate in a CSTR / M. Alamgir, I. R. Epstein // J. Phys. Chem. — 1985. — Vol. 89. — № 17. — P. 3611—3614.
15. Epstein I. R., Lengyal I., Rabai Gy. // J. Am. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — № 11. — P. 4606—4607.
16. Orban M., De Kopper K., Epstein I. R. // J. Phys. Chem. — 1982. — Vol. 86. — № 16. — P. 431.
17. Beck M. T., Rabai Gy. // J. Phys. Chem. — 1985. — Vol. 89. — № 18. — P. 3907—3910.
18. Maselko J., Epstein I. R. // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 80. — № 7. — P. 3175—3179.
19. Бессарабов, А. М. Моделирование и оптимизация производства синтетического диоксида кремния особой чистоты : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / А. М. Бессарабов ; МХТИ им. Д. И. Менделеева. — М., 1980. — 170 с.
20. Bessarabov A. M., Shalunov B. Z. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1987. — Vol. 34. — № 1. — P. 29—34.
21. Дэвидсон, И. Псевдоожижение твердых частиц / И. Дэвидсон, Д. Харрисон. — М. : Химия, 1965. — 184 с.
22. Squires A. M. // Chem. Eng. Prog. — 1962. — Vol. 58. — № 4. — P. 66—73.
23. Zenz F. A. // Ind. Eng. Chem. Fundament. — 1964. — Vol. 3. — № 1. — P. 63—75.
24. Гельперин, Н. И. Основы техники псевдоожижения / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Г. Кваша. — М. : Химия, 1967. — 664 с.
25. Ostwald W. // Kolloid. Z. — 1925. — Vol. 36. — P. 330.

26. Буянов Р. А., Криворучко О. П. // Кинетика и катализ. — 1976. — Т. 17. — № 3. — С. 765—775.
27. Garside J. // Chem. Eng. Soc. — 1985. — Vol. 40. — № 1. — P. 3—26.
28. Hulthert H. M. // AIChE Symp. Ser. — 1984. — Vol. 80. — № 235. — P. 77—89.
29. Shock R. // Process Eng. (G. Brit.). — 1984. — Vol. 65. — № 9. — P. 43—49.
30. Астахов, В. Процессы и механизмы кристаллогенезиса / В. Астахов. — М. : Наука, 1984. — 168 с.
31. Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н. // Теорет. основы хим. технол. — 1985. — Т. 19. — № 6. — С. 742—748.
32. Gosele W., Edel-Hess W. u. a. // Chem. Ing. Tech. — 1990. — № 7(62). — S. 544—552.
33. Трейвус, Е. Б. Кинетика расчета и растворения кристаллов / Е. Б. Трейвус. — Л. : Наука, 1979. — 248 с.
34. Бран О. Избранные труды / О. Бран. — Л. : Наука, 1974. — С. 139—270.
35. Кристаллогенезис и процессы минералообразования. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1976. — С. 23—29.
36. Елисеев, Э. Н. Структура развития сложных систем / Э. Н. Елисеев. — Л. : Наука, 1983. — 264 с.
37. Чернов А. А., Рашкович Л. Н., Смольский И. А. и др. // Рост кристаллов. — 1986. — Т. 15. — С. 43—88.
38. Ракин, В. И. Голография кристаллообразующих сред / В. И. Ракин. — Л. : Наука, 1990. — 92 с.
39. Мелихов И. В., Берлингер Л. Б. // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 245. — № 5. — С. 1159—1162.
40. Мелихов И. В., Белоусова М. Я. и др. // Кристаллография. — 1978. — Т. 19. — № 6. — С. 1263—1267.
41. Трейвус Е. Б., Новикова Л. Т. // Кристаллография. — 1978. — Т. 23. — № 4. — С. 876—878.
42. Бувевич Ю. А., Наталуха Л. Т. // Инж.-физ. журн. — 1986. — № 4. — С. 640—648.
43. Poilov V., Rylov V. // Industrial Crystallization — 87, Praha: Asad, 1989. — P. 529—532.
44. Givargizov E. I. // Kristall und Technik. — 1975. — Bd. 10. — № 5. — S. 473—484.
45. Сандер, Л. М. Фрактальный рост / Л. М. Сандер // В мире науки. — 1987. — № 3. — С. 62—69.
46. Нельсон, Д. Р. Квазикристаллы / Д. Р. Нельсон // В мире науки. — 1926. — № 10. — С. 18.
47. Шевчук И. А., Бородай Ю. К. // ДАН УССР. Серия Б: Биология, геофизика, химия. — 1978. № 6. — С. 543—544.
48. Широков, Ю. Г. Примеры периодических реакций и их кинетика при образовании гидроксидов металлов / Ю. Г. Широков. — Иваново, 1987. — Деп. в ОНИИТЭХИМ.
49. Кольцова Э. М. // Теорет. основы хим. технол. — Т. 28. — № 5. — С. 471—482.
50. Белоусов Б. П. // Сб. рефератов по радиационной медицине за 1958 г. — М. : Медгиз, 1959. — С. 145—148.
51. Zhabotinsky A., Rovinsky A. // React. Kinetics and Cat. Lett. — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 161—162.

52. Шноль, С. Э. Физико-химические факторы биологической эволюции / С. Э. Шноль. — М. : Наука, 1979. — 262 с.
53. *Rovinsky A.* // *React. Kinetics and Cat. Lett.* — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 162—181.
54. *Tikhonova L.* // *React. Kinetics and Cat. Lett.* — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 367—373.
55. *Kovalenko A. S., Tikhonova L. P. and Moshkovich F.* // *React. Kinetics and Cat. Lett.* — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 383—388.

Глава 3

ВВЕДЕНИЕ В КАЧЕСТВЕННУЮ ТЕОРИЮ И ТЕОРИЮ БИФУРКАЦИЙ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ (ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ)

В последние годы накопилось много примеров физических и химических систем, в которых из хаотических состояний возникают высокоупорядоченные пространственные, временные или пространственно-временные структуры [1]. Явление динамического хаоса в настоящее время обнаруживают практически во всех областях знаний, где возможно математическое моделирование, ему посвящено огромное число научных статей, книг и отдельных международных журналов, таких как *Chaos*. Само явление хаоса мы будем рассматривать ниже (в главе 4), здесь же будет представлено введение в качественную теорию и теорию бифуркаций динамических систем, составляющих основу языка, на котором говорят современные специалисты по хаотической динамике в различных областях знаний.

Итак, в главе 2 мы рассмотрели термодинамический подход, который позволяет выявить причины явлений самоорганизации, но не может предсказать сценарий, т. е. пути развития, самоорганизующегося процесса. В настоящей главе представлен математический аппарат, необходимый для описания сценария перехода к новым упорядоченным состояниям¹.

3.1. Линейные системы

3.1.1. Фазовые портреты

Математические модели физико-химических систем, как правило, записываются в виде уравнений. Рассмотрим вначале систему n обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ):

$$\dot{x}_1 = f_1(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n),$$

¹ При написании данной главы использовались материалы работ [1—13].

$$\dot{x}_2 = f_2(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n), \quad (3.1)$$

.....

$$\dot{x}_n = f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n),$$

которые мы будем записывать также в векторной форме:

$$\dot{x} = f(x). \quad (3.2)$$

Векторное поле в правой части равенства (3.2) определено на пространстве или на его части. Независимую переменную, которой обычно является время, будем обозначать буквой t ; кроме того, используем обозначения $\dot{x}_i = dx_i / dt$, $i = 1, 2, \dots, n$. Решением системы (3.1) является совокупность функций

$$\varphi_1(t), \varphi_2(t), \dots, \varphi_n(t), \quad (3.3)$$

которые удовлетворяют исходным уравнениям (3.1). Решение (3.3) можно записать в векторной форме:

$$\varphi(t) = (\varphi_1(t), \varphi_2(t), \varphi_3(t), \dots, \varphi_n(t)). \quad (3.4)$$

Уравнения

$$x_1 = \varphi_1(t), x_2 = \varphi_2(t), \dots, x_n = \varphi_n(t), \quad t \in R,$$

представляют собой параметрические уравнения кривой в евклидовом пространстве (R^n). Эту кривую будем называть *траекторией* системы ОДУ: она дает наглядное представление о поведении соответствующего решения.

Множество всех траекторий системы (3.1) образует в R^n -*фазовый портрет системы*.

С помощью дифференциальных уравнений можно описывать реальные системы и их изменение во времени. С помощью совокупности ОДУ можно описывать эволюцию системы, состояние которой в каждый момент времени определяется набором из n вещественных чисел, т. е. его состояние можно отождествить с некоторой точкой $x \in R$. В этом контексте можно говорить о пространстве как о пространстве состояний (множестве всех возможных состояний данной реальной системы). При этом векторное поле (3.2) понимается как сила, определяющая направление эволюции исследуемой системы. Эволюция изображается движением фазовой точки по соответствующей траектории.

Состояние системы в момент времени t зависит не только от указанного момента, но и от исходного состояния системы, т. е. от состояния, в котором система находилась в момент времени $t = 0$:

$$x_0 = \varphi(0). \quad (3.5)$$

Соотношение (3.5) — начальное условие для решения системы (3.2). Решение, которое удовлетворяет этому условию, будет

$$\varphi(0, x_0) \text{ или } \varphi_{x_0}(t). \quad (3.6)$$

Таким образом, решение (3.6) удовлетворяет соотношению $\varphi(0, x_0) = x_0$ или соответственно $\varphi_{x_0}(0) = x_0$. Функция $\varphi(t, x)$, рассматриваемая как функция двух переменных $t \in R$ и $x \in R^n$, называется *фазовым потоком системы* (3.1).

Рассмотрим случай $n = 1$. Уравнение

$$\begin{aligned} \dot{x} &= f(x), \\ \dot{x} &= ax, a > 0, \end{aligned} \quad (3.7)$$

моделирует, например, рост популяции x некоторого вида микроорганизмов. В рамках этой модели состояние вида в момент времени t задается количеством бактерий x . Мы можем изобразить состояние нашей модели $x(t)$ в любой момент времени t точкой на фазовой прямой уравнения $\dot{x} = f(x)$. Со временем состояние системы изменяется, и изображающая это состояние точка движется по фазовой прямой со скоростью $f(x)$. Таким образом, динамика исследуемой системы представляется движением фазовой точки по фазовой прямой.

Фазовый портрет фиксирует только направление скорости фазовой точки и, следовательно, отражает лишь качественную картину динамики. Такая качественная информация может оказаться полезной при построении моделей.

Заметим, что $\dot{x} > 0$ для всех $x > 0$ (уравнения $\dot{x} = ax$) и фазовый портрет на рис. 3.1 показывает, что популяция растет неограниченно. Это маловероятно, поскольку среда, в которой живет этот вид, обычно имеет ограничения и не может обеспечить ресурсами неограниченно растущую популяцию.

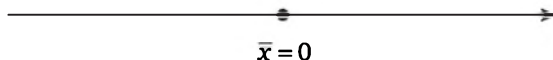


Рис. 3.1. Фазовый портрет при неограниченном росте популяции

Предположим, что окружающая среда может обеспечить существование популяции x . Как надо изменить уравнение (3.7) с учетом этого обстоятельства? Один из возможных вариантов — ввести на фазовом портрете рис. 3.2 точку $\bar{x} = x_c$. Это значит, что популяции, большие x_c , уменьшаются; популяции, меньшие x_c , растут, а равновесие достигается при $\bar{x} = x_c$:

$$\dot{x} = x(a - bx). \quad (3.8)$$

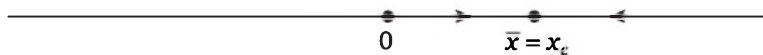


Рис. 3.2. Фазовый портрет при росте популяции с ограничениями

При $b = 0$ уравнение (3.8) сводится к (3.7), при $\bar{x} = a/b = x_c$ уравнение (3.8) имеет неподвижную точку x_c .

Рассмотрим случай $n = 2$. Система уравнений имеет вид

$$dx_1 / dt = f_1(x_1, x_2), \quad (3.9)$$

$$dx_2 / dt = f_2(x_1, x_2),$$

начальные условия:

$$x_1(t=0) = \varphi_1(0), \quad x_2(t=0) = \varphi_2(0). \quad (3.10)$$

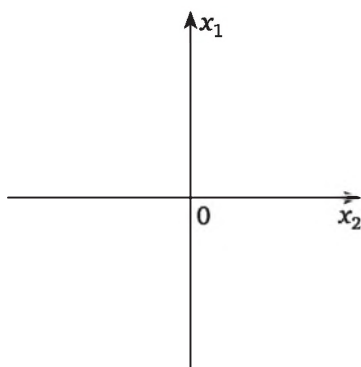


Рис. 3.3. Фазовая плоскость для системы (3.9)

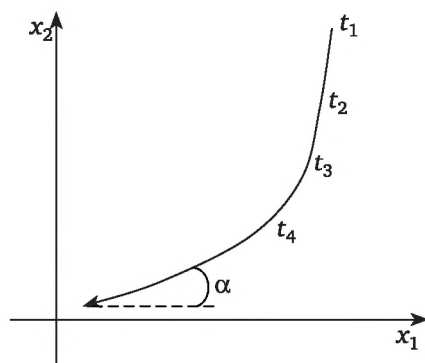


Рис. 3.4. Фазовый портрет системы (3.9)

Фазовая плоскость для системы (3.9) представлена на рис. 3.3, фазовый портрет — на рис. 3.4. Фазовый портрет характеризует поведение решения уравнений (3.9), (3.10) с указанием направле-

ния движения. Стрелка на рис. 3.4 характеризует направление при $t \rightarrow \infty$.

3.1.2. Классификация неподвижных точек на прямой

Рассмотрим автономные системы, т. е. системы, правые части которых не зависят от времени. Введем понятие неподвижных, особых (стационарных) точек системы ОДУ на примере системы двух дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2), \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2),\end{aligned}\tag{3.11}$$

начальные условия:

$$x_1(t=0) = \varphi_1(0), x_2(t=0) = \varphi_2(0).$$

Неподвижные, или особые, точки для случая $n = 2$ определяют, приравнявая правые части системы уравнений (3.11) к нулю, т. е.

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2) = 0 \\ f_2(x_1, x_2) = 0 \end{cases} \rightarrow \bar{x}_1, \bar{x}_2.\tag{3.12}$$

Для случая $n = 1$:

$$\dot{x}_1 = f_1(x_1), x_1(t=0) = \varphi_1(0), f_1(x_1) = 0 \rightarrow \bar{x}_1.\tag{3.13}$$

Для случая $n = 3$:

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = f_1(x_1, x_2, x_3) \\ \dot{x}_2 = f_2(x_1, x_2, x_3) \\ \dot{x}_3 = f_3(x_1, x_2, x_3) \end{cases} \begin{cases} f_1(x_1, x_2, x_3) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, x_3) = 0 \\ f_3(x_1, x_2, x_3) = 0 \end{cases} \rightarrow \bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3,\tag{3.14}$$

$$x_1(t=0) = \varphi_1(0), x_2(t=0) = \varphi_2(0), x_3(t=0) = \varphi_3(0).$$

Фазовый портрет в окрестности произвольной неподвижной точки принадлежит одному и только одному из трех типов точек: асимптотически устойчивой, нейтрально устойчивой или неустойчивой.

Определение 3.1. Неподвижная точка \bar{X} системы $\dot{X} = f(X)$ называется устойчивой (или аттрактором), если для любой окрестности N точки \bar{X} существует некоторая меньшая окрестность этой точки $N' \in N$, такая, что любая траектория, проходящая через N' , остается в N при возрастании t .

Определение 3.2. Неподвижная точка \bar{X} системы $\dot{X} = f(X)$ называется асимптотически устойчивой, если она устойчива, и кроме того существует такая окрестность N точки \bar{X} , где любая траектория, проходящая через N , стремится к \bar{X} при $t \rightarrow \infty$.

Любая асимптотически устойчивая неподвижная точка устойчива. Но обратное неверно.

Определение 3.3. Неподвижная точка системы $\dot{x} = f(x)$, которая устойчива, но не асимптотически устойчива, называется *нейтрально устойчивой*.

Определение 3.4. Неподвижная точка системы $\dot{x} = f(x)$, которая не является устойчивой, называется *неустойчивой*.

Это значит, что существует такая окрестность N неподвижной точки, что для любой окрестности $N' \in N$ имеется по крайней мере одна траектория, которая проходит через N' и не остается в N .

Зачем же нужны знания о неподвижных точках? Когда мы моделируем физико-химический объект, то разумно ожидать хотя бы качественного совпадения математической модели с поведением реальной системы, в частности, чтобы обе системы обладали одним и тем же числом неподвижных точек (их называют также состояниями равновесия) и чтобы поведение реальной и моделирующей систем совпадало в окрестности положений равновесия. Для этой цели достаточно знать фазовый портрет соответствующей математической модели, тип неподвижных точек (устойчивость, неустойчивость).

Приведем примеры типичных фазовых портретов для случая $n = 1$. Рассмотрим дифференциальное уравнение (3.2)

$$\dot{x} = f(x),$$

где $x \in R$. Фазовое пространство этого уравнения представляет собой прямую. Траекториями уравнения (3.2) могут быть:

а) положения равновесия, т. е. одноточечные траектории (состоящие из одной точки);

б) отрезки, концевые точки которых представляют собой положения равновесия;

в) полупрямые, ограниченные состоянием равновесия с одной стороны и «точкой» ∞ или «точкой» $-\infty$ с другой.

Направление прохождения фазовой траектории определяется знаком функции $f(x)$ следующим образом: если $f(x) > 0$, то фазовая точка пробегает траекторию слева направо; если же $f(x) < 0$, то справа налево.

Фазовый портрет дифференциального уравнения

$$\dot{x} = x^2 \tag{3.15}$$

изображен на рис. 3.5.

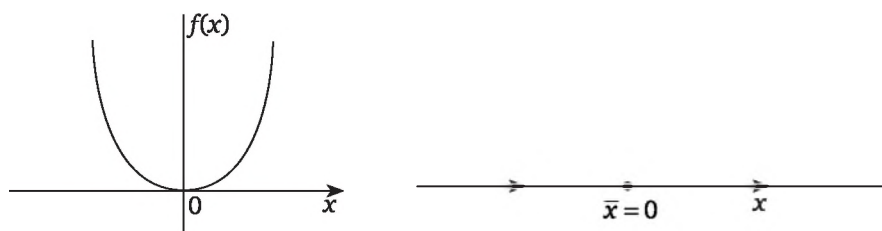


Рис. 3.5. Фазовый портрет уравнения $\dot{x} = x^2$

Неподвижная точка $\bar{x} = 0$ неустойчивая; такой тип точек на прямой называют *шунтами* (траектории стремятся к ней с одной стороны, а с другой выходят из нее).

Дифференциальное уравнение

$$\dot{x} = ax \quad (3.16)$$

при $a > 0$ описывает динамику цепной реакции, при $a < 0$ — динамику распада ядра. Для обоих случаев точка $\bar{x} = 0$ является неподвижной.

Фазовые портреты дифференциального уравнения (3.16) изображены на рис. 3.6.

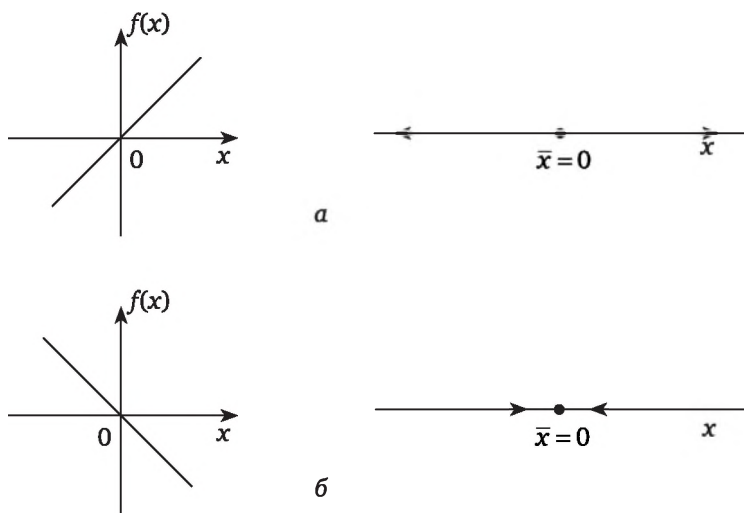


Рис. 3.6. Фазовый портрет уравнения $\dot{x} = ax$:

a — $a > 0$; b — $a < 0$

Для случая $a > 0$ неподвижная точка $\bar{x} = 0$ неустойчивая; такой тип точки на прямой называют *репеллером* (траектории разбегаются от нее). Для случая $a < 0$ неподвижная точка $\bar{x} = 0$ является устойчивой и называется *аттрактором* (траектории втекают в неподвижную точку).

Реактор идеального смешения. Рассмотрим реактор идеального смешения, в котором протекает реакция



Математическая модель такого реактора имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_q}{V}(x_0 - x) - k_1 x, \quad (3.18)$$

где x — концентрация вещества X ; v_q — объемный расход раствора; V — объем реактора; x_0 — концентрация входе в реактор; k — константа реакции (3.17).

Состояние равновесия (неподвижная точка) \bar{x} определяется из соотношения

$$\frac{v_q}{V}(x_0 - x) - k_1 x = 0 \rightarrow \bar{x} = \frac{x_0}{1 + k_1 \tau}, \quad (3.19)$$

где τ — время пребывания в реакторе;

$$\tau = V / v_q. \quad (3.20)$$

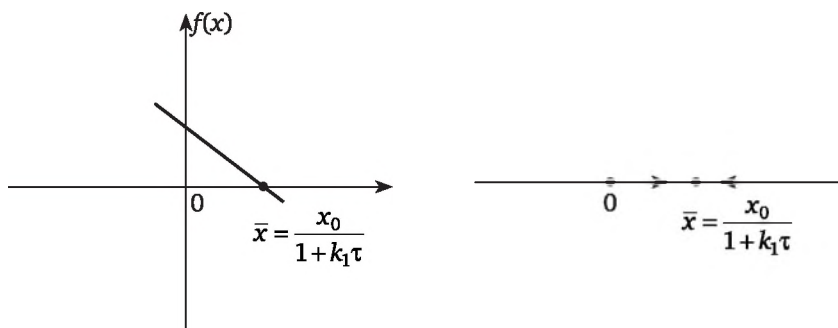
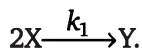


Рис. 3.7. Фазовый портрет уравнения (3.18) — математической модели реактора идеального смешения

На рис. 3.7 приведен фазовый портрет уравнения (3.18). Неподвижная точка является аттрактором.

Реактор идеального смешения непрерывного действия. Рассмотрим реактор идеального смешения непрерывного действия, в котором протекает реакция по схеме



Математическая модель реактора имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{v_q}{V}(x_0 - x) - k_1 x^2. \quad (3.21)$$

Определим неподвижные (стационарные) точки из соотношения

$$\frac{v_q}{V}(x_0 - x) - k_1 x^2 = 0. \quad (3.22)$$

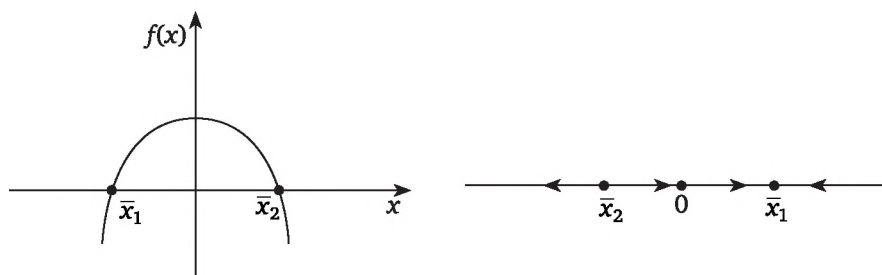


Рис. 3.8. Фазовый портрет уравнения (3.21) — математической модели реактора идеального смешения непрерывного действия

На рис. 3.8 представлен фазовый портрет уравнения математической модели (3.21). Из рис. 3.8 следует, что он имеет две стационарные точки:

$$\bar{x}_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\tau k_1 x_0}}{2k_1 \tau}, \quad \bar{x}_2 = \frac{-1 - \sqrt{1 + 4\tau k_1 x_0}}{2k_1 \tau}, \quad (3.23)$$

причем точка \bar{x}_1 — аттрактор, а точка \bar{x}_2 — репеллер, не имеющий физического смысла. Таким образом, если на входе в реактор не происходит значительных флуктуаций, реальная система с течением времени выйдет на стационарный режим, который является устойчивым. Следовательно, можно, не решая дифференциального уравнения математической модели реактора, определить характер поведения стационарного режима.

Однако если вернуться к главе 2, то можно убедиться в том, что метод функций Ляпунова (избыточного производства энтропии) гарантирует устойчивость стационарных режимов для реакций, описываемых уравнениями (3.18) и (3.21).

3.1.3. Классификация неподвижных точек на плоскости

Линейные системы. Линейная система

$$\dot{x} = Ax + F \quad (3.24)$$

называется *простой*, если матрица A неособая, т. е.

$$\det A \neq 0, \quad (3.25)$$

и не имеет нулевых собственных значений. Тогда система (3.24) имеет единственную неподвижную точку.

Линейная система $\dot{x} = Ax + F$ называется *непростой*, если A — сингулярная матрица, т. е. $\det A = 0$, и, следовательно, хотя бы одно из собственных значений матрицы A равно нулю. Отсюда следует, что существуют решения уравнения

$$Ax + F = 0 \quad (3.26)$$

и система имеет не единственную неподвижную точку (имеется в виду вектор).

Для линейных систем на плоскости существуют только две возможности: или ранг матрицы A равен единице, или A — нулевая матрица. В первом случае имеется прямая, состоящая из неподвижных точек; во втором случае все точки плоскости являются неподвижными точками.

Далее сосредоточим свое внимание на простых линейных системах, поскольку они играют главную роль для понимания природы неподвижных точек.

Типы неподвижных точек. Линейная система на плоскости имеет четыре типа неподвижных точек: *узел, фокус, седло, центр*. Продемонстрируем эти типы точек на простых примерах.

Рассмотрим систему двух уравнений

$$\dot{x}_1 = \alpha x_1, \dot{x}_2 = \beta x_2 \quad (3.27)$$

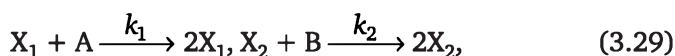
(где x_1, x_2 — концентрации реагентов X_1, X_2) для трех случаев:

а) для реакционной схемы



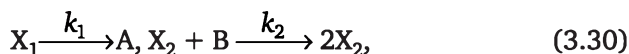
$$\alpha < 0, \beta < 0;$$

б) для реакционной схемы



$$\alpha > 0, \beta > 0;$$

в) для реакционной схемы



$$\alpha < 0, \beta > 0.$$

Решение системы (3.27) имеет вид

$$x_1(t) = c_1 e^{\alpha t}, x_2(t) = c_2 e^{\beta t}. \quad (3.31)$$

Из соотношений (3.31) имеем

$$\frac{x_2(t)}{x_1(t)} = \frac{c_2}{c_1} e^{(\beta - \alpha)t} \quad \text{или} \quad \frac{x_1(t)}{x_2(t)} = \frac{c_1}{c_2} e^{(\alpha - \beta)t}. \quad (3.32)$$

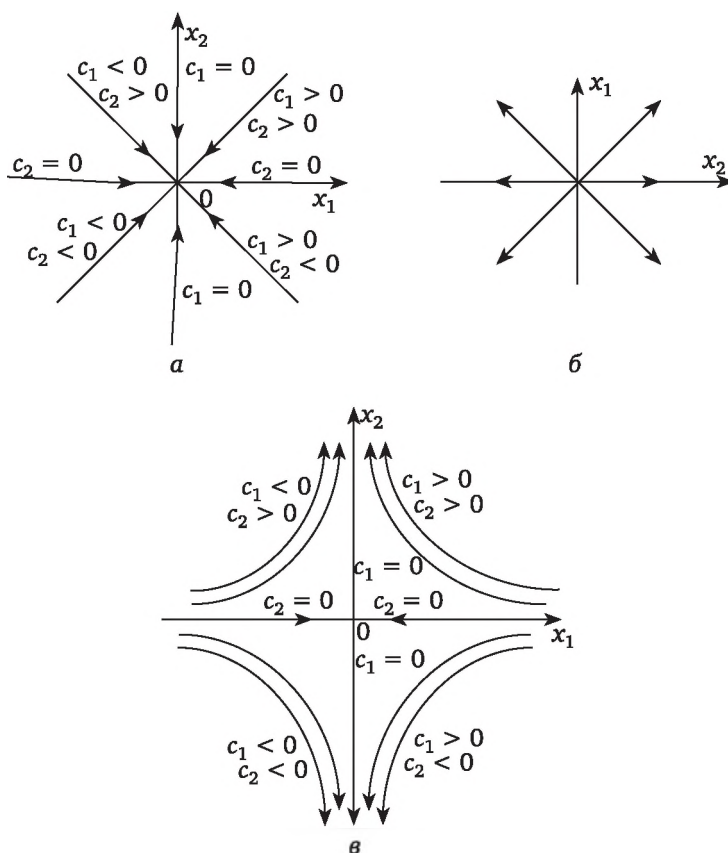


Рис. 3.9. Фазовый портрет уравнения (3.27) (неподвижная точка $(\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0)$) для трех типов реакционных схем:
а — схема (3.28); б — схема (3.29); в — схема (3.30)

На рис. 3.9 представлен фазовый портрет системы (3.27). Неподвижная точка $\bar{x} = 0$ для схемы (3.28) (рис. 3.9, а) является *устойчивым узлом* (аттрактором), для схемы (3.29) (рис. 3.9, б) — *неустойчивым узлом*, для схемы (3.30) (рис. 3.9, в) — *седлом*.

Рассмотрим систему уравнений

$$\dot{x}_1 = x_2, \quad \dot{x}_2 = -x_1. \quad (3.33)$$

Для решения системы (3.33) введем полярные координаты:

$$x_1 = r \cos \varphi, \quad x_2 = r \sin \varphi. \quad (3.34)$$

Тогда с учетом (3.34) система уравнений (3.33) преобразуется к виду

$$r' = 0, \quad \varphi' = -1. \quad (3.35)$$

Решение системы (3.33) можно представить следующим образом:

$$x_1(t) = c_1 \cos(-t + c_2), \quad x_2(t) = c_1 \sin(-t + c_2), \quad (3.36)$$

причем решение системы (3.36) удовлетворяет свойству

$$x_1^2 + x_2^2 = c_1^2, \quad (3.37)$$

т. е. фазовая траектория лежит на окружности радиусом c_1 , соответствующим определенным начальным условиям.

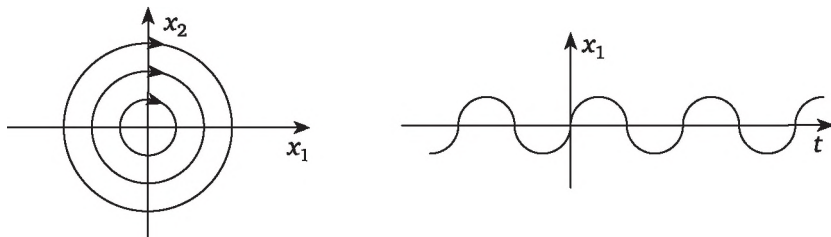


Рис. 3.10. Фазовый портрет системы уравнений (3.33):

а — неподвижная точка ($\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0$) — центр;

б — поведение x_1 во времени

Фазовый портрет такой системы (3.33) представлен на рис. 3.10, а, где неподвижная точка $\bar{x} = 0$ называется *центром*. Очевидно, что центр, по определению, является нейтрально устойчивой точкой. Отметим, что центр — это единственная точка в линейных системах, которой соответствует периодическое движение (колебания) с постоянными периодом и амплитудой, соответствующими заданным начальным условиям.

Рассмотрим две системы уравнений:

$$\dot{x}_1 = -x_1 - x_2, \quad \dot{x}_2 = x_1 - x_2 \quad (3.38)$$

и

$$\dot{x}_1 = x_1 - x_2, \quad \dot{x}_2 = x_1 + x_2, \quad (3.39)$$

которые в полярной системе координат можно представить в виде

$$\frac{dr}{dt} = \lambda r, \quad \frac{d\varphi}{dt} = w, \quad (3.40)$$

причем для системы (3.38) $\lambda = -1, w = -1$, для системы (3.39) $\lambda = 1, w = 1$.

Решение системы (3.40) имеет вид

$$r = r_0 e^{\lambda t}, \quad \varphi = wt + \varphi_0, \quad (3.41)$$

где (φ_0, r_0) — начальная точка. Неподвижная точка в полярной системе координат $r = 0$ соответствует в декартовой системе координат точке $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0$ и является фокусом (при $\lambda = -1$ устойчивый фокус (аттрактор), при $\lambda = 1$ неустойчивый фокус). Фазовые портреты для этих случаев изображены на рис. 3.11.

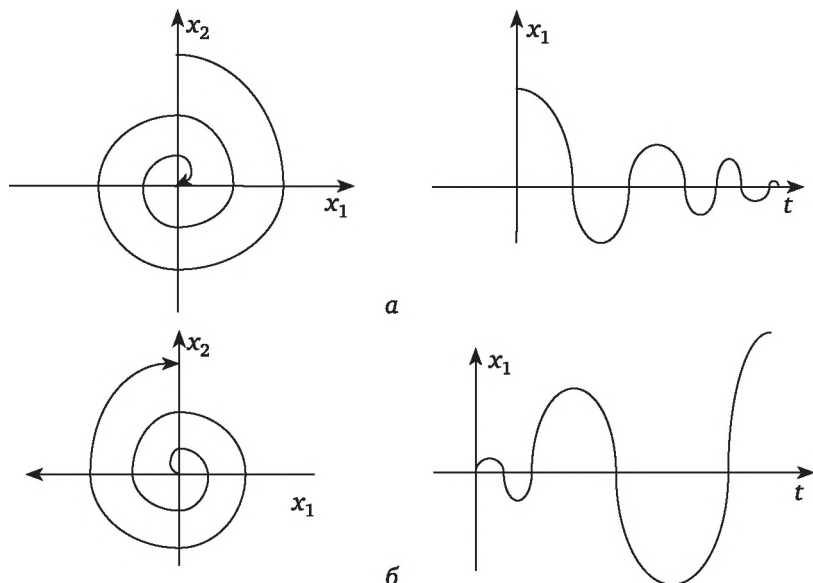


Рис. 3.11. Фазовые портреты систем уравнений (3.38) и (3.39) (неподвижная точка $(\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0)$ — фокус) и поведение систем во времени:

a — система (3.38) — устойчивый фокус;
б — система (3.39) — неустойчивый фокус

Заметим, что к системе типа (3.38) (при $\lambda < 0$) приводит задача о затухающих колебаниях маятника или колебательного контура. При этом полярный радиус есть экспоненциально убывающая амплитуда, а угол φ — полная фаза. В системе, описываемой уравнениями (3.38), возникают колебания, амплитуда которых с течением времени экспоненциально убывает, в то время как для системы (3.39) амплитуда экспоненциально возрастает.

Определение вида устойчивости неподвижной точки. Как, не решая систему уравнений, определить, каков тип неподвижной точки и устойчива ли она? Для определения вида устойчивости неподвижной точки используют первый метод Ляпунова.

Рассмотрим систему уравнений

$$\begin{aligned} dx_1 / dt &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2, & x_1(t=0) &= \varphi_1, \\ dx_2 / dt &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2, & x_2(t=0) &= \varphi_2. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Решение системы уравнений (3.42) представим в виде

$$x_1 = c_1 e^{\lambda t}, \quad x_2 = c_2 e^{\lambda t}. \quad (3.43)$$

Подставив (3.43) в исходную систему уравнений (3.42), получим

$$c_1 \lambda e^{\lambda t} = a_{11} c_1 e^{\lambda t} + a_{12} c_2 e^{\lambda t},$$

$$c_2 \lambda e^{\lambda t} = a_{21} c_1 e^{\lambda t} + a_{22} c_2 e^{\lambda t}$$

или, после сокращения,

$$\begin{aligned} c_1 \lambda &= a_{11} c_1 + a_{12} c_2, \\ c_2 \lambda &= a_{21} c_1 + a_{22} c_2. \end{aligned} \quad (3.44)$$

В матричной форме запись уравнений (3.44) выглядит следующим образом:

$$(A - \lambda E)C = 0. \quad (3.45)$$

Для того чтобы система (3.45) имела нетривиальные решения $C \neq 0$, необходимо, чтобы

$$\det |A - \lambda E| = 0,$$

т. е.

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \quad (3.46)$$

Собственные числа λ_i матрицы A определяют из условия (3.46). Раскрыв детерминант, получим квадратичное уравнение относительно λ :

$$\lambda^2 - \lambda(a_{11} + a_{22}) + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0. \quad (3.47)$$

Следовательно, исходная система (3.42) допускает решения (3.44):

$$c_1 \lambda = a_{11} c_1 + a_{12} c_2,$$

$$c_2 \lambda = a_{21} c_1 + a_{22} c_2.$$

По значению собственных чисел матрицы A можно определить тип точки и ее вид устойчивости. Существуют три возможных варианта поведения собственных чисел:

1) если λ_1, λ_2 имеют действительные отрицательные части, то неподвижная точка (стационарное состояние) асимптотически устойчива;

2) если хотя бы один из корней λ_i имеет положительную действительную часть, то неподвижная точка неустойчива;

3) если корни чисто мнимые или один из корней имеет нулевую действительную часть, а действительная часть другого остается отрицательной, то неподвижная точка нейтрально устойчива.

Для определения типа неподвижной точки рассмотрим уравнение (3.47) более подробно. Введем обозначения:

$$a_{11} + a_{22} = T, \quad a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = \Delta. \quad (3.48)$$

Тогда квадратичное уравнение (3.47) примет вид уравнения

$$\lambda^2 - \lambda T + \Delta = 0, \quad (3.49)$$

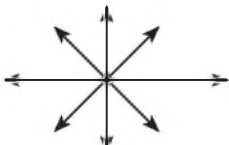
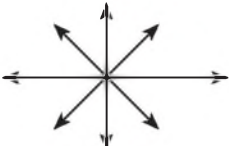
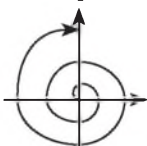
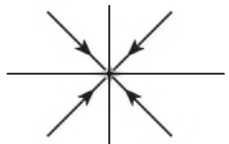
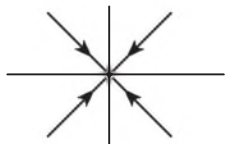

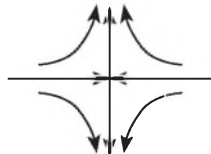
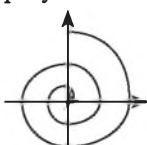
корни которого

$$\lambda_{1,2} = (T \pm \sqrt{T^2 - 4\Delta}) / 2. \quad (3.50)$$

Анализ корней квадратичного уравнения (3.49) позволил классифицировать неподвижные точки в зависимости от значений коэффициентов матрицы A , не прибегая к решению системы уравнений. Классификация неподвижных точек представлена в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Классификация неподвижных точек

$T^2 - 4\Delta > 0$	$T^2 - 4\Delta = 0$	$T^2 - 4\Delta < 0$
<p>а) $\Delta > 0$ 1а) $T > 0$ — неустойчивый узел</p> 	<p>а) $T > 0$ — неустойчивый узел</p> 	<p>а) $T = 0, \Delta > 0$ Корни чисто мнимые — центр</p> 
<p>2а) $T < 0$ — устойчивый узел</p> 	<p>б) $T < 0$ — устойчивый узел</p> 	<p>б) $T > 0$ — неустойчивый фокус</p> 
<p>б) $\Delta < 0$ — седло</p> 	<p>—</p>	<p>в) $T < 0$ — устойчивый фокус</p> 

Следовательно, если корни характеристического уравнения (3.49):

а) действительные и одного знака, то неподвижная точка — узел, причем:

- при $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0$ — устойчивый узел;
- при $\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0$ — неустойчивый узел;

б) действительные и различных знаков, то неподвижная точка — седло;

в) комплексно-сопряженные, то неподвижная точка — фокус, причем

$$\lambda_1 = a + bi, \quad \lambda_2 = a - bi,$$

- при $a < 0$ — устойчивый фокус;
 - при $a > 0$ — неустойчивый фокус;
- г) чисто мнимые, то неподвижная точка — центр.

Рассмотрим несколько примеров.

Реактор идеального смешения непрерывного действия. Рассмотрим реактор идеального смешения непрерывного действия, в котором протекают реакции по схеме



Математическая модель такого реактора имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1 x, \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{1}{\tau}y + k_1 x - k_2 y. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Найдем неподвижные точки уравнений математической модели (3.51):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1 x &= 0, \\ -\frac{1}{\tau}y + k_1 x - k_2 y &= 0; \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} \bar{x} &= \frac{x_0}{1 + k_1 \tau}, \\ \bar{y} &= \frac{k_1 \tau x_0}{(1 + k_1 \tau)(1 + k_2 \tau)}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Чтобы определить тип неподвижной точки, построим детерминант матрицы $(A - \lambda E)$ и приравняем его нулю:

$$\begin{vmatrix} \left[-\left(\frac{1}{\tau} + k_1 \right) - \lambda \right] & 0 \\ k_1 & \left[-\left(\frac{1}{\tau} + k_2 \right) - \lambda \right] \end{vmatrix} = 0. \quad (3.53)$$

Запишем характеристическое уравнение

$$\left[\left(\frac{1}{\tau} + k_1 \right) + \lambda \right] \left[\left(\frac{1}{\tau} + k_2 \right) + \lambda \right] = 0 \quad (3.54)$$

и определим его корни:

$$\lambda_1 = -\left(\frac{1}{\tau} + k_1\right) < 0, \quad \lambda_2 = -\left(\frac{1}{\tau} + k_2\right) < 0. \quad (3.55)$$

Из соотношений (3.55) следует, что оба корня действительные и отрицательные, следовательно, неподвижная точка

$$\bar{x} = \frac{x_0}{1 + k_1\tau}, \quad \bar{y} = \frac{k_1\tau x_0}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}$$

является устойчивым узлом. Этого следовало ожидать, поскольку использование в метод термодинамических функций Ляпунова предсказало, что для такого рода реакций нет причин, приводящих к потере устойчивости стационарного состояния. То есть если в системе появится флуктуация, то с течением времени она погасится.

Рассмотрим реактор идеального смешения непрерывного действия, в котором протекают реакции по схеме



Математическая модель такого реактора имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1x, \\ \frac{dy}{dt} &= -\frac{1}{\tau}y + k_1x + k_2y, \\ \tau &= \frac{V}{v_q}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Определим стационарное состояние в реакторе и тип этого состояния.

Стационарную точку находим из условия:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1x &= 0, \\ -\frac{1}{\tau}y + k_1x + k_2y &= 0; \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} \bar{x} &= \frac{x_0}{1 + k_1\tau}, \\ \bar{y} &= \frac{k_1\tau x_0}{(1 + k_1\tau)(1 + k_2\tau)}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Запишем характеристическое уравнение для модели (3.56):

$$\begin{vmatrix} \left[-\left(\frac{1}{\tau} + k_1\right) - \lambda\right] & 0 \\ k_1 & \left[-\left(\frac{1}{\tau} + k_2\right) - \lambda\right] \end{vmatrix} = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} \lambda_1 &= -\left(\frac{1}{\tau} + k_1\right) < 0, \\ \lambda_2 &= \left(k_2 - \frac{1}{\tau}\right) < 0, \end{aligned} \quad (3.58)$$

где $\lambda_2 > 0$ при $k_2 > v_q/V$; $\lambda_2 < 0$ при $k_2 < v_q/V$.

Таким образом, если константа химической автокаталитической реакции $Y \xrightarrow{k_2} 2Y$ больше v_q/V , стационарное состояние является седлом и неустойчиво; если $k_2 < v_q/V$, то стационарное состояние является устойчивым узлом. Но неустойчивость реакций такого типа предсказывает метод термодинамических функций Ляпунова (избыточного производства энтропии). Причина неустойчивости кроется в наличии обратной автокаталитической связи. Действительно, если увеличить рабочий объем реактора так, чтобы $k_2 \ll v_q/V$, то произойдет гашение возникающих флуктуаций; в противном случае, т. е. при $k_2 \gg v_q/V$, флуктуации не станут затухать и стационарный режим будет неустойчивым.

Взаимодействие двух видов популяции. Рассмотрим взаимодействие двух видов популяции X и Y. При этом часть популяции X растет со скоростью ax , часть гибнет за счет взаимодействия с видом Y со скоростью dy . Пусть популяция Y растет со скоростью by и гибнет с постоянной скоростью c . Тогда математическую модель взаимодействия видов можно представить следующим образом:

$$\dot{x} = ax - dy, \quad \dot{y} = by - c. \quad (3.59)$$

Определим неподвижные точки системы (3.59):

$$\bar{x} = dc/ba, \quad \bar{y} = c/b. \quad (3.60)$$

Получим характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} a - \lambda & -d \\ 0 & b - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (a - \lambda)(b - \lambda) = 0. \quad (3.61)$$

Определим его корни:

$$\lambda_1 = a > 0, \quad \lambda_2 = b > 0. \quad (3.62)$$

Из выражений (3.62) следует, что оба корня характеристического уравнения действительные и положительные, т. е. неподвижная точка является неустойчивым узлом. Для такой системы не существует устойчивого стационарного состояния видов X и Y.

Кристаллизация в реакторе. Рассмотрим процесс кристаллизации в реакторе, в котором с постоянной скоростью b_d происходит отбор зародышей и (тоже с постоянной скоростью) пополнение крупными частицами. Пусть в реакторе происходит растворение мелких частиц и кристаллизация крупных, а также пусть зародышеобразование происходит по вторичному механизму. Тогда математическая модель такой системы имеет вид

$$d\mu_0 / dt = k\mu_1 - b + b_d,$$

$$d\mu_1 / dt = \mu_0\eta_1 - \mu_0\eta_2 + d_b, \quad (3.63)$$

$$\eta_2 > \eta_1,$$

где μ_0 — нулевой момент функции распределения кристаллов по размерам, характеризующий общее количество частиц в реакторе в единице объема; μ_1 — первый момент функции распределения, характеризующий суммарный линейный размер кристаллов; k — константа скорости образования зародышей; $k\mu_1 = I$ — скорость образования зародышей; b — скорость отбора зародышей; b_d — скорость пополнения крупными частицами; η_1 — скорость роста кристаллов; η_2 — скорость растворения кристаллов; d_b — суммарный линейный размер поступающих частиц.

Средний размер кристалла в кристаллизаторе определяется соотношением

$$R = \mu_1 / \mu_0. \quad (3.64)$$

Нас интересует, как будет вести себя размер кристалла с течением времени. Определим стационарное состояние в реакторе:

$$\bar{\mu}_0 = d_b / (\eta_2 - \eta_1), \quad \eta_2 > \eta_1; \quad (3.65)$$

$$\bar{\mu}_1 = (b - b_d)k, \quad b > b_d.$$

Получим характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} -\lambda & k \\ \eta_1 - \eta_2 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \lambda^2 - k(\eta_1 - \eta_2) = 0. \quad (3.66)$$

Определим его корни:

$$\lambda_{1,2} = \pm i\sqrt{k(\eta_2 - \eta_1)}, \quad \eta_1 < \eta_2. \quad (3.67)$$

Из выражения (3.67) следует, что корни чисто мнимые, т. е. стационарное состояние является центром. Следовательно, в такой системе размер кристалла будет колебаться вокруг среднего значения с постоянным периодом и амплитудой в течение длительного времени.

Мы привели несколько примеров, демонстрирующих, как, не решая уравнения математической модели, можно определить, к какому состоянию она стремится с течением времени и как будет себя вести, если в системе появятся флуктуации.

Качественно эквивалентные системы. Рассмотрим систему обыкновенных дифференциальных уравнений n -го порядка. В качественной теории дифференциальных уравнений имеют место следующие теоремы.

Теорема 3.1. Если все корни характеристического уравнения $\det |A - \lambda E| = 0$ имеют отрицательные действительные части, то неподвижная точка асимптотически устойчива.

Теорема 3.2. Если хотя бы один корень характеристического уравнения системы имеет положительную действительную часть, то неподвижная точка неустойчива по Ляпунову.

Теорема 3.3. Если характеристическое уравнение системы имеет простые корни с нулевой действительной частью или простые чисто мнимые корни, либо простой нулевой корень и простые чисто мнимые корни, а все остальные корни (если они имеются) имеют отрицательные действительные части, то неподвижная точка устойчива по Ляпунову (нейтральная устойчивость).

Дадим определение качественно эквивалентных систем.

Определение 3.5. Две системы дифференциальных уравнений первого порядка называются качественно эквивалентными, если существует непрерывное взаимно однозначное преобразование, которое переводит фазовый портрет одной системы в фазовый портрет другой так, что сохраняется ориентация траектории.

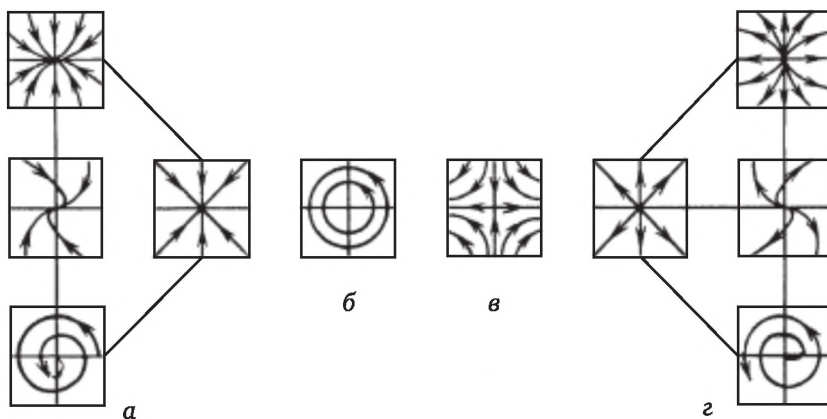


Рис. 3.12. Типы фазовых портретов для линейных систем:

а — асимптотически устойчивые; *б* — центр; *в* — седло; *г* — неустойчивые

Таким образом, любая линейная система на плоскости качественно эквивалентна одной из систем, фазовые портреты которых изображены на рис. 3.12. Десять приведенных на рис. 3.12 фазовых портретов представляют типы поведения линейных систем. Следовательно, все устойчивые (неустойчивые) узлы, устойчивые (неустойчивые) фокусы эквивалентны друг другу. Это означает, что

классы алгебраически эквивалентных систем можно группировать в классы качественно эквивалентных. В таком смысле для линейных систем существует только четыре типа качественного поведения: асимптотическая устойчивость, центр, седло и неустойчивость.

3.2. Нелинейные системы

Метод линеаризации нелинейных систем лежит в основе исследования устойчивости неподвижных точек этих систем.

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений (3.9) ($n = 2$)

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= f_1(x_1, x_2), \\ \frac{dx_2}{dt} &= f_2(x_1, x_2),\end{aligned}$$

где f_1, f_2 — непрерывно дифференцируемые нелинейные функции переменных x_1 и x_2 .

Имеет место следующее определение.

Определение 3.6. Часть фазового пространства, находящаяся в окрестности N неподвижной точки \bar{x} , называется *сужением фазового портрета на N* или *локальным фазовым портретом*.

Для линейной системы локальный фазовый портрет в окрестности неподвижной точки \bar{x} качественно эквивалентен глобальному фазовому портрету системы.

Нелинейные системы могут иметь более одной неподвижной точки, и для каждой из них часто можно построить локальный фазовый портрет. Однако, как следует из рис. 3.13, локальный фазовый портрет в окрестности любой неподвижной точки не эквивалентен глобальному фазовому портрету нелинейной системы. На рис. 3.13 глобальный фазовый портрет системы содержит три неподвижные точки.

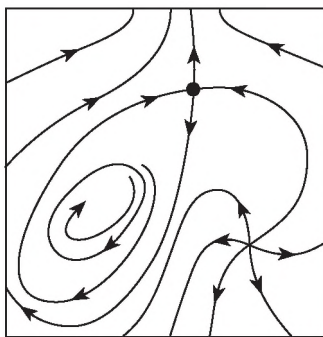


Рис. 3.13. Глобальный фазовый портрет нелинейной системы

Фазовый портрет, приведенный на рис. 3.13, принадлежит нелинейной системе

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -\alpha x_2 + x_1(1 - x_1^2 - x_2^2) - x_2(x_1^2 + x_2^2), \\ \dot{x}_2 &= \alpha x_1 + x_2(1 - x_1^2 - x_2^2) + x_1(x_1^2 + x_2^2) + \beta.\end{aligned}\quad (3.68)$$

На рис. 3.13 показано еще одно свойство глобальных фазовых портретов, которое не вытекает из исследования неподвижных точек. Изолированная замкнутая орбита вокруг одной из неподвижных точек называется *предельным циклом*. Нахождение предельных циклов требует глобального подхода.

Таким образом, рассмотрение нелинейных систем требует техники, пригодной для исследования как локального, так и глобального поведения. Остановимся более подробно на локальном поведении нелинейных систем.

Теорема о линеаризации устанавливает связь фазового портрета нелинейной системы в окрестности некоторой неподвижной точки с фазовым портретом ее линеаризации.

Теорема 3.4 (теорема о линеаризации). Пусть нелинейная система

$$\dot{x} = F(x) \quad (3.69)$$

имеет неподвижную точку \bar{x} . Тогда в окрестности этой неподвижной точки фазовые портреты этой системы и ее линеаризации качественно эквивалентны, если только неподвижная точка не является центром.

Рассмотрим способ линеаризации нелинейной системы. Пусть имеется система уравнений (3.9) ($n = 2$; n может быть любого порядка):

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= f_1(x_1, x_2), \\ \frac{dx_2}{dt} &= f_2(x_1, x_2).\end{aligned}$$

Пусть эта система имеет неподвижные точки \bar{x}_1, \bar{x}_2 . Рассмотрим систему вблизи неподвижной точки:

$$x_1 = \bar{x}_1 + \delta x_1, \quad x_2 = \bar{x}_2 + \delta x_2. \quad (3.70)$$

Разложим f_1 и f_2 в ряд Тейлора вблизи неподвижной точки:

$$f_1(x_1, x_2) = f_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2} \delta x_1 + \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2} \delta x_2, \quad (3.71)$$

$$f_2(x_1, x_2) = f_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2} \delta x_1 + \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2} \delta x_2.$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_1} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2}, & a_{12} &= \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2}, \\ a_{21} &= \left. \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2}, & a_{22} &= \left. \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \right|_{\bar{x}_1 \bar{x}_2}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Подставив соотношения (3.71), (3.72) в исходную систему уравнений (3.9), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{x}_1}{dt} + \frac{d\delta x_1}{dt} &= f_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + a_{11}\delta x_1 + a_{12}\delta x_2, \\ \frac{d\bar{x}_2}{dt} + \frac{d\delta x_2}{dt} &= f_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + a_{21}\delta x_1 + a_{22}\delta x_2. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Отсюда имеем линейную систему для возмущения в окрестности неподвижной точки:

$$\begin{aligned} \frac{d\delta x_1}{dt} &= a_{11}\delta x_1 + a_{12}\delta x_2, \\ \frac{d\delta x_2}{dt} &= a_{21}\delta x_1 + a_{22}\delta x_2. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Представим возмущения вблизи равновесия (в окрестности неподвижной точки) в экспоненциальной форме:

$$\delta x_1 = c_1 e^{\lambda t}, \quad \delta x_2 = c_2 e^{\lambda t}, \quad (3.75)$$

где λ — собственные числа матрицы A ;

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.76)$$

Определим собственные числа из решения характеристического уравнения

$$\begin{aligned} \det |A - \lambda E| &= 0, \quad T = a_{11} + a_{22}, \\ \lambda^2 - \lambda T + \Delta &= 0, \quad \Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Поиск типа неподвижной точки проведем аналогично рассмотренному в подпараграфе 3.1.3.

Если тип неподвижной точки линеаризованной системы соответствует узлу (устойчивому, неустойчивому), фокусу (устойчивому, неустойчивому), седлу, то такой же тип имеет исследуемая неподвижная точка нелинейной системы.

Теорема о линеаризации лежит в основе одного из основных методов исследования нелинейных систем — метода исследования устойчивости по линейному приближению. Этот метод называют *первым методом Ляпунова* исследования нелинейной системы на устойчивость ее неподвижных точек. Теорема о линеаризации говорит о сохранении локальных фазовых портретов нелинейной системы и линеаризованной, но только не для точки «центр». Таким образом, теорема о линеаризации имеет единственное исключение, когда неподвижная точка — центр. Иначе говоря, если собственные значения линеаризованной системы имеют действительную часть, отличную от нуля, то фазовые портреты нелинейной системы и ее линеаризации качественно эквивалентны в окрестности неподвижной точки. Некоторые примеры приведены на рис. 3.14.

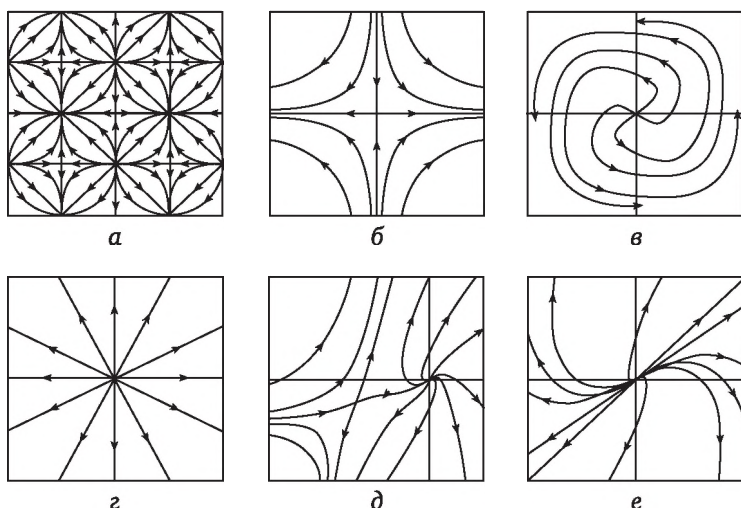
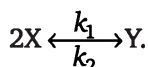


Рис. 3.14. Нелинейные фазовые портреты и их линеаризация в начале координат:

a — нелинейная система $\dot{x}_1 = \sin x_1$, $\dot{x}_2 = -\sin x_2$; *б* — линеаризованная система для *a*: $\dot{x}_1 = x_1$, $\dot{x}_2 = -x_2$, седло; *в* — нелинейная система $\dot{x}_1 = x_1 - x_2^3$, $\dot{x}_2 = x_2 + x_1^3$; *г* — линеаризация системы *в*: $\dot{x}_1 = x_1$, $\dot{x}_2 = x_2$, неустойчивый узел; *д* — нелинейная система $\dot{x}_1 = \frac{1}{2}(x_1 + x_2) + x_1^2$, $\dot{x}_2 = \frac{1}{2}(3x_2 - x_1)$; *е* — линеаризованная система *д*: $\dot{x}_1 = \frac{1}{2}(x_1 + x_2)$, $\dot{x}_2 = \frac{1}{2}(3x_2 - x_1)$, неустойчивый узел

Практическое применение линеаризации. Рассмотрим линеаризацию на практических примерах.

Реактор идеального смешения непрерывного действия. Рассмотрим реактор непрерывного действия с перемешиванием, в котором протекают реакции



Математическая модель такого реактора имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1 x^2 + k_2 y, \quad (3.78)$$

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{\tau}y + k_1 x^2 - k_2 y.$$

Задача заключается в нахождении стационарного состояния системы и определении устойчивости этого состояния.

Определим неподвижные точки системы (3.78) из соотношений

$$(x_0 - x) - k_1 \tau x^2 + k_2 \tau y = 0, \quad -y + k_1 \tau x^2 - k_2 \tau y = 0;$$

$$\bar{x}_{1,2} = \frac{1 + \tau k_2}{2k_1 \tau} \left(\pm \sqrt{\frac{1 + 4x_0 k_1 \tau}{1 + \tau k_2} - 1} \right), \quad (3.79)$$

$$\bar{y}_{1,2} = x_0 - \frac{1 + \tau k_2}{2k_1 \tau} \left(\pm \sqrt{\frac{1 + 4x_0 k_1 \tau}{1 + \tau k_2} - 1} \right).$$

Легко заметить, что лишь одна из неподвижных точек имеет физический смысл, поскольку во второй концентрации реагента x является отрицательной.

Осуществляем линеаризацию нелинейной системы уравнений (3.78):

$$a_{11} = -(1/\tau + 2k_1 \bar{x}), \quad a_{12} = k_2, \quad a_{21} = 2k_1 \bar{x}, \quad a_{22} = (1/\tau + k_2).$$

Строим характеристический многочлен:

$$|A - \lambda E| = 0,$$

$$\tau \lambda^2 + \lambda(2 + 2k_1 \tau \bar{x} + k_2 \tau) + \frac{1}{\tau}(2 + 2k_1 \tau \bar{x} + k_2 \tau). \quad (3.80)$$

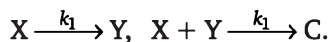
Определяем собственные числа матрицы A линеаризованной системы:

$$\lambda_1 = -\frac{1}{\tau} < 0, \quad \lambda_2 = -\frac{1}{\tau}(1 + 2k_1 \tau \bar{x} + k_2 \tau) < 0. \quad (3.81)$$

Очевидно, что оба корня характеристического уравнения действительные и отрицательные, следовательно, линеаризованная система обладает неподвижной точкой, являющейся устойчивым узлом. Локальные фазовые портреты нелинейной системы (3.78) и линеаризованной качественно эквивалентны. Таким образом,

стационарное состояние (3.79) исследуемой нелинейной математической модели является устойчивым узлом.

Рассмотрим реактор идеального смешения непрерывного действия, в котором протекают реакции



Уравнения математической модели для исследуемых реакций следующие:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1 x - k_2 xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 x - k_2 xy. \end{aligned} \quad (3.82)$$

Требуется определить стационарное состояние системы и его тип. Найдем неподвижные точки системы (3.82) из соотношений

$$-\frac{1}{\tau}(x_0 - x) - k_1 x - k_2 xy = 0, \quad k_1 x - k_2 xy = 0. \quad (3.83)$$

Неподвижная точка является единственной:

$$\bar{x} = \frac{x_0}{1 + 2\tau k_1}, \quad \bar{y} = k_1 / k_2. \quad (3.84)$$

Линеаризуем нелинейную систему (3.82) и определим коэффициенты линеаризованной матрицы A:

$$a_{11} = -\frac{1}{\tau} - 2k_1, \quad a_{12} = -\frac{k_2 x_0}{1 + 2\tau k_1}, \quad a_{21} = 0, \quad a_{22} = -k_1. \quad (3.85)$$

Построим характеристический многочлен:

$$\begin{aligned} |A - \lambda E| &= 0, \\ \left| \begin{pmatrix} -\frac{1}{\tau} - 2k_1 - \lambda & -\frac{k_2 x_0}{1 + 2\tau k_1} \\ 0 & -k_1 - \lambda \end{pmatrix} \right| &= 0, \end{aligned} \quad (3.86)$$

и определим корни характеристического уравнения:

$$\lambda_1 = -k_1 < 0, \quad \lambda_2 = -\left(\frac{1}{\tau} - k_1\right) < 0. \quad (3.87)$$

Таким образом, стационарное состояние (3.84) исследуемой нелинейной системы (3.82) является устойчивым узлом.

Трубчатый проточный реактор. Приведенные выше примеры охватывали математические модели с сосредоточенными параметрами. Рассмотрим применение первого метода Ляпунова для исследования устойчивости состояний в трубчатом проточном реак-

торе, описываемом математической моделью с распределенными параметрами, т. е. уравнениями с частными производными.

Пусть в реакторе происходит реакция



Тогда математическая модель (в безразмерном виде) представляется уравнениями

$$\frac{dx}{dt} = a - bx - dx + D_1 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial y}{\partial t} = bx - dy + D_2 \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}, \quad (3.89)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial x}{\partial z}(t, 0) = \frac{\partial x}{\partial z}(t, l) = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial z}(t, 0) = \frac{\partial y}{\partial z}(t, l) = 0,$$

где b, d — безразмерные коэффициенты, характеризующие скорость реакции и скорость протока в реакторе; D_1, D_2 — безразмерные коэффициенты диффузии компонентов X и Y соответственно; z — пространственная переменная; l — безразмерная длина реактора.

Определим простые решения, т. е. стационарные и однородные по пространству, из уравнений

$$a - bx - dx = 0, \quad bx - dy = 0. \quad (3.90)$$

Решение уравнения (3.90) — это

$$\bar{x} = \frac{a}{b+d}, \quad \bar{y} = \frac{ab}{d(b+d)}. \quad (3.91)$$

Система для возмущений в окрестности стационарного однородного состояния (3.89) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= -(b+d)x + D_1 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= bx - dy + D_2 \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}. \end{aligned} \quad (3.92)$$

Представим решение системы (3.92) в виде гармоник:

$$\begin{aligned} x_m &= p_m e^{\lambda_m t} \cos\left(\frac{\pi m z}{l}\right), \quad y_m = q_m e^{\lambda_m t} \cos\left(\frac{\pi m z}{l}\right), \\ m &= 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (3.93)$$

Подставив m -ю гармонику (3.93) в уравнение (3.92), получим

$$-p_m \left[b + d + D_1 \left(\frac{\pi m}{l} \right)^2 + \lambda_m \right] = 0, \quad (3.94)$$

$$p_m b - q_m \left[d + D_2 \left(\frac{\pi m}{l} \right)^2 + \lambda_m \right] = 0.$$

Для того чтобы система (3.94) имела нетривиальные решения относительно коэффициентов p_m и q_m , требуется, чтобы определитель матрицы был равен нулю:

$$\det \begin{pmatrix} - \left[b + d + D_1 \left(\frac{\pi m}{l} \right)^2 + \lambda_m \right] & 0 \\ b & - \left[d + D_2 \left(\frac{\pi m}{l} \right)^2 + \lambda_m \right] \end{pmatrix} = 0. \quad (3.95)$$

Из соотношения (3.95) легко найти параметры λ_m ($m = 0, 1, 2, \dots$), характеризующие экспоненциальный рост или затухание возмущений во времени от стационарного состояния. Для данной системы

$$\begin{aligned} \lambda_m^{(1)} &= - \left[b + d + D_1 \left(\frac{\pi m}{l} \right)^2 \right] < 0, \\ \lambda_m^{(2)} &= - \left[d + D_2 \left(\frac{\pi m}{l} \right)^2 \right] < 0. \end{aligned} \quad (3.96)$$

Отрицательные значения корней характеристического уравнения (3.95) свидетельствуют об устойчивости однородного стационарного состояния (3.91) в трубчатом реакторе с диффузией компонентов и реакцией типа (3.88).

3.3. Предельные циклы в нелинейных системах

Рассмотрение нелинейных систем требует исследования как локального, так и глобального фазового портрета. Для этого надо учитывать еще одно свойство нелинейных систем, которое не вытекает из исследования неподвижных точек. Ряд нелинейных систем имеет предельный цикл, т. е. периодическое движение с постоянным периодом.

Определение 3.7. Замкнутая траектория C на фазовом портрете называется *предельным циклом*, если она изолирована от всех остальных замкнутых траекторий, точнее, если существует трубчатая окрестность C , не содержащая других замкнутых траекторий.

Можно проиллюстрировать это определение, сравнив предельный цикл с центром (рис. 3.15). Для центра, изображенного

на рис. 3.15, а, замкнутые орбиты не изолированы. На рис. 3.15, б предельный цикл является единственной замкнутой орбитой, заключенной в трубчатой окрестности.

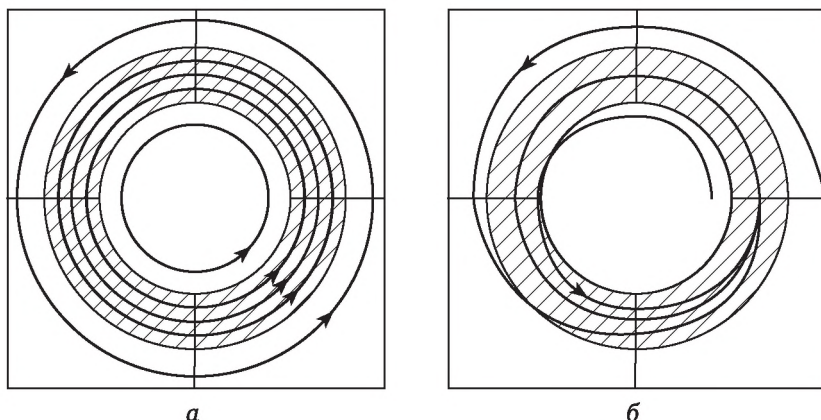


Рис. 3.15. Трубчатая (в двумерном случае — кольцевая) окрестность:
а — центр; б — предельный цикл

Приведем пример системы, имеющей предельный цикл:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -x_2 + x_1[1 - (x_1^2 + x_2^2)^{1/2}], \\ \dot{x}_2 &= x_1 + x_2[1 - (x_1^2 + x_2^2)^{1/2}].\end{aligned}\tag{3.97}$$

Введем полярные координаты

$$x_1 = r \cos \varphi, \quad x_2 = r \sin \varphi,$$

в которых система (3.97) примет вид

$$\dot{r} = r(1 - r), \quad \dot{\varphi} = 1.\tag{3.98}$$

Ясно, что $r(t) = 1$, $\varphi = t$ — решение, задающее замкнутую траекторию. Это окружность

$$x_1^2 + x_2^2 = 1,\tag{3.99}$$

пробегаемая против часовой стрелки с постоянной угловой скоростью $\dot{\varphi} = 1$.

Для $0 < r < 1$ величина \dot{r} положительна, и траектории в этой области — раскручивающиеся спирали, приближающиеся к $r = 1$. При $r > 1$ имеем $\dot{r} < 0$, и траектории накручиваются при возрастании t на окружность радиусом $r = 1$. Фазовый портрет качественно эквивалентен портрету, изображенному на рис. 3.15, б, причем в этом примере предельный цикл задается уравнением (3.99).

Три типа предельных циклов. Существует три типа предельных циклов:

1) *устойчивый* (притягивающий) предельный цикл, или аттрактор, когда траектории навиваются на предельный цикл с обеих сторон при $t \rightarrow \infty$;

2) *неустойчивый* (отталкивающий) предельный цикл, или репеллер, когда траектории — спирали, удаляющиеся от предельного цикла с обеих сторон при $t \rightarrow \infty$;

3) *полуустойчивый* предельный цикл, или шунт, когда траектории навиваются на замкнутую траекторию с одной стороны и удаляются от нее с другой.

Рассмотрим несколько примеров.

Модель Лотки — Вольтерры. Исследуем взаимодействие двух биологических видов типа «хищник — жертва» (x_1 — жертва, x_2 — хищник). Математическая модель данного взаимодействия будет иметь вид

$$\dot{x}_1 = (a - bx_2)x_1, \quad \dot{x}_2 = (-c + dx_1)x_2, \quad (3.100)$$

где член ax_1 характеризует прирост жертв; член bx_2x_1 — гибель за счет взаимодействия с хищником; член cx_2 — гибель хищников в случае нехватки жертв; член dx_1x_2 — прирост хищников за счет поедания жертв.

Определим стационарные состояния взаимодействия видов из соотношений

$$(a - bx_2)x_1 = 0, \quad (-c + dx_1)x_2 = 0. \quad (3.101)$$

Имеем два стационарных состояния:

$$\begin{aligned} \bar{x}_1^{(1)} = 0, \quad \bar{x}_1^{(2)} = \frac{c}{d}; \\ \bar{x}_2^{(1)} = 0, \quad \bar{x}_2^{(2)} = \frac{a}{b}. \end{aligned} \quad (3.102)$$

Исследуем устойчивость этих стационарных состояний. Проведем линеаризацию системы уравнений (3.100). Коэффициенты матрицы A имеют следующий вид.

	Состояние 1	Состояние 2
$a_{11} = -b\bar{x}_2 + a$	a	0
$a_{12} = -b\bar{x}_1$	0	$-cb/d$
$a_{21} = d\bar{x}_2$	0	ad/b
$a_{22} = d\bar{x}_1 - c$	$-c$	0

Построим характеристические многочлены для двух исследуемых стационарных состояний.

Состояние 1	Состояние 2
$\begin{vmatrix} a-\lambda & 0 \\ 0 & -c-\lambda \end{vmatrix} = 0;$	$\begin{vmatrix} 0-\lambda & \frac{cb}{d} \\ \frac{da}{b} & 0-\lambda \end{vmatrix} = 0.$

Корни характеристических уравнений будут иметь следующий вид.

Состояние 1	Состояние 2	(3.103)
$\lambda_1 = a > 0, \lambda_2 = -c < 0; \lambda_1 = i\sqrt{c}, \lambda_2 = -i\sqrt{c}.$		

Таким образом, первая неподвижная точка линеаризованной системы является седлом, вторая — центром. Следовательно, первое стационарное состояние взаимодействия видов является седлом. Что касается определения типа второго стационарного состояния, то этот вопрос требует отдельного рассмотрения, так как, по теореме линеаризации, точка «центр» является исключением при переносе результатов с исследования линеаризованной системы на исходную нелинейную систему. Требуется дополнительные расчеты с использованием численных методов, а именно решение исследуемой системы уравнений.

Расчеты показали, что и в исходной нелинейной системе (3.100) стационарное состояние (3.103) является центром. Фазовые траектории в окрестности стационарного состояния являются замкнутыми линиями, каждая из которых соответствует определенным начальным условиям. Фазовый портрет системы (3.100) представлен на рис. 3.16. Таким образом, на практике, по всей видимости, реализуется второе стационарное состояние. Причем, если возникнут случайные флуктуации, то они вызовут постоянное упорядоченное движение между орбитами — фазовыми траекториями.

Исследуемая система уравнений (3.100) взаимодействия видов типа «хищник — жертва» называется системой Лотки — Вольтерры. На рис. 3.16, б показаны колебания численности популяций хищника и жертвы. Следует отметить, что при усилении флуктуаций неподвижная точка-центр может быть разрушена. Способность к легкому разрушению вообще является характерным свойством центров, и хотя они нейтрально устойчивы, однако структурно неустойчивы.

Другая причина незатухающих колебаний в нелинейных системах — это наличие предельных циклов на их фазовых портретах.

Предельные циклы являются структурно устойчивыми и, следовательно, представляют собой более постоянную, характерную черту фазового портрета: они не имеют тенденции исчезать при относительно малых возмущениях модели. Модели, нечувствительные к малым возмущениям, называются *грубыми*. Поскольку большинство моделей являются идеализациями, в которых внимание сосредоточено только на некоторых основных переменных и соотношениях между ними, такой вид устойчивости чрезвычайно важен. Система «хищник — жертва» для двух видов (а это могут быть и бактерии в ферментерах) является, конечно, именно такой идеализацией, и модель Лотки — Вольтерры не является грубой. Поэтому возникает сомнение, отражает ли система (3.100) настоящий механизм колебаний численности популяций.

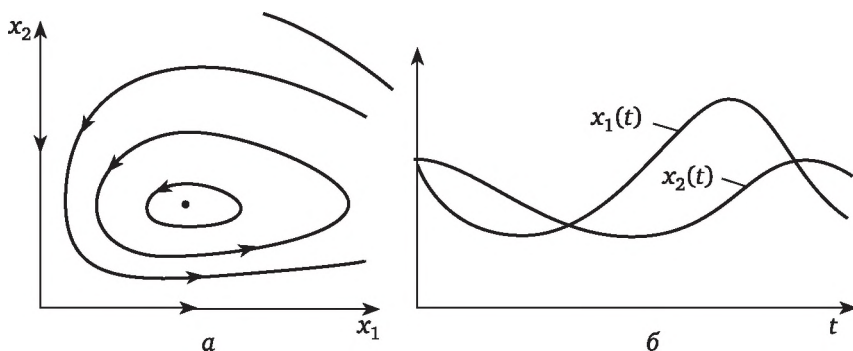


Рис. 3.16. Фазовый портрет для системы уравнений Лотки — Вольтерры ($a = 4$, $b = 2,5$, $c = 2$, $d = 1$) (а) и колебания функций x_1 , x_2 (б)

Модель Холлинга — Тэннера. Модель, в которой возникают структурно устойчивые колебания численности популяций (т. е. в ней происходит явление самоорганизации) для системы «хищник — жертва», — это модель Холлинга — Тэннера.

Модель Холлинга — Тэннера предсказывает взаимодействия в режиме предельного цикла:

$$\dot{x}_1 = r(1 - x_1 k_1^{-1})x_1 - w x_1 x_2 (D + x_1)^{-1}, \quad (3.104)$$

$$\dot{x}_2 = S(1 - j x_2 x_1^{-1})x_2, \quad (3.105)$$

где $r, w, D, S, j > 0$; член $(1 - x_1 k_1^{-1})x_1$ — скорость размножения жертв в отсутствие хищника, но при ограничении ресурсов питания; член $w x_1 x_2 (D + x_1)^{-1}$ — гибель жертв из-за взаимодействия с хищником.

При выводе уравнения (3.105) предполагалось, что жертвы достаточно редки. Причем j — количество жертв, необходимых для поддержания жизни одного хищника. Таким образом, популяция из x_1 жертв может поддерживать не более чем x_1/j хищников. Мо-

дель построена так, что количество хищников не превышает критическую величину x/j . Это достигается при

$$\dot{x}_2 = Sx_2 - jx_1^{-1}x_2^2, \quad (3.106)$$

где член Sx_2 характеризует рост численности хищников; член $(j/x_1)x_2^2$ — гибель хищников при недостатке пищи.

Численные исследования математической модели (3.106) показали, что она имеет устойчивый предельный цикл — аттрактор, представленный на рис. 3.17.

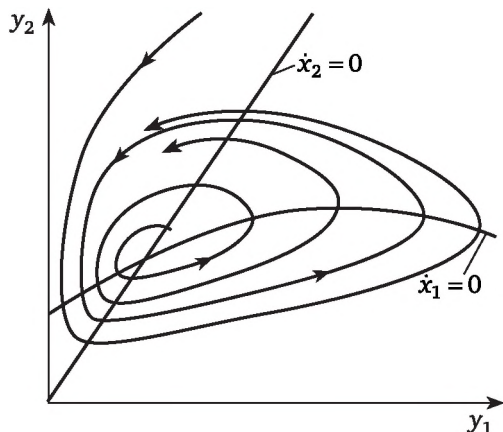


Рис. 3.17. Фазовый портрет для системы Холлинга — Тэннера:

y_1, y_2 — преобразованная система от x_1, x_2

Если в предыдущем примере случайные флуктуации приводили систему к путешествию между орбитами, то в этом примере, каковы бы ни были малые случайные флуктуации, система продолжает свое движение по предельному циклу. Взаимодействие видов вышло на автоколебательный режим, амплитуду и период которого не могут изменить случайные флуктуации.

Отметим, что понятие «предельный цикл» было введено А. Пуанкаре, впрочем, как и многие другие основные понятия качественной теории динамических систем. В 1930-е гг. предельный цикл был интерпретирован как математический образ автоколебаний А. А. Андроновым, основателем нижегородской школы нелинейной теории колебаний.

Отсутствие предельных циклов в односвязной области. Нахождение предельного цикла обычно происходит в результате расчета модели. Для двумерных систем А. Пуанкаре разработал теорию, с помощью которой можно узнать об отсутствии в системе предельного цикла. Проверка отсутствия предельных циклов в односвязной области осуществляется с помощью теоремы, носящей имя Пуанкаре.

Теорема 3.5 (теорема Пуанкаре). Пусть D — односвязная область фазовой плоскости (не имеющая дыр), в которой задано векторное поле

$$f(x) = [f_1(x_1, x_2), f_2(x_1, x_2)],$$

и пусть выражение

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} \quad (3.107)$$

имеет постоянный знак. Тогда система $\dot{x} = f(x)$ не имеет замкнутых траекторий, целиком лежащих в D . ■

3.4. Бифуркации в нелинейных системах

Исследуемый реальный процесс протекает обычно при определенных внешних условиях, которые в общем случае можно охарактеризовать определенными значениями параметров системы. Эти параметры входят также и в соответствующую систему дифференциальных уравнений. Таким образом, математическая модель может принимать вид

$$\dot{x} = f(\alpha, x), \quad (3.108)$$

где $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ — вектор параметров системы.

Определение 3.8. Если при изменении параметра α происходит качественное изменение фазового портрета, то это качественное изменение называется *бифуркацией фазового портрета*.

Определение 3.9. Значение $\alpha = \alpha_0$, при котором происходит бифуркация, называется *бифуркационным значением параметра* или *точкой бифуркации*.

Например, имеем уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \alpha x, \quad (3.109)$$

характеризующее динамику цепной реакции при $\alpha \geq 0$, распад ядра при $\alpha \leq 0$.

Фазовый портрет уравнения (3.109) при $\alpha > 0$ показан на рис. 3.18, а, где неподвижная точка — репеллер. На рис. 3.18, б представлен фазовый портрет уравнения (3.109) при значениях $\alpha < 0$, где неподвижная точка — аттрактор. Когда α возрастает, проходя через нуль, решение

из убывающего превращается в возрастающее. Точка бифуркации $\alpha = 0$.

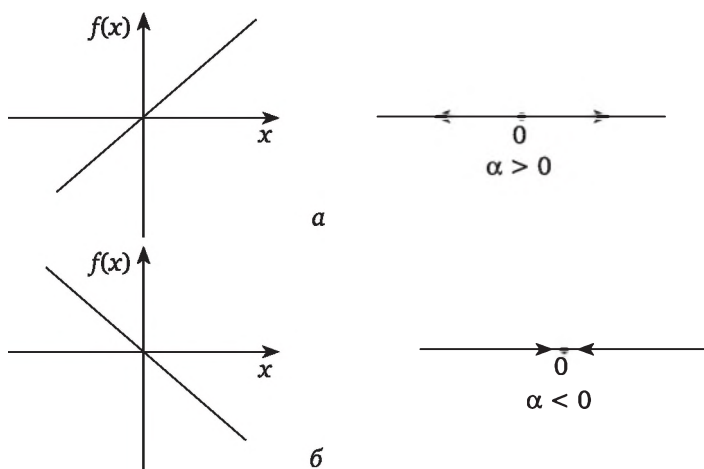


Рис. 3.18. Фазовый портрет уравнения (3.109)

На практике наиболее часто встречаются три типа бифуркаций: седло-узел, бифуркация Андронова — Хопфа и бифуркация с удвоением периода.

3.4.1. Бифуркация типа «седло-узел»

Одномерное параметрическое дифференциальное уравнение. Начнем с простого примера. Рассмотрим одномерное параметрическое дифференциальное уравнение

$$\dot{x} = x^2 + \alpha, \quad x \in \mathbb{R}, \quad \alpha \in \mathbb{R}, \quad (3.110)$$

где α может принимать значения $\alpha < 0$, $\alpha = 0$, $\alpha > 0$.

Рассмотрим три случая, графически представленные на рис. 3.19.

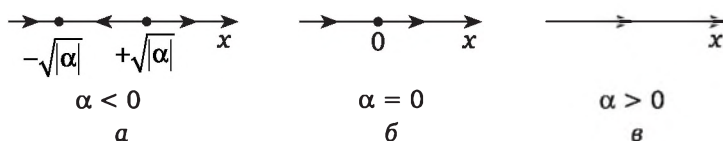


Рис. 3.19. Фазовые портреты уравнения (3.110):

$a — \alpha < 0$; $b — \alpha = 0$; $в — \alpha > 0$

Случай 1: $\alpha < 0$. Уравнение (3.110) имеет две неподвижные точки:

$$\bar{x}_1 = -\sqrt{|\alpha|}, \quad \bar{x}_2 = \sqrt{|\alpha|}.$$

Неподвижная точка \bar{x}_1 является аттрактором, а точка \bar{x}_2 — репеллером.

Случай 2: $\alpha = 0$. Неподвижная точка $\bar{x} = 0$ единственная и является шунтом.

Случай 3: $\alpha > 0$. Положение равновесия вообще отсутствует.

Таким образом, значение $\alpha = 0$ является бифуркационным значением параметра.

Когда параметр α возрастает, приближаясь к нулю слева ($\alpha \rightarrow -0$), устойчивое и неустойчивое положения равновесия приближаются друг к другу; при $\alpha = 0$ они сливаются, а при $\alpha > 0$ одновременно исчезают. Можно сказать, что эти положения равновесия при слиянии аннигилируют, т. е. взаимно уничтожаются.

Более наглядно бифуркацию типа «седло-узел» можно описать, построив зависимость положений равновесия уравнения (3.110) от параметра α . При этом мы получим изображенную на рис. 3.20 диаграмму, которую будем называть *диаграммой стационарных решений уравнения (3.110)*. Точки параболы изображают состояния равновесия, причем верхняя ветвь параболы — неустойчивые положения равновесия, нижняя — устойчивые.

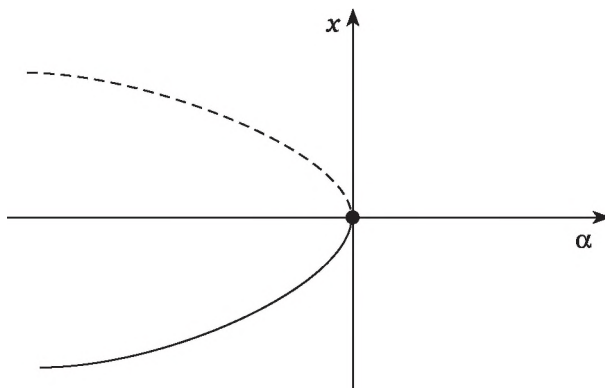
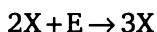


Рис. 3.20. Диаграмма стационарных решений уравнения (3.110)

Реальная система, описываемая уравнением (3.110), стабилизируется в устойчивом состоянии равновесия, так что о существовании другого, неустойчивого, состояния равновесия, как правило, ничего не известно. При переходе параметра через бифуркационное значение $\alpha = 0$ слева направо это устойчивое состояние равновесия внезапно исчезает. Наоборот, если параметр переходит через бифуркационное значение $\alpha = 0$ справа налево, внезапно появляется одно устойчивое состояние равновесия системы. В одномерном случае это тип бифуркации «аттрактор-шунт» или «шунт-аттрактор».

Рассмотрим проточный реактор, в котором протекает реакция



при избытке вещества E.

Математическая модель такого реактора имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = kx^2 - \frac{v_q}{V}x + \frac{v_q}{V}x_0, \quad (3.111)$$

где k — константа скорости автокаталитической реакции; v_q — объемная скорость потока через реактор; V — рабочий объем реактора.

Используя метод обезразмеривания переменных, уравнение (3.111) можно представить таким образом:

$$\frac{dx}{dt} = x^2 - ax + \alpha, \quad (3.112)$$

где a, α — управляющие параметры модели.

Случай 1: $a > 2\sqrt{\alpha}$. Уравнение (3.112) имеет две неподвижные точки:

$$\bar{x}_1 = \frac{a - \sqrt{a^2 - 4\alpha}}{2}, \quad \bar{x}_2 = \frac{a + \sqrt{a^2 - 4\alpha}}{2}.$$

Причем точка \bar{x}_1 является аттрактором, точка \bar{x}_2 — репеллером.

Случай 2: $a = 2\sqrt{\alpha}$. Точки \bar{x}_1 и \bar{x}_2 сливаются в одну неподвижную точку $\bar{x} = a/2$, которая становится шунтом. При значении управляющего параметра $a = 2\sqrt{\alpha}$ возникает явление бифуркации, а при $a < 2\sqrt{\alpha}$ положения равновесия взаимно уничтожаются.

Общий n -мерный случай. В общем n -мерном случае, если для некоторого положения равновесия матрица линеаризации имеет одно собственное число, равное нулю, бифуркация происходит аналогично: при изменении параметра положение равновесия либо исчезает, либо расщепляется на два новых положения равновесия. Это утверждение справедливо почти для всех параметрических систем дифференциальных уравнений с n -мерным фазовым пространством.

Рассмотрим, например, систему уравнений

$$\frac{dx_1}{dt} = x_1^2 + \alpha, \quad \frac{dx_2}{dt} = -x_2. \quad (3.113)$$

Случай 1: $\alpha < 0$. Уравнение (3.113) имеет неподвижные точки (положения равновесия)

$$\begin{aligned} \bar{x}_1^{(1)} &= -\sqrt{|\alpha|}, & \bar{x}_2^{(1)} &= 0; \\ \bar{x}_1^{(2)} &= \sqrt{|\alpha|}, & \bar{x}_2^{(2)} &= 0. \end{aligned} \quad (3.114)$$

Линеаризируем систему (3.113) в окрестности состояний равновесия (3.114). Коэффициенты матрицы A имеют следующий вид.

	Положение равновесия 1	Положение равновесия 2
$a_{11} =$	$-2\sqrt{ \alpha }$	$2\sqrt{ \alpha }$
$a_{12} =$	0	0
$a_{21} =$	0	0
$a_{22} =$	-1	-1

Собственные числа матрицы A :

- для положения равновесия 1

$$\lambda_1^{(1)} = -1, \quad \lambda_2^{(1)} = -2\sqrt{\alpha};$$

- для положения равновесия 2

$$\lambda_1^{(2)} = -1, \quad \lambda_2^{(2)} = 2\sqrt{\alpha}.$$

Следовательно, положение равновесия 1 — устойчивый узел, положение равновесия 2 — седло.

Случай 2: $\alpha = 0$. Легко увидеть, что собственные числа матрицы A равны соответственно $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = 0$.

При значении бифуркационного параметра α , равного нулю, одно из собственных чисел матрицы A равняется нулю. На рис. 3.21 изображена бифуркация типа «седло-узел» для рассматриваемого случая.

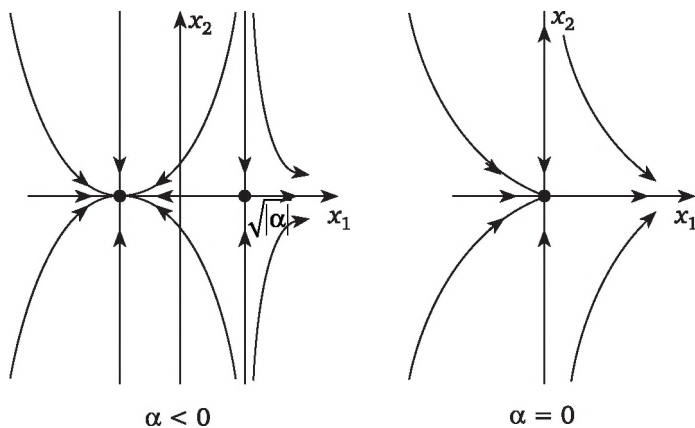
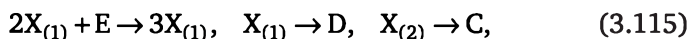


Рис. 3.21. Бифуркация типа «седло-узел» для однопараметрической системы

Из рис. 3.21 следует, что при $\alpha < 0$ система имеет два положения равновесия, одно из которых — седло, а другое — узел. Эти точки при $\alpha \rightarrow 0$ приближаются друг к другу и при $\alpha = 0$ сливаются вместе в так называемое седло-узел. Отсюда и возникло название этого типа бифуркации.

Рассмотрим реактор, в котором протекают реакции



и на вход постоянно подается реагент $X_{(1)}$.

Математическая модель такого реактора в приведенном виде представима следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= x_1^2 - \alpha x_1 + \alpha, \quad \dot{x}_2 = -x_2, \\ \alpha &> 0, \alpha > 0. \end{aligned} \quad (3.116)$$

Рассмотрим случай $\alpha \geq 2\sqrt{|\alpha|}$. Система (3.116) имеет две неподвижные точки (положения равновесия).

Положение равновесия 1	Положение равновесия 2
$\bar{x}_1^{(1)} = \frac{a + \sqrt{a^2 - 4\alpha}}{2}, \quad \bar{x}_2^{(1)} = 0;$	$\bar{x}_1^{(2)} = \frac{a - \sqrt{a^2 - 4\alpha}}{2}, \quad \bar{x}_2^{(2)} = 0.$

(3.117)

Линеаризируем систему уравнений (3.116) в окрестности равновесия (3.117) и определим собственные числа матрицы A . В результате получим:

- для положения равновесия 1

$$\lambda_1^{(1)} = -1 < 0, \quad \lambda_2^{(1)} = \sqrt{a^2 - 4\alpha} > 0;$$

- для положения равновесия 2

$$\lambda_1^{(2)} = -1 < 0, \quad \lambda_2^{(2)} = \sqrt{a^2 - 4\alpha} < 0,$$

откуда следует, что первое положение равновесия — седло, второе — устойчивый узел. На практике при таких значениях параметров реализуется второе положение равновесия.

Однако при $a = 2\sqrt{\alpha}$ неподвижная точка является единственной:

$$\bar{x}_1 = a/2, \quad \bar{x}_2 = 0, \quad (3.118)$$

и собственные числа матрицы A равны соответственно $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = 0$.

Таким образом, при равенстве $a = 2\sqrt{\alpha}$ два положения равновесия сливаются в одно седло-узел, наблюдается бифуркация типа «седло-узел», а значение $\alpha = a^2/4$ является точкой бифуркации.

3.4.2. Бифуркация Андронова — Хопфа

Начнем снова с простейшего примера. Рассмотрим бифуркацию положения равновесия для следующей однопараметрической системы двух дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= \alpha x_1 - x_2 - x_1(x_1^2 + x_2^2), \\ \dot{x}_2 &= x_1 + \alpha x_2 - x_2(x_1^2 + x_2^2).\end{aligned}\quad (3.119)$$

Система (3.119) имеет неподвижную точку (положение равновесия) $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0$ при любых значениях параметра α . Исследуем ее на устойчивость при различных значениях параметра α .

Матрица A линеаризованной системы в точке $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0$ имеет вид

$$A = \begin{vmatrix} \alpha & -1 \\ 1 & \alpha \end{vmatrix},$$

с комплексными собственными числами

$$\lambda_{1,2} = \alpha \pm i. \quad (3.120)$$

Следовательно, при $\alpha < 0$ состояние равновесия $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0$ представляет собой устойчивый фокус, а при $\alpha > 0$ — неустойчивый фокус. При $\alpha = 0$ собственные числа располагаются на мнимой оси, и об устойчивости состояния равновесия нельзя судить по линеаризованной системе.

Для исследования фазового портрета системы (3.119) удобно преобразовать ее к полярным координатам, в которых система выглядит следующим образом:

$$\dot{r} = r(\alpha - r^2), \quad (3.121)$$

$$\dot{\phi} = 1. \quad (3.122)$$

Из уравнения (3.122) следует, что переменная ϕ играет роль времени ($\phi = t + c$) и что наиболее существенная информация о структуре траекторий содержится в уравнении (3.121). Определим положения равновесия уравнения (3.121) из уравнения

$$r(\alpha - r^2) = 0, \quad r \geq 0. \quad (3.123)$$

Одно положение равновесия $r = 0$ существует при любых значениях параметра α . При $\alpha \leq 0$ других положений равновесия нет. При $\alpha > 0$ уравнение имеет еще одно состояние равновесия $r = \sqrt{\alpha}$, которое является аттрактором (рис. 3.22).

Положение равновесия $r = 0$ уравнения (3.121) отвечает положению равновесия $\bar{x}_1 = 0, \bar{x}_2 = 0$ системы (3.119), тогда как положение равновесия $r = \sqrt{\alpha}$ соответствует устойчивой замкнутой траектории системы — предельному циклу — окружности радиусом $\sqrt{\alpha}$.

Таким образом, при переходе параметра α через нуль слева направо устойчивый фокус становится неустойчивым, и от него отделяется предельный цикл — окружность, диаметр которой растет

пропорционально величине α . Такое явление называется *бифуркацией рождения цикла* или (в честь авторов, исследовавших этот тип бифуркации) *бифуркацией Андронова — Хопфа* (рис. 3.23).

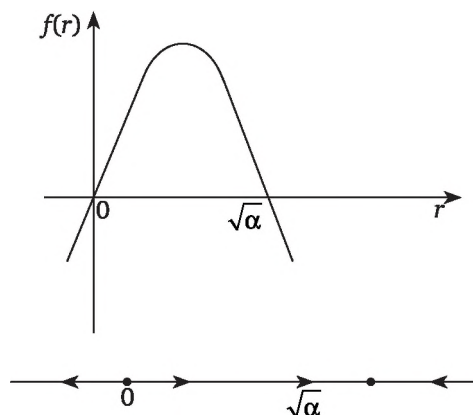


Рис. 3.22. Фазовый портрет уравнения $\dot{r} = (\alpha - r^2)$, $\alpha > 0$

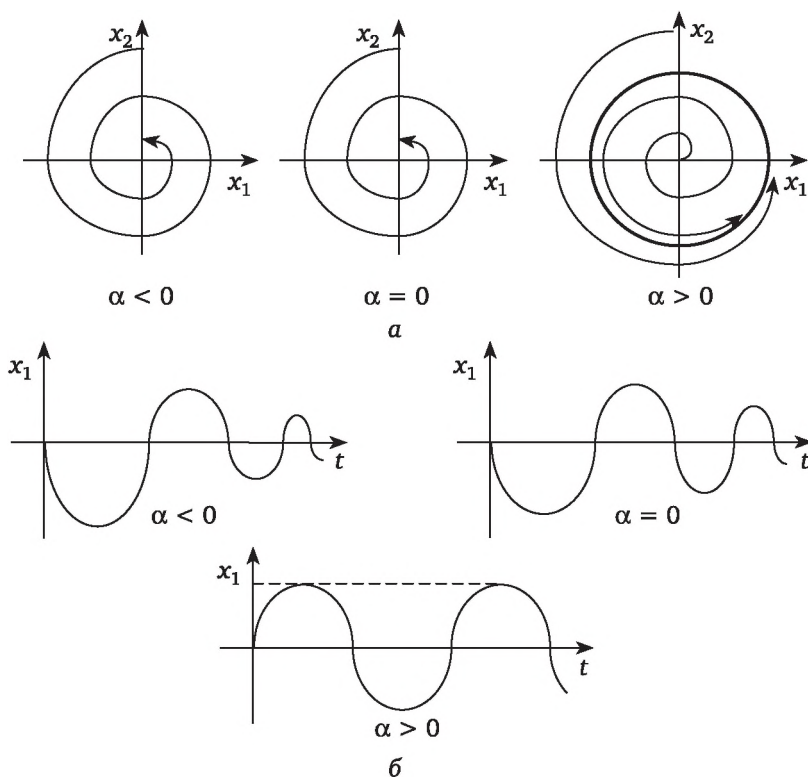


Рис. 3.23. Бифуркация Андронова — Хопфа:

a — фазовый портрет системы (3.119) при различных значениях параметра α ;
 b — временная зависимость для переменной x_1

Бифуркация Андронова — Хопфа устанавливает связь между потерей устойчивости положений равновесия (мягкая потеря устойчивости) и возникновением автоколебаний.

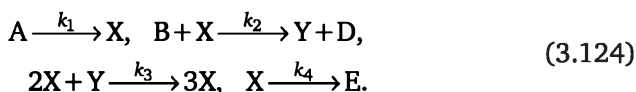
Таким образом, если в системе происходит бифуркация Андронова — Хопфа, то собственные числа матрицы линеаризованных уравнений исходной нелинейной матрицы имеют вид

$$\lambda_1 = a(\alpha) + ib, \quad \lambda_2 = a(\alpha) - ib,$$

причем действительная часть $\text{Re} \lambda_i = a(\alpha)$ меняет свой знак с отрицательного на положительный, проходя через нулевую точку ($a(\alpha_c) = 0$), при изменении значения управляющего параметра α (α_c — точка бифуркации параметра α).

Проиллюстрируем пример мягкой потери устойчивости на модели, известной под названием «брюсселятор».

Брюсселятор учитывает следующие гипотетические реакции:



Причем считается, что все стадии реакций необратимы, а концентрации веществ A, B, D, E постоянны.

Математическая модель брюсселятора имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 a - k_2 bx - k_4 x + k_3 x^2 y, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 bx - k_3 x^2 y. \end{aligned} \quad (3.125)$$

Вначале приведем систему уравнений (3.125) к безразмерному виду с помощью соотношений

$$x' = x / x_0, \quad y' = y / y_0, \quad t' = t / t_0, \quad k'_i = k_i / k_i^0,$$

где x', y' — безразмерные концентрации веществ X, Y; x_0, y_0 — характерные значения концентраций веществ X, Y; t_0 — характерное время реакций;

$$k_1^0 = x_0 / (a_0, t_0), \quad k_2^0 = 1 / (b_0, t_0), \quad k_3^0 = 1 / (x_0, y_0, t_0), \quad k_4^0 = 1 / t_0,$$

где a_0, b_0 — характерные значения концентраций веществ A, B.

В безразмерной форме система уравнений (3.125) выглядит следующим образом (штрихи опущены):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= a - (b+1)x + x^2 y, \\ \frac{dy}{dt} &= bx - x^2 y. \end{aligned} \quad (3.126)$$

Определим неподвижные точки из уравнений

$$\begin{aligned} a - (b+1)x + x^2y &= 0, \\ bx + x^2y &= 0. \end{aligned} \quad (3.127)$$

Система уравнений (3.127) имеет единственную неподвижную точку:

$$\bar{x} = a, \quad \bar{y} = b/a. \quad (3.128)$$

Линеаризуем систему (3.126) в окрестности этой неподвижной точки:

$$A = \begin{vmatrix} b-1 & a^2 \\ -b & -a^2 \end{vmatrix}. \quad (3.129)$$

Построим характеристический многочлен:

$$\lambda^2 + \lambda(a^2 - b + 1) + a^2 = 0. \quad (3.130)$$

Определим собственные числа матрицы A (3.129):

$$\lambda_{1,2} = \frac{-[(a^2 + 1) - b] \pm \sqrt{[(a^2 + 1) - b]^2 - 4a^2}}{2}. \quad (3.131)$$

Анализ собственных чисел показывает, что если

$$(a-1)^2 < b < (a^2 + 1),$$

то корни λ_1, λ_2 комплексные сопряженные с отрицательной действительной частью, а неподвижная точка (3.128) — устойчивый фокус.

Если $b > (a^2 + 1)$, то корни комплексные сопряженные с положительной действительной частью, а неподвижная точка (3.128) — неустойчивый фокус.

Принимая $a = 1$ и рассматривая b как управляющий параметр, находим, что устойчивый фокус имеет место при $b < b_c$, а неустойчивый фокус — при $b > b_c$, где $b_c = 3$.

Численные расчеты показывают, что при $b = b_c$ возникает динамическая бифуркация Андронова — Хопфа, при которой образуется устойчивый предельный цикл. Некоторые полученные в результате расчета фазовые портреты нелинейных уравнений кинетики (3.124) приведены на рис. 3.24—3.26, откуда следует, что реальная часть корней характеристического уравнения $\text{Re}\lambda_i$ ($i = 1, 2$) при $a^2 + 1 > b$ имеет положительный знак, при $a^2 + 1 < b$ — отрицательный знак, при $a^2 + 1 = b = b_c$ имеем $\text{Re}\lambda_i$ ($i = 1, 2$) = 0. Реальная часть собственных чисел линеаризованной системы ведет себя подобным

образом всегда, когда происходит бифуркация Андронова — Хопфа в двумерной системе.

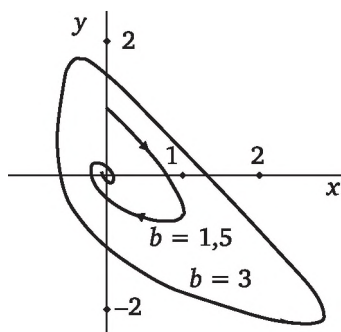


Рис. 3.24. Затухающие колебания в направлении устойчивого фокуса при докритическом значении b

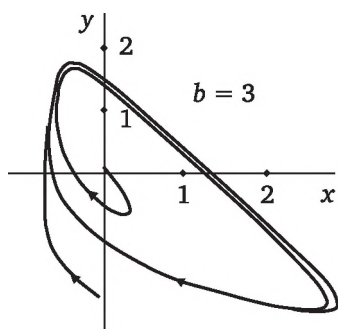


Рис. 3.25. Притяжение к устойчивому предельному циклу незатухающих химических колебаний при докритическом значении b

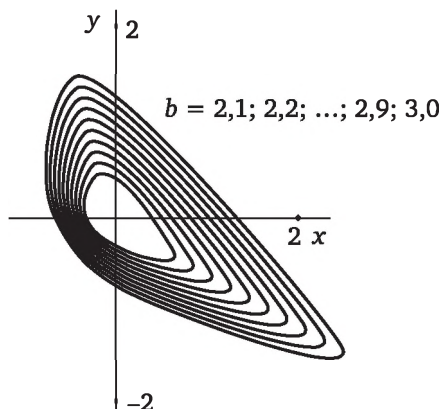


Рис. 3.26. Совокупность растущих предельных циклов, образованных по мере того, как b растет от своего критического значения $b = 2$

На рис. 3.24 показаны затухающие колебания при $b = 1,5$. При $b = 3$ образуется устойчивый предельный цикл. При докритическом значении $b = 1,5$ возмущения затухают, а концентрации веществ X и Y стационарные.

На рис. 3.25 показана система, движущаяся к устойчивому закритическому предельному циклу при $b = 3$. При этом устанавливаются химические автоколебания с хорошо определяемым периодом цикла.

На рис. 3.26 приведена совокупность предельных циклов для ряда закритических значений b .

Брюсселятор является одной из самых простых моделей, обнаруживающих явление самоорганизации. Термодинамический подход, основанный на методе термодинамических функций Ляпунова (избыточного производства энтропии), рассмотренный в главе 2, предсказывает потерю устойчивости стационарных состояний для реакций подобного типа. Выяснено, что причинами возникновения феномена самоорганизации в данном случае являются:

- 1) наличие обратной автокаталитической связи;
- 2) удаленность от равновесия (приводящая к нелинейности в уравнениях).

3.4.3. Пространственная самоорганизация

Выше рассмотрена временная организация самопроизвольных колебаний химических реакций. Рассмотрим теперь пространственную самоорганизацию. Предположим, что концентрации веществ X и Y распределены в пространстве реактора. Концентрации веществ A и B в реакторе поддерживаются постоянными, из реактора удаляются вещества D и E. Тогда математическая модель реактора имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial t} &= k_1 a - k_2 b x - k_4 x + k_3 x^2 y + D_1 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= k_2 b x - k_3 x^2 y + D_2 \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}.\end{aligned}\tag{3.132}$$

Концентрации реагентов X и Y могут быть различными в разных точках реактора, поэтому в уравнения входят члены $D_1 \partial^2 x / \partial z^2$, $D_2 \partial^2 y / \partial z^2$, учитывающие диффузию. После несложной замены переменных приходим к системе уравнений с безразмерными переменными (штрихи опущены):

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial t} &= a - b x - x + x^2 y + D_1 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= b x - x^2 y + D_2 \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}.\end{aligned}\tag{3.133}$$

Вещества X и Y остаются в реакторе, поэтому необходимо выполнение следующих граничных условий:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial z}(t, 0) &= \frac{\partial x}{\partial z}(t, l) = 0, \\ \frac{\partial y}{\partial z}(t, 0) &= \frac{\partial y}{\partial z}(t, l) = 0.\end{aligned}\tag{3.134}$$

Сначала определим простые решения системы уравнений, т. е. стационарные и однородные по пространству. Поскольку при этом все производные в системе (3.133) становятся нулевыми, получим систему обычных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned}a - (b+1)x + x^2 y &= 0, \\ bx - x^2 y &= 0.\end{aligned}\tag{3.135}$$

Ее единственное решение — это $\bar{x} = a$, $\bar{y} = b/a$.

Определим, где это решение теряет устойчивость. Проведем линеаризацию системы уравнений (3.133). В результате получим линейную задачу:

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial t} &= (b-1)x + a^2 y + D_1 \frac{\partial^2 x}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= -bx - a^2 y + D_2 \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}.\end{aligned}\tag{3.136}$$

Представим решения линеаризованной системы (3.136) в виде гармоник:

$$\begin{aligned}x_m &= p_m \exp(\lambda_m t) \cos\left(\frac{\pi m z}{l}\right), \\ y_m &= q_m \exp(\lambda_m t) \cos\left(\frac{\pi m z}{l}\right),\end{aligned}\tag{3.137}$$

где p_m, q_m — амплитуды гармоник с номером m ; λ_m — экспоненциальный множитель.

Подставив выражения (3.137) в уравнения (3.136), можно убедиться, что эти функции будут решениями, если λ_m удовлетворяют квадратичным уравнениям

$$\begin{aligned}\lambda^2 + \lambda \left[a^2 - b + 1 + (D_1 + D_2) \left(\frac{m^2 \pi^2}{l^2} \right) \right] + \\ + \left\{ \left[a^2 b - \left[a^2 D_2 \left(\frac{m^2 \pi^2}{l^2} \right) \right] \right] \left[b - 1 - D_1 \left(\frac{m^2 \pi^2}{l^2} \right) \right] \right\} = 0,\end{aligned}\tag{3.138}$$

где $m = 0, 1, 2, 3, \dots$

При каждом конкретном m уравнение имеет два корня — λ_{m_1} , λ_{m_2} , которые являются комплексными числами. Если $\text{Re}\lambda_m < 0$, то решение (3.137) убывает со временем (напомним, что для линейного уравнения под функциями x и y понимаются возмущения концентраций веществ X и Y вблизи однородного стационарного состояния).

Если $\text{Re}\lambda_{m_1} < 0$, $\text{Re}\lambda_{m_2} < 0$ для всех m , то однородное стационарное состояние, к которому с течением времени стремится система, устойчиво. При малых b все $\text{Re}\lambda_{m_1} < 0$, $\text{Re}\lambda_{m_2} < 0$.

Если при некотором $b = b_c$ имеем $\lambda_{m_1} = 0$, $\lambda_{m_2} = 0$, то при $b > b_c$ возникают структуры и колебания концентраций веществ X и Y в пространстве.

Таким образом, решая обычные квадратичные уравнения, мы можем узнать, когда в нелинейной среде возникнут диссипативные структуры. Анализ уравнений (3.136) позволяет предсказать колебательные режимы. Если при $b = b_c$ для некоторого значения m

$$\text{Re}\lambda_{m_1} = \text{Re}\lambda_{m_2} = 0, \quad \text{Im}\lambda_{m_1} = -\text{Im}\lambda_{m_2} = 0,$$

то функции x и y периодические. В системе возникают колебания, например, такие, как приведенные на рис. 3.27.

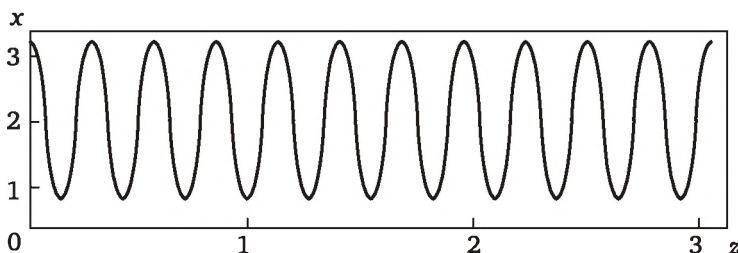


Рис. 3.27. Стационарные диссипативные структуры, возникающие в модели брюсселятора. Параметры нелинейной среды: $a = 2$; $b = 4,6$; $D_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$; $D_2 = 8 \cdot 10^{-3}$

Именно для таких стационарных неоднородных в пространстве устойчивых решений, возникающих вне термодинамической ветви, И. Р. Пригожиным было впервые введено понятие диссипативной структуры.

Идея использования линеаризованных уравнений для анализа устойчивости систем, описываемых обыкновенными дифференциальными уравнениями, принадлежит выдающемуся русскому математику А. М. Ляпунову, но обобщение этих методов на системы уравнений в частных производных было сделано в последние десятилетия.

Модель «брюсселятор» является одной из самых известных математических моделей в нелинейной динамике. Название ее связа-

но с тем, что она была предложена брюссельской научной школой. И хотя эта модель описывает распределение реагентов в пространстве и во времени для сравнительно узкого класса химических реакций, при ее исследовании были выяснены свойства диссипативных структур во многих открытых нелинейных системах, далеких от равновесия.

3.4.4. Бифуркация рождения двух циклов

Рассмотрим нелинейную систему, записанную в полярных координатах:

$$\frac{dr}{dt} = r[\alpha - (r-1)^2], \quad \frac{d\phi}{dt} = 1, \quad (3.139)$$

при $|\alpha| < 1$.

Пусть $\alpha < 0$, тогда система (3.139) имеет одну неподвижную точку $\bar{r} = 0$. Тип этой точки легко определяется с помощью анализа, аналогичного проведенному выше. Точка $\bar{r} = 0$ является устойчивым фокусом (рис. 3.28, а).

При $\alpha = 0$ (рис. 3.28, б) имеем две неподвижные точки: $\bar{r}_1 = 0$ и $\bar{r}_2 = 1$. Из рис. 3.28, б следует, что точка $\bar{r}_1 = 0$ является аттрактором, а точка $\bar{r}_2 = 1$ — шунтом. Тогда двумерная система, аналогом которой является система (3.139), имеет положения равновесия — устойчивый фокус и полуустойчивый предельный цикл (рис. 3.28, в).

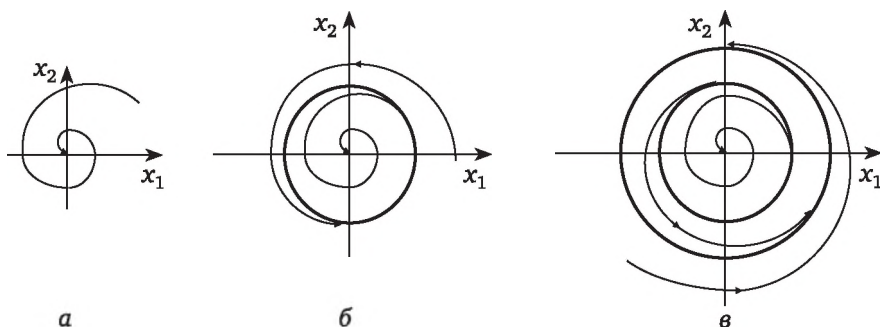


Рис. 3.28. Фазовый портрет системы (3.139):

а — $\alpha < 0$; б — $\alpha = 0$; в — $-1 < \alpha < 0$

При $0 < \alpha < 1$ первое уравнение системы (3.139) имеет три неподвижные точки:

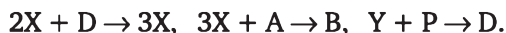
$$\bar{r}_1 = 0, \quad \bar{r}_2 = 1 - \sqrt{\alpha}, \quad \bar{r}_3 = 1 + \sqrt{\alpha}.$$

Причем точка $\bar{r}_1 = 0$ является аттрактором, точка $\bar{r}_2 = 1 - \sqrt{\alpha}$ — репеллером, а точка $\bar{r}_3 = 1 + \sqrt{\alpha}$ — аттрактором. Следовательно, систе-

ма уравнений в координатах x_1 и x_2 , полярным аналогом которой является система (3.139), имеет устойчивый фокус и два предельных цикла с радиусами $\bar{r}_2 = 1 - \sqrt{\alpha}$ и $\bar{r}_3 = 1 + \sqrt{\alpha}$. Причем внутренний цикл неустойчивый, а внешний — устойчивый (см. рис. 3.28, в). Траектории внутри предельного цикла «смаываются» с него и устремляются к фокусу, а снаружи — к внешнему предельному циклу. При прохождении управляющего параметра α с отрицательного значения к положительному через нулевое значение имеет место бифуркация рождения двух циклов через появление полуустойчивого цикла.

3.4.5. Бифуркация трех неподвижных точек (два узла и седло) в две неподвижные точки (седло-узел, узел)

Рассмотрим реакцию схему



Математическую модель этой схемы в безразмерном виде можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 x^2 - k_2 x^3 + \mu x, \\ \frac{dy}{dt} &= -k_3 y, \end{aligned} \quad (3.140)$$

где μ — параметр, обратно пропорциональный времени пребывания в реакторе. При $\mu > 0$ имеем рецикл в реакторе, при $\mu < 0$ — проток реагентов через реактор, при $\mu = 0$ — отсутствие потока и рецикла.

При $\mu > 0$ система (3.140) имеет три неподвижные точки:

$$\begin{aligned} M_1 \left(\bar{x}_1 = \frac{k_1 - \sqrt{k_1^2 + 4\mu k_2}}{2k_2}; \bar{y}_1 = 0 \right); \\ M_2 (\bar{x}_2 = 0; \bar{y}_2 = 0); \\ M_3 \left(\bar{x}_3 = \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4\mu k_2}}{2k_2}; \bar{y}_3 = 0 \right). \end{aligned}$$

Линейный анализ устойчивости этих точек показывает, что точка M_1 — устойчивый узел, точка M_2 — седло, точка M_3 — устойчивый узел. (см. рис. 3.29, а). Причем точка M_1 не имеет физического смысла, так как концентрации реагентов не могут быть отрицательными.

При $\mu = 0$ система (3.140) содержит две неподвижные точки: точки M_1 и M_2 сливаются в точку M_1 ($\bar{x}_1 = 0$; $\bar{y}_1 = 0$) с трансфор-

мированием этих точек в неподвижную точку «седло-узел»; точка M_3 принимает значение M_2 ($\bar{x}_2 = k_1/k_2$; $\bar{y}_2 = 0$), оставаясь при этом устойчивым узлом (см. рис. 3.29, б).

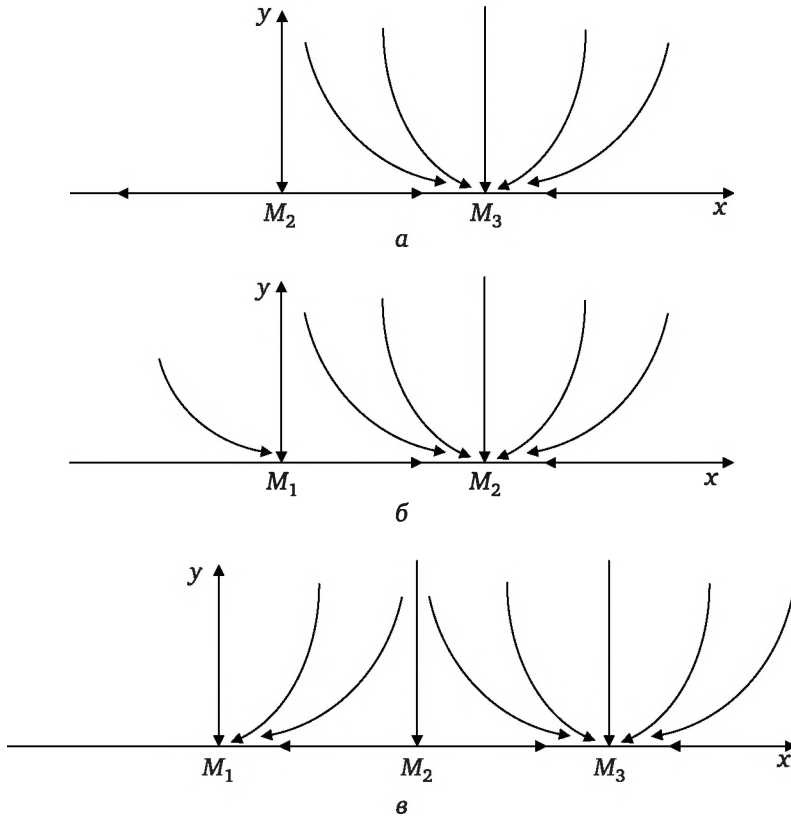


Рис. 3.29. Фазовый портрет системы (3.140):

$a - \mu > 0$; $б - \mu = 0$; $в - (-k_1^2/4) < \mu < 0$

При $(-k_1^2/4) < \mu < 0$ система (3.140) обладает тремя неподвижными точками, каждая из которых имеет физический смысл:

$$M_1(\bar{x}_1 = 0; \bar{y}_1 = 0);$$

$$M_2\left(\bar{x}_2 = \frac{k_1 - \sqrt{k_1^2 + 4\mu k_2}}{2k_2}; \bar{y}_2 = 0\right);$$

$$M_3\left(\bar{x}_3 = \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4\mu k_2}}{2k_2}; \bar{y}_3 = 0\right).$$

Точка M_1 — устойчивый узел, M_2 — седло, M_3 — устойчивый узел (см. рис. 3.29, в). При переходе управляющего параметра μ через ну-

левое значение (от положительного к отрицательному) происходит явление бифуркации: три неподвижные точки — устойчивый узел, седло и устойчивый узел — трансформируются в две неподвижные точки — седло-узел и устойчивый узел, а затем снова в три неподвижные точки — устойчивый узел, седло, устойчивый узел.

3.5. Поведение динамических систем в окрестности опасных бифуркационных границ

В 1949 г. Н. Н. Баутиным разработан метод, позволяющий различать безопасные и опасные границы области устойчивости. В первом случае достаточно малые нарушения приводят к малым отклонениям нового режима движения от режима, потерявшего устойчивость. Малейшее же нарушение опасной границы приводит к неконтролируемому нарастанию отклонений режима от исходного. Так, например, безопасной будет бифуркация Андронова — Хопфа, представленная на рис. 3.22, при которой фокус, теряя устойчивость, порождает устойчивый предельный цикл. Безопасность этой бифуркации заключается в том, что раскручивающиеся из особой точки траектории наматываются на предельный цикл (см. рис. 3.22), образовавшийся из этой точки. Чем меньше изменяемый параметр отличается от бифуркационного значения, тем меньше будет амплитуда колебаний (мягче возбуждение).

В качестве примера опасной бифуркации рассмотрим бифуркацию «седло-узел» со скачком в режим автоколебаний, приведенную в работе [14]:

$$\frac{dr}{dt} = r(1-r), \quad \frac{d\varphi}{dt} = \alpha - \mu \sin \varphi, \quad (3.141)$$

где μ и α — управляющие параметры.

Если $\alpha < 1$ и $\mu = 1$, то существует два стационарных решения на окружности радиусом $r = 1$: устойчивый узел — точка $M_1(\bar{r}_1 = 1; \varphi_1 = \arcsin \alpha)$ и седло — точка $M_2(\bar{r}_2 = 1; \varphi_2 = \pi - \arcsin \alpha)$. При переходе управляющего параметра α через бифуркационное значение $\alpha = 1$ неподвижные точки M_1 и M_2 сливаются ($M_1 = M_2 = M$) и погибают, образуя точку M — седло-узел. При $\alpha > 1$ система (3.141) имеет устойчивый предельный цикл. Следовательно, при переходе через значение $\alpha = 1$ происходит явление бифуркации. Причем эта бифуркация является опасной, так как из неподвижной точки $M_1 = M_2 = M$ происходит скачок в режим автоколебаний с достаточно большой амплитудой (жесткое возбуждение колебаний).

Для выявления особенностей автоколебаний, производимых системой (3.141), в работе [14] принимали значение параметра α , несколько превышающее бифуркационное значение $\alpha = 1$, и рас-

сма тривали систему (3.141) при условии, что второй управляющий параметр μ будет равен нулю ($\mu = 0$). Следует отметить, что в этом случае никаких бифуркаций при $\alpha = 1$ не происходит. Фазовые портреты системы (3.141) при α , чуть большем 1, и значениях управляющего параметра $\mu = 0$ и $\mu = 1$ совпадают (см. рис. 3.30, а).

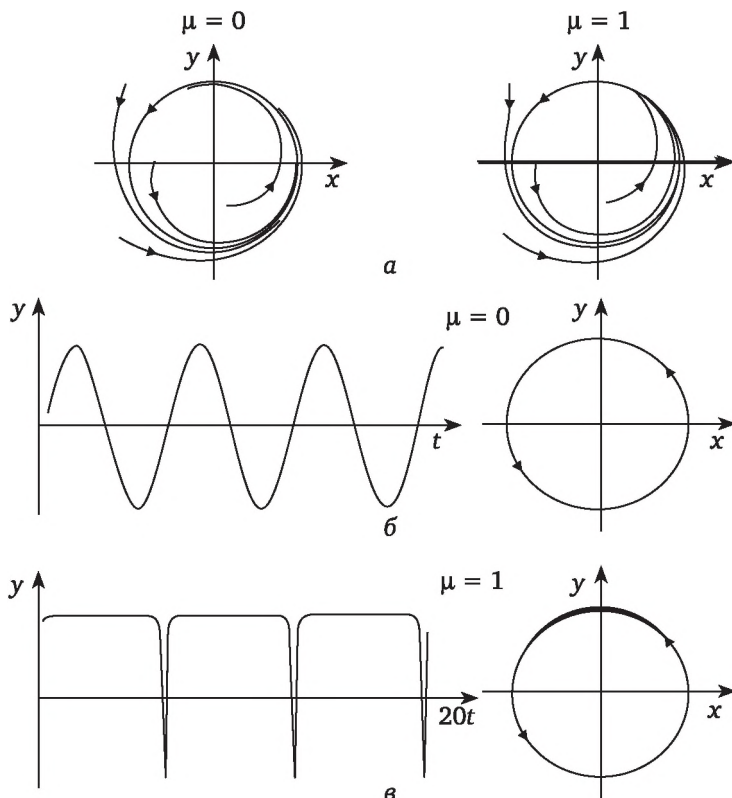


Рис. 3.30. Изображение процесса колебаний предельным циклом на плоскости x, y и зависимостью $y(t)$. Утолщением участка фазовой траектории цикла (в) отражена заторможенность движения

Исходя из фазового портрета, трудно представить различие в характере непосредственно колебательных процессов во времени. Поэтому перейдем от полярных координат к декартовым координатам по соотношениям: $x = r \sin \varphi$, $y = r \cos \varphi$. На рис. 3.30, б, в представлены зависимости для переменной y от времени для значений $\mu = 0$ и $\mu = 1$. Из рис. 3.30, б, в следует их существенное различие. Столь разное поведение систем с очень близкими фазовыми портретами объясняется в [14] потерей части информации при переходе от рассмотрения траекторий в трехмерном пространстве x, y, t к рассмотрению их проекций на фазовой плоскости x, y . Обе системы при α чуть больше 1 и значениях параметра $\mu = 0$ и $\mu = 1$ на-

ходятся в устойчивом стационарном состоянии. При $\mu = 0$ система будет оставаться в этом состоянии и при измененном значении бифуркационного параметра α . При $\mu = 1$ система будет оставаться в этом устойчивом состоянии сколь угодно долго ($t \rightarrow \infty$) при неизменном добифуркационном значении параметра, при постбифуркационном значении параметра после переходного процесса система снова неограниченно долго ($t \rightarrow \infty$) будет находиться в новом стационарном режиме. Поэтому переход от одного бесконечно долгого стационарного существования к другому называют *скачком*.

В [14] показано, что существенные динамические особенности системы сохраняются за опасной границей. Причем эффекты бифуркационной памяти обнаруживаются при анализе скорости движений по фазовым траекториям.

Получить дополнительную информацию о движении системы можно, если на фазовых траекториях вместе с положением точки отражать также ее скорость w в направлении нового стационарного решения. В [14] меняли ширину или толщину кривой в зависимости от скорости w : чем больше скорость, тем тоньше участки изображаемой траектории. Можно также ввести точечное отображение $M^* = T(t_1, t_2)M$, $t_2 - t_1 = \text{const}$, и выделять на траектории точки получаемой последовательности. Тогда чем меньше будет скорость w , тем ближе будут расположены точки.

На рис. 3.30, б, в изображены предельные циклы (для значений управляющего параметра $\mu = 0$ и $\mu = 1$) с определенной в [14] переменной шириной фазовых траекторий, которая зависит от значения угловой скорости $w = d\varphi/dt$. В случае $\mu = 0$ толщина фазовой траектории — предельного цикла — практически не отличается от толщины траектории, изображенной на рис. 3.30, а. В случае $\mu = 1$ отличие весьма существенно. Появившееся «фазовое пятно» говорит о том, что этот участок цикла фазовая точка проходит со значительным торможением.

На рис. 3.31 приведены сведения, полученные в [14], о скорости фазовой точки на цикле для случая $\mu = 1$ при точечной последовательности преобразования $M^* = T(t_1, t_2)M$, $t_2 - t_1 = 0,25$. Из рис. 3.31 следует, что по мере удаления параметра α от бифуркационного значения $\alpha = 1$ заторможенность движения на верхнем участке траектории уменьшается.

Следовательно, система демонстрирует удивительное свойство *бифуркационной памяти*, замедляя движение при прохождении участка, на котором исчезла особая точка седло–узел. Существование области заторможенного движения имеет место и при других опасных бифуркациях [15, 16]. Оказалось, что в одних динамических системах фазовые пятна исчезают, а в других сохраняются. Но во всех случаях наблюдается заторможенность движения.

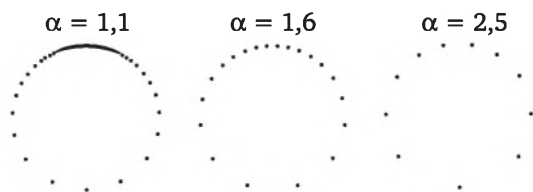


Рис. 3.31. Изображение фазовой траектории точками через фиксированный интервал времени для наблюдения эволюции участка заторможенного движения с ростом α

Рассмотрим систему, близкую по описанию к системе (3.140):

$$\frac{dx}{dt} = x^2 - x^3 + \mu x - \mu, \quad \frac{dy}{dt} = -y, \quad \mu < 1. \quad (3.142)$$

При $0 < \mu < 1$ система (3.142) имеет три неподвижные точки:

$$M_1(\bar{x}_1 = -\sqrt{\mu}; \bar{y}_1 = 0), M_2(\bar{x}_2 = \sqrt{\mu}; \bar{y}_2 = 0), M_3(\bar{x}_3 = 1; \bar{y}_3 = 0).$$

Точка M_1 является устойчивым узлом, M_2 — седло, M_3 — устойчивый узел (см. рис. 3.32, а). При $\mu = 0$ происходит слияние узловой точки M_1 и седловой точки M_2 с образованием точки «седло-узел» $M_1 = M_2 = M(\bar{x} = 0; \bar{y} = 0)$, а точка M_3 по-прежнему остается устойчивым узлом (см. рис. 3.32, б). При $\mu < 0$ точка «седло-узел» исчезает, и остается одна неподвижная точка M_3 — устойчивый узел. На фазовом портрете при $\mu < 0$ (рис. 3.32, в) изображено фазовое пятно, отражающее эффект бифуркационной памяти вблизи опасной границы.

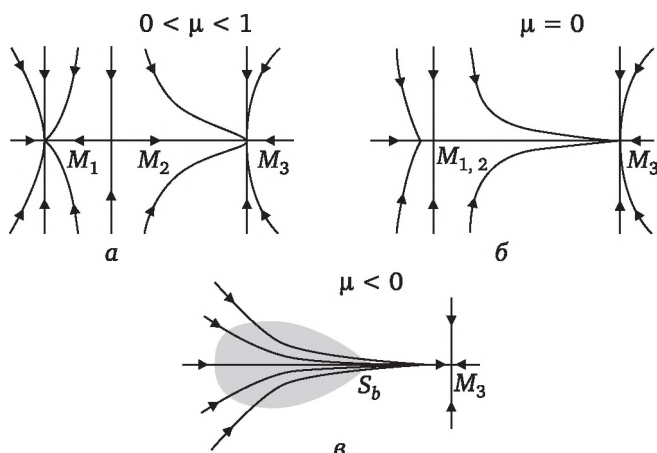


Рис. 3.32. Эволюция фазового портрета системы (3.142) при переходе управляющего параметра через бифуркационное значение $\mu = 0$:

а — три неподвижные точки при $0 < \mu < 1$; б — образование точки «седло-узел» при $\mu = 0$; в — фазовое пятно при $\mu < 0$, символизирующее память системы об опасной бифуркации

Таким образом, динамические системы (в том числе химические динамические системы) проявляют удивительное свойство — помнить об особых точках или циклах в окрестности их исчезновения, т. е. система пытается просигнализировать изучающему ее исследователю о приближении к опасной границе.

3.6. Бифуркация удвоения периода

3.6.1. Один из возможных механизмов возникновения хаотического множества в фазовом пространстве

Возникновение хаотического множества в фазовом пространстве. До сих пор мы рассматривали упорядоченное движение: периодические колебания, когда особая точка — центр; затухающие колебания, когда особая точка — фокус; колебания в режиме предельного цикла. Рассмотрим пример, который демонстрирует на простой дискретной системе один из возможных сценариев перехода от упорядоченного движения к хаосу через *каскад бифуркаций типа удвоения периода*. Перейдем к одному из возможных механизмов возникновения хаотического множества в фазовом пространстве.

Допустим, нас интересует изменение численности бактерий в реакторе-ферментере. Один раз за характерный определенный период мы считаем бактерии и получаем их число x . По этим данным можно построить последовательность:

$$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, \dots; \{x_n\}.$$

Естественно ожидать, что численность популяции в данный период зависит от того, сколько бактерий было один период назад, т. е. от величины x_n .

Математическая модель изменения численности популяции часто представляется в виде

$$x_{n+1} = f(x_n, \lambda), \quad x_{n+1} = \lambda x_n (N - x_n), \quad (3.143)$$

где λ — коэффициент роста численности популяции; N — максимальное значение численности вида.

Эта модель показывает, что численность популяции быстро растет, пока она мала ($x_n \ll N$), и начинает убывать, когда бактерий становится слишком много. Удобно сделать замену переменных:

$$x_n = x'_n N, \quad \lambda = \lambda' / N.$$

При этом формула (3.143) приобретает вид (опустим штрихи в безразмерном уравнении)

$$x_{n+1} = \lambda x_n (1 - x_n), \quad 0 \leq x_n \leq 1. \quad (3.144)$$

Нас интересует вопрос о том, что произойдет с популяцией по прошествии достаточно долгого времени, т. е. какой будет последовательность $\{x_n\}$ при $n \rightarrow \infty$ при различных параметрах λ .

При небольших λ ($0 < \lambda < 1$) значение x_n стремится к нулю независимо от выбора x_1 , т. е. популяция, численность которой мы рассматриваем, выжить не может, сколько бы бактерий ни было вначале. Поведение последовательности в этом и в других случаях удобно представлять графически. Построим кривую $y = f(x)$ при нашем значении λ и прямую $y = x$ (рис. 3.33). Отложим x_1 по оси абсцисс, проведем вертикаль до пересечения с кривой $y = f(x)$ (точка A), затем из нее — горизонталь до пересечения с линией $y = x$ (точка B). Теперь снова проведем вертикаль до пересечения с кривой $y = f(x)$ — это даст нам точку C с координатой x_2 . Легко проверить, что $x_2 = f(x_1)$. Взяв точку x_2 за начальную и повторив все те же операции, получим x_3 , затем x_4 и т. д. Из рис. 3.33 следует, что $x_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$.

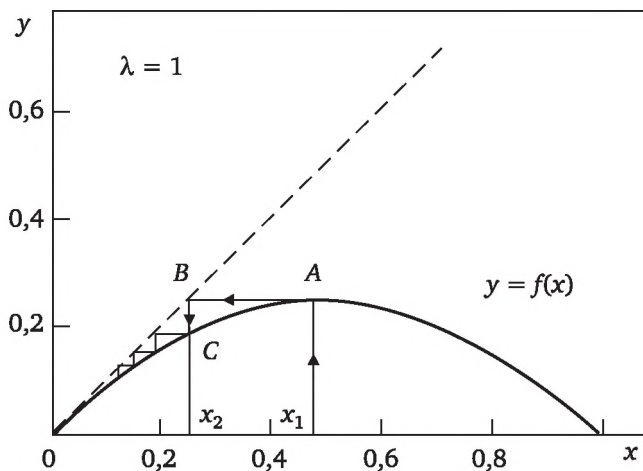


Рис. 3.33. Графическое представление последовательности $\{x_n\}$

Из формулы (3.144) следует, что функция $f(x)$ переводит отрезок $[0, 1]$ в отрезок $[0, 1/4]$. Если $\lambda \leq 4$, то все значения x_n лежат на отрезке $[0, 1]$ при условии, что $0 \leq x_1 \leq 1$. Именно поэтому говорят, что формула (3.144) задает отображение отрезка на себя.

Пусть теперь λ немного больше 1. При этом последовательность $\{x_n\}$ ведет себя по-другому (рис. 3.34): $\{x_n\}$ стремится к постоянному значению $\bar{x} > 0$. В применении к исходной задаче это означает, что численность такой популяции по прошествии нескольких периодов стабилизируется и перестает меняться со временем.

Значение \bar{x} может быть найдено из уравнения

$$\bar{x} = f(\bar{x}). \quad (3.145)$$

При $\lambda < 1$ квадратное уравнение

$$\bar{x} = \lambda \bar{x}(1 - \bar{x}) \quad (3.146)$$

имеет один неотрицательный корень $\bar{x} = 0$. При $\lambda > 1$ уравнение (3.146) имеет два неотрицательных корня: $\bar{x} = 0$, $\bar{x} = (\lambda - 1)/\lambda$. При $\lambda = 1$ происходит бифуркация: неподвижная точка $\bar{x} = 0$ теряет устойчивость, а вновь появившаяся точка $\bar{x} = (\lambda - 1)/\lambda$ становится устойчивой.

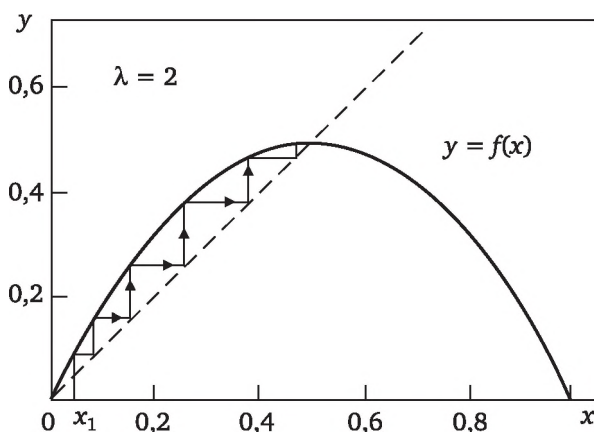


Рис. 3.34. Функция $f(x)$ и первые элементы последовательности $\{x_n\}$, $x_n \rightarrow \bar{x}$ при $n \rightarrow \infty$

Условие устойчивости точки. Можно определить, будет ли устойчивой неподвижная точка \bar{x} отображения $f(x)$. Пусть $x_n = \bar{x} + \Delta x_n$, где Δx_n — малая величина. Если точка \bar{x} устойчива, то с ростом номера последовательности n величина $|\Delta x_n|$ должна уменьшаться.

Перепишем соотношение (3.145) иначе:

$$\bar{x} + \Delta x_{n+1} = f(\bar{x} + \Delta x_n) \approx f(\bar{x}) + [df(\bar{x})/dx]\Delta x_n. \quad (3.147)$$

Приближенное равенство (3.147) выполняется тем точнее, чем меньше Δx_n . Поскольку $\bar{x} = f(\bar{x})$, то

$$\Delta x_{n+1} \approx [df(\bar{x})/dx]\Delta x_n,$$

и, для того чтобы $\Delta x_n \rightarrow 0$, должно выполняться неравенство

$$|df(\bar{x})/dx| < 1. \quad (3.148)$$

Это и есть *условие устойчивости точки \bar{x}* .

Проверим, будет ли точка $\bar{x} = 0$ устойчива при $\lambda < 1$. Производная от функции $f(x)$ равна $df/dx = \lambda - 2\lambda x$. При $\bar{x} = 0$ значение

$|df/dx| = \lambda < 1$. Следовательно, точка $\bar{x} = 0$ является действительно устойчивой неподвижной точкой.

Бифуркации удвоения периода. Определим, при каких значениях параметра будет устойчива другая неподвижная точка $\bar{x} = (\lambda - 1)/\lambda$. В этой точке $|df/dx| = |2 - \lambda|$. Следовательно, вторая неподвижная точка, зависящая от параметра λ , будет устойчива только для значений $1 < \lambda < 3$. Таким образом, точка $\bar{x} = (\lambda - 1)/\lambda$ продолжает оставаться неподвижной, но при $\lambda > 3$ теряет устойчивость.

Будем дальше увеличивать параметр λ . Поведение системы вновь изменится: в последовательности $\{\Delta x_n\}$, начиная с достаточно больших номеров n , будут чередоваться два числа: a_1 и a_2 . Точнее говоря, последовательность устроена так, что $x_{2n+1} \rightarrow a_1$, $x_{2n} \rightarrow a_2$ при $n \rightarrow \infty$. Эти числа связаны соотношениями $a_1 = f(a_2)$, $a_2 = f(a_1)$. Будем говорить, что в этом случае отображение (3.144) имеет устойчивый цикл с периодом 2, и обозначим этот цикл S^2 . На рис. 3.35 приведено графическое представление цикла S^2 .

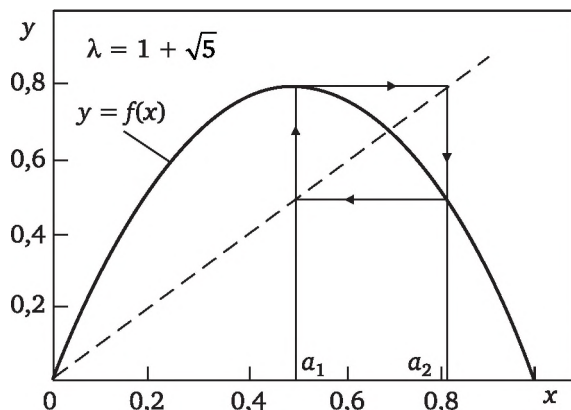


Рис. 3.35. Двойной цикл в одномерном отображении.
Точка $x = 1/2$ — элемент устойчивого цикла

Присутствие цикла S^2 в нашей модели означает, что численность популяции будет меняться с периодом в два характерных интервала.

Переход от неподвижной точки, которую можно считать циклом S^1 , к циклу S^2 произошел в результате бифуркации, которая получила название *бифуркации удвоения периода*. Точка \bar{x} при этом не исчезла и осталась неподвижной, однако величина $|df(\bar{x})/dx|$ стала больше единицы. Значение $\lambda = 3$ есть *точка бифуркации удвоения периода* (это еще один тип бифуркации, который мы исследуем). При дальнейшем увеличении λ последовательность $\{x_n\}$ опять изменяется. Возникает цикл S^4 (рис. 3.36):

$$x_{4m} \rightarrow a_1, \quad x_{4m+1} \rightarrow a_2, \quad x_{4m+2} \rightarrow a_3, \quad x_{4m+3} \rightarrow a_4,$$

причем

$$a_2 = f(a_1), \quad a_3 = f(a_2), \quad a_4 = f(a_3), \quad a_1 = f(a_4).$$

Численность популяции начинает колебаться с периодом в четыре характерных интервала.

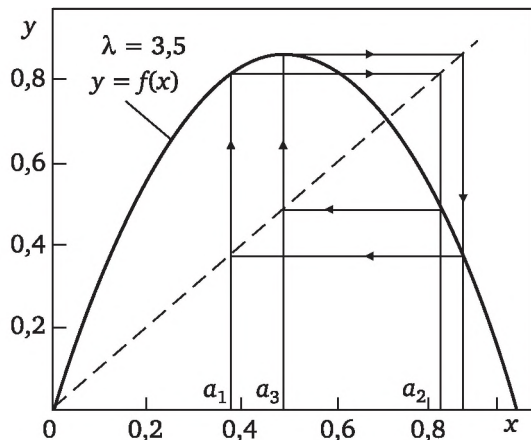


Рис. 3.36. Функции $f(x)$ и устойчивый цикл S^4

Последовательно увеличивая значение параметра λ , мы увидим циклы S^8 , S^{16} , S^{32} и т. д. При этом каждый раз цикл S^{2^p} теряет устойчивость, и устойчивым становится цикл $S^{2^{p+1}}$. И наконец, при значении $\lambda > \lambda_\infty$ ($\lambda_\infty = 3,5699$) формула (3.144) дает уже непериодическую последовательность $\{x_n\}$.

Полученная картина оказалась очень интересной. В ней удастся проследить большое количество бифуркаций, приводящих к усложнению решения.

Проанализируем поведение модели более подробно. Наряду с функцией (3.144) рассмотрим отображение

$$y = f[f(x)] = f^2(x). \quad (3.149)$$

Далее $f^n(x)$ всегда будет соответствовать $f\{...\{f(x)\}\}$. В нашем случае вид $f^2(x)$ показан на рис. 3.36 и 3.37. Первый рисунок (рис. 3.36) соответствует устойчивой неподвижной точке, второй (рис. 3.37) — устойчивому циклу S^2 .

Функция f^2 очень полезна: ее график пересекается с прямой $y = x$ во всех неподвижных точках отображения

$$f[f^2(\bar{x})] = f[f(\bar{x})] = f(\bar{x}) = \bar{x},$$

а также в точках, принадлежащих циклам S^2 , потому что

$$a_2 = f(a_1) = f[f(a_2)], \quad a_1 = f(a_2) = f[f(a_1)].$$

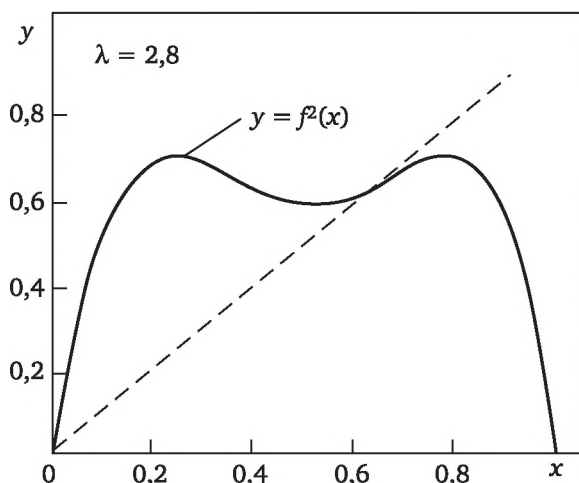


Рис. 3.37. Зависимость $y = f^2(x)$. Отображение $f(x)$ при этом значении параметра имеет устойчивую точку

Увеличивая параметр λ , мы растягиваем функцию $f^2(\bar{x})$ вдоль оси y . И если при некотором значении λ линии $y = x$ и $y = f^2(\bar{x})$ пересекаются в одной точке (рис. 3.37), то с увеличением λ могут появиться еще две точки пересечения (рис. 3.38). Они-то и будут определять цикл S^2 .

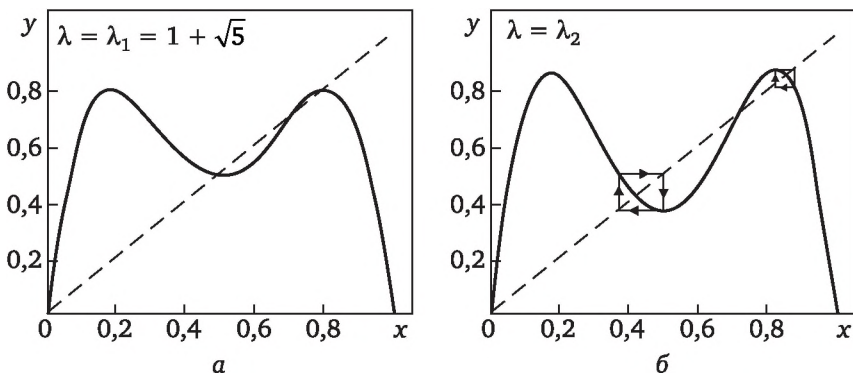


Рис. 3.38. Вид функции $f^2(x)$, когда $f(x)$ определяет устойчивость цикла:

a — цикл S^2 ; b — цикл S^4

Действуя так же, как в случае неподвижной точки, можно показать, что устойчивость цикла с элементами x_1, x_2, \dots, x_p будет определяться формулой

$$\left| \frac{df(x_1)}{dx} \frac{df(x_2)}{dx} \dots \frac{df(x_p)}{dx} \right| < 1. \quad (3.150)$$

Мы выяснили, как происходит переход $S^1 \rightarrow S^2$ в отображении $f(x)$. Он обусловлен тем, что в отображении $f^2(x)$ одна из неподвижных точек теряет устойчивость и в ее окрестности появляются две новые устойчивые неподвижные точки. Затем вновь происходит бифуркация. Рассматривая функции $f^4(x)$, $f^8(x)$ и т. д., можно посмотреть, как происходят следующие удвоения.

Теория универсальности Фейгенбаума. Оказалось, что на примере модели (3.144) (это уравнение часто называют *логистическим уравнением*) можно понять не только качественные, но и удивительные количественные закономерности. Чтобы проследить за ними, построим график $x(\lambda)$. По оси x будем откладывать x_1, x_2, \dots, x_p , лежащие на устойчивом цикле. Циклу S^2 будут соответствовать две точки на одной вертикали, циклу S^4 — четыре и т. д. (см. рис. 3.38, 3.39).

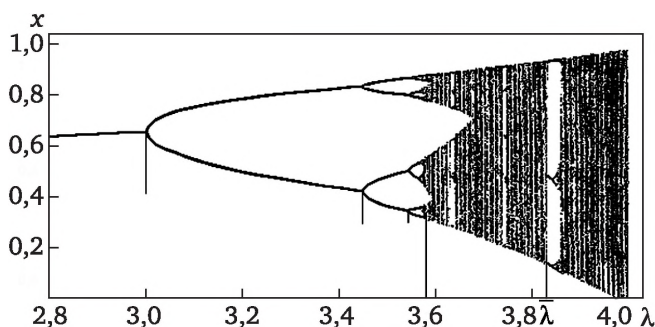


Рис. 3.39. Усложнение устойчивых циклов в отображении $x_{n+1} = \lambda x_n(1 - x_n)$, происходящее в результате бифуркации удвоения периода

Обозначим через $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ значения параметра λ , в которых происходили удвоения, а через $\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \dots$ — значения параметра, при которых $x = 1/2$ является элементом циклов S^2, S^4, S^8 и т. д. Введем также величины d_1, d_2, \dots , равные расстоянию между $x = 1/2$ и ближайшим к нему элементом цикла S^{2^p} при $\lambda = \lambda_p$.

Расчеты, проведенные на ЭВМ, показали, что числа λ и d обладают следующими свойствами [12]:

1)

$$\frac{\lambda_{n+1} - \lambda_n}{\lambda_{n+2} - \lambda_{n+1}} \rightarrow \delta, \quad (3.151)$$

где $\delta = 4,6692016$;

2)

$$\frac{d_p}{d_{p+1}} \rightarrow \alpha,$$

где $\alpha = 2,5029078\dots$

Теперь попробуем взять вместо функции

$$x_{n+1} = \lambda x_n (N - x_n)$$

любую другую симметричную функцию, которая имеет на отрезке $[0, 1]$ один максимум и около вершины близка к квадратичной параболе. Пусть в ней также происходит бесконечная последовательность бифуркаций удвоения при изменении некоторого параметра. Оказалось, что в любой такой модели числа α и δ будут одинаковыми.

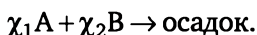
Эти удивительные закономерности были обнаружены американским ученым М. Фейгенбаумом в 1978 г. В силу универсальности чисел α и δ эту теорию называют *теорией универсальности Фейгенбаума*.

Теория Фейгенбаума приводит к парадоксальному выводу: между хаосом и порядком есть глубокая внутренняя связь. Непериодический, случайный процесс возникает как предел все более сложных структур (циклов S^{2^p}). Хаос возникает как сверхсложная организация (цикл S^{2^∞}). Этот вывод является общим, он может относиться к моделям экологии, гидродинамики, химическим моделям, т. е. к любым системам, где есть последовательность бифуркаций удвоения периода. В этом случае независимо от конкретного вида системы и ее сложности теория дает количественные предсказания; α и δ выступают здесь как числа π и e .

3.6.2. Образование периодических кристаллических осадков

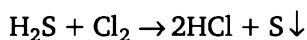
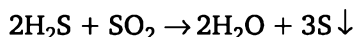
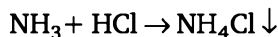
В этом параграфе рассмотрим применение теории одномерных отображений на примере возникновения диссипативных структур в периодических кристаллических осадках.

Классическими примерами процессов образования диссипативных упорядоченных структур служат образование наслоений бихромата серебра из водного раствора нитрата серебра и бихромата калия в желатине, выпадение твердого иодида свинца из водного раствора нитрата свинца и иодида калия в агаре. Реакцию, ведущую к образованию новой фазы, в этом случае можно формально представить в виде



Известны, однако, случаи появления пространственно-периодических наслоений и в некоторых газофазных реакциях, например, при взаимодействии аммиака с хлористым водородом с образованием хлористого аммония или при взаимодействии сероводорода с хлором или двуокисью серы с выделением серы. Такие реакции протекают обычно с очень высокой скоростью, практически необратимо. Продукты их, первоначально находящиеся в газообразном состоянии, при концентрации, значительно превышающей метаста-

бильную границу, выпадают в осадок. Ритмические отложения твердой фазы можно получить при химическом взаимодействии двух газов, диффундирующих навстречу друг другу, например, в длинной трубке. В [17] было изучено образование периодических структур при химическом взаимодействии газов:



Первая реакция определяется в [17] как реакция комплексообразования, вторая и третья являются окислительно-восстановительными. Опыты показали, что из этих трех реакций только первая дает четкие ритмические структуры. Вторая и третья реакции дают неясные, расплывчатые наслоения, которые по типу резко отличаются от наслоений хлорида аммония.

В [17, 18] установлена важная закономерность: распределение осадков по расстоянию подчиняется закону геометрической прогрессии:

$$x_{n+1} = \gamma x_n, \quad \gamma > 1. \quad (3.152)$$

Аналогично протекают и некоторые жидкофазные реакции в растворах неэлектролитов, идущие с образованием недиссоциирующих малорастворимых продуктов. Согласно физико-химической гипотезе формирования солнечных и планетарных систем, реакции такого типа могли играть определенную роль при возникновении первичных протопланетарных и протоспутниковых колец [19]. В [20] была предпринята попытка построения количественной теории образования в ходе таких реакций пространственно-периодических структур на основе гипотезы В. Ф. Оствальда о критическом пересыщении. Анализ был проведен на примере цилиндрического капилляра, заполненного веществом В, в который из неограниченного резервуара поступает вещество А. Отмечен важный момент: если размеры самих наслоений малы по сравнению с разделяющим их расстоянием, то моменты времени выпадения t_n периодических осадков и их координаты x_n образуют геометрическую прогрессию:

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = \left(\frac{t_{n+1}}{t_n} \right)^{1/2} = (1 - q)^{-1/2}. \quad (3.153)$$

Такой разбег расстояний между соседними периодическими наслоениями является одним из наиболее характерных признаков процессов периодической кристаллизации, отмеченных многими авторами для большинства экспериментально изученных систем.

Поскольку разбег интервалов между соседними осадками обычно невелик, величина q значительно меньше единицы. В [20] авторы получили также простые аналитические выражения для определения относительных расстояний между наслоениями:

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = 1 + v. \quad (3.154)$$

Параметр v , характеризующий относительное увеличение расстояний между наслоениями с течением времени, называется *коэффициентом разбега*. Он растет с увеличением коэффициента диффузии D и критической концентрации продукта, характеризующей метастабильную границу. В то же время значение v уменьшается с ростом начальных концентраций реагентов А и В (соответственно a_0 и b_0); зависимость v от концентрации внутреннего компонента В более резкая, чем от концентрации внешнего компонента А.

Интересный пример автоколебательных процессов в эксперименте при образовании в твердой фазе приводится в [21], где представлены результаты наблюдений за периодическим образованием гидроксидов железа, свинца, алюминия, хрома, магния, их смесей и скоростями фронта продвижения реакционной зоны. Наблюдения проводились под микроскопом в проходящем свете. Наблюдения за процессом образования гидроксидов железа различной степени основности показали, что твердая фаза выделяется периодически, а реакционная зона продвигается к центру капли, пульсируя. После того как исходная капля раствора азотнокислого железа была полностью нейтрализована раствором NH_4OH , образовавшийся осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ представлял собой набор концентрических окружностей. По данным перемещения границы раздела фаз «осадок — осаждаемое вещество» в радиальном направлении во времени в [21] рассчитывалась скорость продвижения границы реакционной зоны. Продвижение фронта реакции имело пульсирующий, периодический характер.

Для разработки математической модели процесса образования периодических осадков исходили из предположения, что периодическое образование осадков гидроксида железа представляет пространственный аналог автоколебаний концентрации малорастворимого вещества (гидроксида железа) при его осаждении в ходе химической реакции:



где А — нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; В — гидроксид аммония NH_4OH ; С — гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$; D — нитрат аммония NH_4NO_3 .

Реакционная зона имеет вид капли радиусом $R = 1$ мм, находящейся на предметном стекле микроскопа. Осадитель (раствор NH_4OH) подводится пипеткой к краю покровного стекла микроскопа, после

чего он капиллярными силами втягивается в пространство между покровным и предметным стеклами. Ширина щели была равна высоте сплюсненной капли осаждаемого вещества. Использованный метод обеспечил наблюдение за развитием реакционных зон в [21].

В основу математической модели процесса образования пространственных периодических осадков положили представление о кластерах — мельчайших частицах, служащих строительным материалом для роста кристаллических осадков. По такому механизму рост кристаллических осадков как бы «квантуется» порциями этих кластеров, причем раствор то обедняется ими за счет роста осадков, то обогащается ими за счет создания пересыщения путем химической реакции. Полагаем, что при протекании реакции нейтрализации (3.155) образуются молекулы гидроксида железа, которые переносятся диффузией в объеме капли, попутно агрегируют, образуя пространственную структуру, которая, частично окристаллизовываясь, превращается в кластер.

Для вывода уравнения изменения концентрации вещества С в капле рассмотрим уравнение диффузии (для стационарного случая):

$$D_C \frac{\partial^2 c_C}{\partial r^2} + W - \delta k_0 \rho_C^0 v_0 (c_C - c_C^S)^2 = 0, \quad (3.156)$$

где D_C — коэффициент диффузии вещества С (гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$); c_C — концентрация вещества С; r — расстояние между кристаллическими осадками; W — скорость реакции;

$$W = k c_A c_B,$$

где k — константа скорости реакции; c_A , c_B — концентрации веществ А (нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) и В (гидроксид аммония NH_4OH) соответственно; $\delta = 1$, если пересыщение превышает критическое значение, $\delta = 0$ в противном случае; k_0 — константа скорости образования кластеров; ρ_C^0 — плотность вещества С; v_0 — объем кластера; c_C^S — равновесная концентрация вещества С.

Проинтегрируем уравнение (3.156) на интервале $\Delta r = [r_{m-1}, r_m]$ меньшем, чем расстояние между кристаллическими осадками. При этом пусть r_{m-1} соответствует координате кольца кристаллического осадка, на котором

$$D \frac{dc}{dr} \Big|_{r=r_{m-1}} = 0.$$

Получим

$$\begin{aligned} \frac{D}{\Delta r} \frac{d\langle c_C \rangle}{dr} + \frac{D}{\Delta r} \frac{d\langle \Delta c_C \rangle}{dr} = \\ = \langle W \rangle - \delta k_0 \rho_C^0 v_0 \{ \langle (c_C - c_C^S)^2 \rangle + \langle \Delta c^2 \rangle \}. \end{aligned} \quad (3.157)$$

Полагаем, что

$$\frac{d\langle \Delta c \rangle}{dr} \ll \frac{d}{dr} \langle c \rangle, \quad \langle \Delta c^2 \rangle \ll (\langle c \rangle - c_C^S)^2.$$

Тогда уравнение (3.157) приводится к виду

$$\frac{D_C}{\Delta r} \frac{d\langle c_C \rangle}{dr} = \langle W \rangle - \delta k_0 \rho_C^0 v_0 (\langle c_C \rangle - c_C^S)^2. \quad (3.158)$$

Далее знак осреднения ($\langle \rangle$) будем опускать.

Учитывая, что позади фронта реакции образуются устойчивые кластеры гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и молекулам последнего трудно двигаться в сторону, противоположную фронту реакции ввиду наличия кластеров, уравнение (3.158) будет иметь место для всего радиуса капли, причем скорость продвижения молекул гидроксида железа $U \sim D_C / \Delta r$.

Рассмотрим разностный аналог уравнения (3.158), приводя его к дискретной форме с физически оправданным шагом Δr , характеризующим временной период образования устойчивого кластера $\Delta t = \Delta r / U = \Delta r^2 / D_C$:

$$U \frac{c_C^{j+1} - c_C^j}{\Delta r} = W - \delta k_0 \rho_C^0 v_0 (c_C - c_C^S)^2, \quad (3.159)$$

где первое слагаемое в правой части характеризует повышение концентрации гидроксида железа в растворе капли за счет химической реакции (3.155), второе слагаемое — уменьшение концентрации за счет образования кластеров при достижении пересыщением критического значения.

Так как ионная реакция (3.155) и процесс кристаллизации обладают разными временами «квантования», то в дискретной форме первое слагаемое в правой части уравнения (3.159) должно выглядеть следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{N_j} W_i, \quad N_j = \Delta r / \Delta r_i,$$

где Δr_i — отрезок, на котором происходит элементарное химическое превращение.

Введя обозначение для пересыщения на j -м отрезке радиуса капли

$$\Delta c^{(j)} = \frac{c_C^{(j)} - c_C^S}{c_C^S},$$

преобразуем уравнение (3.159) к виду

$$\Delta c^{(j+1)} = \Delta c^{(j)} + \frac{\Delta r^2}{D_C c_C^S} \sum_{i=1}^N W_i - \delta k_0 \rho_C^0 v_0 \frac{(\Delta r)^2 c_C^S}{D_C} [\Delta c^{(j)}]^2. \quad (3.160)$$

С помощью линейного преобразования уравнение (3.160) легко приводится к логистическому уравнению вида

$$x^{(j+1)} = \lambda x^{(j)}(1 - x^{(j)}), \quad (3.161)$$

где λ — переменный параметр;

$$\lambda = 1 + 2 \frac{(\Delta r)^2}{D_C} \sqrt{\delta k_0 v_0 \rho_C^0 \sum_i W_i}.$$

Свойства логистического уравнения подробно изложены выше. При изменении параметра λ могут наблюдаться бифуркации типа удвоения периода и переход к колебательному хаосу. Так, при значениях параметра $\lambda \leq 3$ пересыщение гидроксида железа по радиусу капли не испытывает колебаний, и вся капля будет закристаллизована; при значении $\lambda > 3$ в растворе капли могут возникать как регулярные, так и хаотические колебания пересыщения, и, следовательно, может наблюдаться периодическое выпадение кристаллических осадков по радиусу капли.

Так как прежде, чем образуются кластеры вещества С, происходит ионная реакция (3.155) между веществами А и В и молекулы вещества В имеют большую степень свободы в своем движении по радиусу капли, то уравнение изменения концентрации вещества В можно представить дискретным аналогом уравнения диффузии с шагом Δr_i .

С учетом вышеприведенных соотношений дискретная математическая модель процесса образования периодических осадков имеет следующий вид:

- уравнение изменения концентрации гидроксид аммония NH_4OH (рассчитывалось с помощью метода прогонки):

$$D_B \frac{c_B^{(i+1)} - 2c_B^i + c_B^{(i-1)}}{(\Delta r_i)^2} + \frac{D_B}{r} \frac{c_B^{(i+1)} - c_B^{(i)}}{\Delta r_i} - k c_A^{(i)} c_B^{(i)} = 0, \quad (3.162)$$

$$c_B^N = c_B^{(0)}, \quad \frac{c_B^{(L)} - c_B^{(0)}}{\Delta r_i} = 0,$$

где $D_B = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{с}$; $c_A = 0,33 \text{ мг/мм}^3$; $c_B^{(0)}$ — концентрация щелочи, поступающей в каплю; $c_B^{(0)} = 0,1 \text{ мг/мм}^3$; $N_L = R/\Delta r_i$;

- уравнение изменения пересыщения гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$\Delta c^{(j+1)} = \Delta c^{(j)} + \frac{(\Delta r)^2}{D_C c_C^S} \sum_i W_i - \delta k_0 \rho_C^0 v_0 (\Delta c^{(j)})^2 \frac{(\Delta r)^2 c_C^S}{D_C}, \quad (3.163)$$

$$W_i = k c_A^i c_B^i, \quad R = N \cdot \Delta r = N_i \Delta r_i,$$

где $\Delta r = 20 \text{ мкм}$; $D_C = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{с}$; $c_C^S = 1,04 \cdot 10^{-7} \text{ мг/мм}^3$; $\rho_C^0 = 3,4 \text{ мг/мм}^3$; $v_0 = 10^{-12} \text{ мм}^3$; $R = 1 \text{ мм}$.

Оценки кинетических констант составили следующие значения: $k_0 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{мг}^2 \cdot \text{с})$, $k = 0,1072 \text{ мм}^3/(\text{мг} \cdot \text{с})$. Данный набор кинетических констант позволил получить периодическое распределение осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ по радиусу кольца с расстояниями между наслоениями, сопоставимыми по величине с экспериментальными.

Результаты расчета графически представлены на рис. 3.40, из которого следует, что движущая сила процесса кристаллизации — пересыщение — испытывает периодическое изменение. Критическое значение пересыщения Δc_K в данной модели составило 120 %. Если пересыщение по радиусу капли превышает Δc_K , то наблюдается выпадение осадка; если нет, то осадок не выпадает. Расстояния между незаштрихованными областями на рис. 3.40 соответствуют экспериментальным расстояниям между наслоениями осадка.

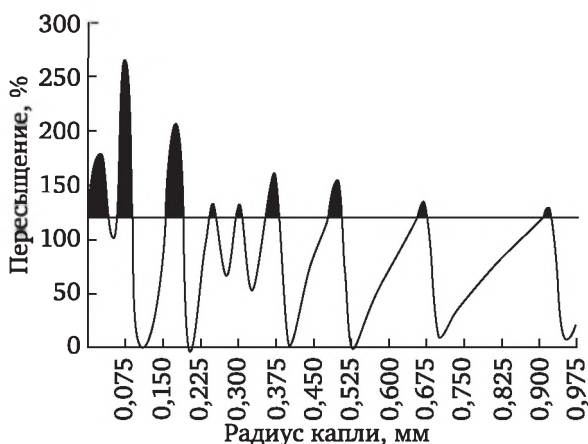


Рис. 3.40. Изменение движущей силы процесса кристаллизации по радиусу капли: $D_c = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{с}$; $c_A = 0,33 \text{ мг}/\text{мм}^3$; $c_B^{(0)} = 0,1 \text{ мг}/\text{мм}^3$; $k_0 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{мг}^2 \cdot \text{с})$; $k = 0,1072 \text{ мм}^3/(\text{мг} \cdot \text{с})$

Из рис. 3.40 следует, что в начальный период кристаллизации (ближе к краю капли) наблюдаются хаотические явления, осуществляемые через бифуркацию удвоения периода. На этих расстояниях от края капли скорость химической реакции более высокая, значение параметра λ в соотношении (3.161) превышает 3,56. Далее, на больших расстояниях от края капли, где скорость реакции ниже, кристаллообразование происходит в основном только по механизму Оствальда.

С помощью математической модели проводились расчеты для разных значений параметров с целью выявления закономерностей. Обнаружилось, что масса выпадающего осадка растет с увеличением концентрации веществ А и В, константы скорости реакции k и коэффициента диффузии D_c .

При расчете расстояний от края капли до места выпадения очередного наслоения было получено, что зависимости типа геометрической

прогрессии имеют место, и можно определить значения коэффициентов q и ν , свои для каждого шага, но колеблющиеся в незначительных пределах, рассчитать их среднее значение и определить тенденцию их изменения. Так, коэффициент разбега ν явно растет при уменьшении $c_B^{(0)}$, увеличении D_c и Δc_K – критического значения пересыщения, что совпадает с выводами работы [20]. Как и в [20], зависимость от c_A носит не такой яркий характер. Кроме того, выявлено, что коэффициент разбега ν растет с увеличением константы осаждения k_0 .

Результаты расчета показали, что с уменьшением концентрации вещества А (c_A) величина амплитуды пульсаций движущей силы снижается, и осадок выпадает более равномерно по объему. Уменьшение концентрации осадителя — вещества В (c_B) — также ведет к уменьшению амплитуды пульсаций, увеличению расстояний между наслоениями осадка (рис. 3.41, а), в то время как увеличение ее ведет к хаотизации системы, выпадению больших количеств осадка в начальный период процесса кристаллизации (рис. 3.41, б).

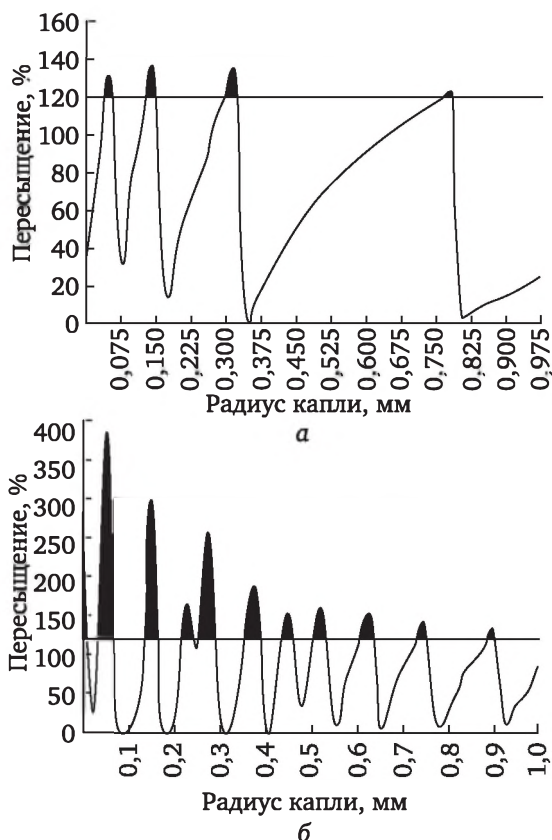


Рис. 3.41. Изменение движущей силы кристаллизации по радиусу капли в зависимости от значений концентрации осадителя c_B :

а — $c_B^{(0)} = 0,025$ мг/мм³; б — $c_B^{(0)} = 0,2$ мг/мм³

Увеличение коэффициента диффузии целевого вещества D_c ведет к выпадению большей части осадка непрерывно (рис. 3.42, а), в то время как уменьшение, напротив, приводит к тому, что осадок выпадает дискретно (рис. 3.42, б). Этим объясняется четкость экспериментальных результатов при опытах в гелях (отсутствует турбулентная составляющая в эффективном коэффициенте диффузии). Выпадение осадка на больших отрезках радиуса капли (ближе к краю капли) непрерывно наблюдается при малых коэффициентах скорости образования кластеров k_0 (рис. 3.43, а), при высоких коэффициентах k_0 осадок выпадает дискретно (рис. 3.43, б).

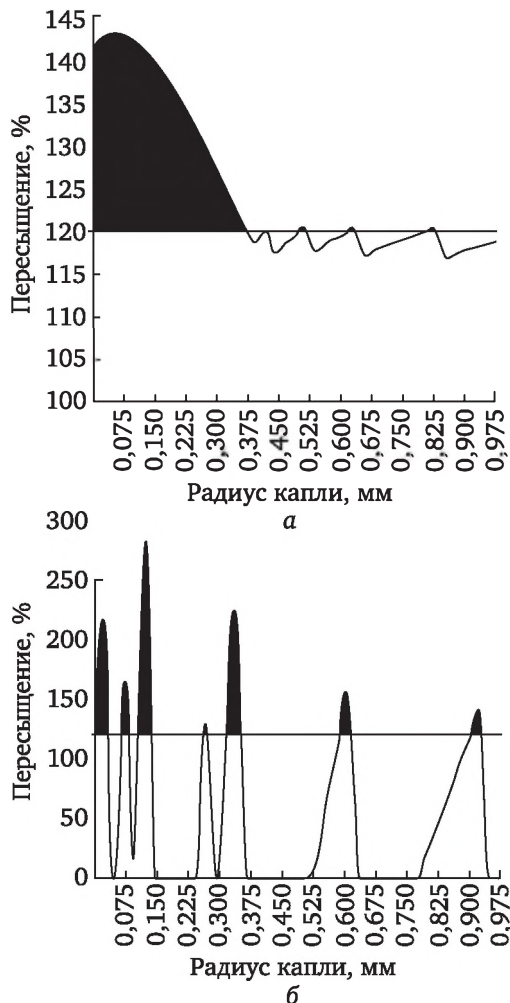


Рис. 3.42. Изменение движущей силы кристаллизации по радиусу капли в зависимости от значения коэффициента диффузии продукта D_c :

$a — D_c = 6,52 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2/\text{с}; б — D_c = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^2/\text{с}$

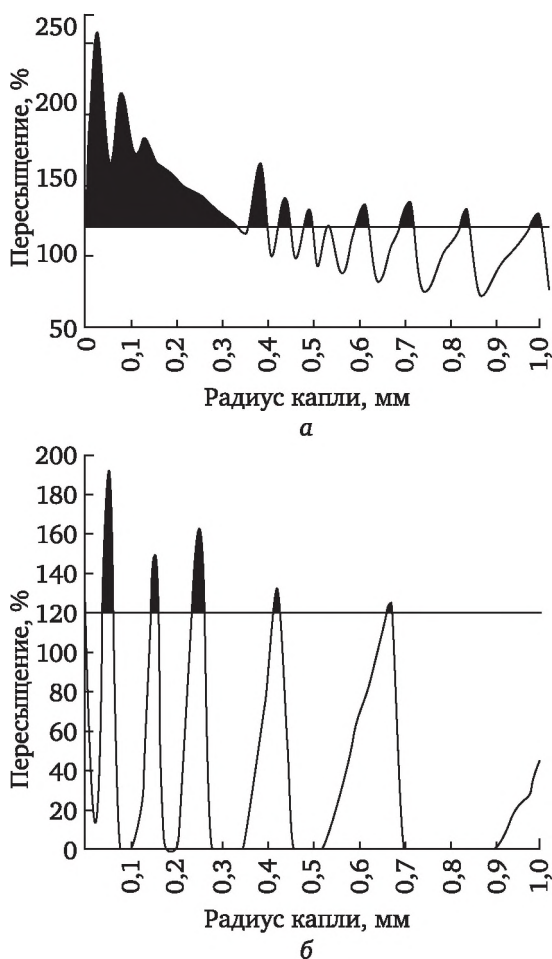


Рис. 3.43. Изменение движущей силы кристаллизации по радиусу капли в зависимости от значений коэффициента скорости кристаллообразования k_0 :

$a — k_0 = 3,75 \cdot 10^{-16} \text{ мм}^3/(\text{мг}^2 \cdot \text{с})$; $б — k_0 = 15 \cdot 10^{-16} \text{ мм}^3/(\text{мг}^2 \cdot \text{с})$

С уменьшением константы скорости реакции k наблюдается выпадение периодических осадков на всем протяжении радиуса капли, при увеличении значения k периодические осадки выпадают ближе к краю капли.

Совпадение расчетных результатов с экспериментальными результатами работы [21] свидетельствует о возможности моделирования образования диссипативных структур при кристаллизации малорастворимых веществ с помощью дискретных уравнений логистического типа, обладающих универсальностью Фейгенбаума.

Таким образом, с использованием математической модели получены результаты, совпадающие с выводами работ по теории обра-

зования периодических осадков при кристаллизации за счет химического взаимодействия веществ [18, 20].

3.7. Параметры порядка и принцип подчинения. Отображение Пуанкаре

Параметры порядка и принцип подчинения. Значение бифуркаций, описанных выше, выходит далеко за пределы их применимости к одно- или двумерным системам. В большинстве физико-химических задач с самого начала приходится иметь дело с множеством переменных (около десяти в реакции Белоусова — Жаботинского). Поэтому если бы анализ бифуркаций оказался полезным лишь для ограниченного круга систем, рассмотренных выше, то он стал бы скорее занятием игрушкой, нежели мощным средством изучения естественных систем. Однако это не так. Существует механизм, благодаря которому формулировки различных типов бифуркаций применимы к чрезвычайно широкому классу систем независимо от числа описывающих их переменных и степени нелинейности уравнений.

Во многих случаях анализ динамики физико-химических систем приводит к целому набору временных масштабов в связи с тем, что между значениями параметров или переменных состояния имеется различие в несколько порядков. Рассмотрим, например, каталитическую реакцию в лабораторных условиях. Обычно концентрация катализатора много меньше, чем концентрация реагентов или продуктов реакции, а скорость реакции намного превышает собственную, т. е. скорость при отсутствии катализатора. В результате некоторые промежуточные стадии с катализатором протекают очень быстро.

В процессах горения энергия активации некоторых экзотермических реакций очень высока, так что реакции, по крайней мере на начальных стадиях, протекают гораздо медленнее, нежели процессы переноса энергии и импульса.

Рассмотрим систему с сильно различающимися временными масштабами, в результате чего можно выделить «быстрые» переменные Y и «медленные» переменные X . Интуитивно ясно, что существуют такие временные интервалы, в которых «медленные» переменные X изменяются мало, а «быстрые» переменные Y претерпевают значительную эволюцию и достигают значений, соответствующих стационарным решениям уравнений для Y . Важно отметить, что те значения «медленных» переменных, которые ощущаются на этом этапе «быстрыми» переменными, соответствуют не окончательно стационарному уровню, а тем мгновенным значениям, которые предсказываются уравнениями для X . Таким образом, для Y можно ввести квазистационарное соотношение вида

$$Y = \varphi(X). \quad (3.164)$$

По существу, соотношение (3.164) играет роль уравнения состояния. В таких случаях говорят, что переменная Y подчинена переменной X . Подставляя выражение (3.164) в уравнения для «медленных» переменных, в которых фигурируют как X , так и Y , получим уравнение только относительно X :

$$\frac{dX}{dt} = F(X, Y) = F[X, j(X)] = f(X). \quad (3.165)$$

Переменная X в таких случаях называется *параметром порядка*.

Таким образом, путем исключения Y удалось уменьшить число переменных. Такой подход аналогичен представлениям, лежащим в основе выделения определяющей стадии, квазистационарного приближения. Приведем конкретный пример.

Рассмотрим два дифференциальных уравнения:

$$\dot{x}_1 = k_1 x_1 - x_1 x_2, \quad \dot{x}_2 = -k_2 x_2 + x_1^2, \quad (3.166)$$

первое из которых описывает автокаталитическое производство вещества X_1 (член $k_1 x_1$) и расход вещества X_1 , вызванный взаимодействием его молекул с молекулами вещества X_2 (член $-x_1 x_2$). Второе уравнение системы (3.166) описывает спонтанный распад молекул вещества X_2 (член $-k_2 x_2$) и производство вещества X_2 из молекул вещества X_1 в результате бимолекулярной реакции (член x_1^2). Система (3.166) приведена уже в безразмерном виде.

Пусть коэффициент k_1 очень мал или чуть больше нуля. Тогда если величины x_1 и x_2 малы (что позволяет пренебречь в первом приближении квадратичным членом), то x_1 изменяется очень медленно. Как следует из первого уравнения системы (3.166), прирост x_2 обеспечивается членом x_1^2 , а поскольку x_1 изменяется очень медленно, можно ожидать, что и прирост x_2^2 за счет бимолекулярной реакции небольшой. Если коэффициент k_2 много больше k_1 , то величиной \dot{x}_2 можно пренебречь по сравнению с $k_2 x_2$. Полагая

$$\dot{x}_2 \approx 0, \quad (3.167)$$

получим из первого уравнения системы (3.166)

$$x_2 \approx \frac{x_1^2}{k_2}. \quad (3.168)$$

В этом случае переменная x_2 подчинена переменной x_1 , а переменная x_1 является параметром порядка. Тогда система уравнений (3.166) сводится к уравнению

$$\dot{x}_1 = k_1 x_1 - \frac{x_1^3}{k_2}, \quad (3.169)$$

которое имеет три стационарных состояния:

$$\bar{x}_1^{(1)} = 0, \quad \bar{x}_1^{(2)} = \sqrt{k_1 k_2}, \quad \bar{x}_1^{(3)} = -\sqrt{k_1 k_2}.$$

причем третье стационарное состояние не имеет физического смысла.

Рассмотрим два первых стационарных состояния. Анализ, аналогичный приведенному выше, показывает следующее. Стационарное состояние для (3.169) $\bar{x}_1^{(1)} = 0$ или для соответствующей двумерной системы $\bar{x}_1^{(1)} = 0, \bar{x}_2^{(1)} = 0$ является неустойчивым. Стационарное состояние для уравнения (3.169) $\bar{x}_1^{(2)} = \sqrt{k_1 k_2}$ или для соответствующей ему двумерной исходной системы (3.166) $\bar{x}_1^{(2)} = \sqrt{k_1 k_2}, \bar{x}_2^{(2)} = k_1$ является аттрактором.

Таким образом, нелинейная система уравнений, описывающая каталитический процесс, на практике описывает стационарное состояние

$$\bar{x}_1 = \sqrt{k_1 k_2}, \quad \bar{x}_2 = k_1.$$

Используя принцип подчинения переменных, мы на основе анализа одномерного уравнения сделали вывод о результатах решения двумерной системы.

Отображение Пуанкаре. Кроме принципа подчинения переменных, позволяющего исследовать многомерные системы на примере простых систем, существует еще один механизм исследования периодического движения с понижением порядка системы — *метод сечений Пуанкаре*.

Пусть γ — замкнутая траектория системы (3.2)

$$\dot{x} = f(x).$$

Выберем точку x_0 , лежащую на этой траектории, и проведем через нее сечение Σ , представляющее собой малую часть гиперплоскости, которая трансверсально (под ненулевым углом) пересекает траекторию γ в точке x_0 (рис. 3.44).

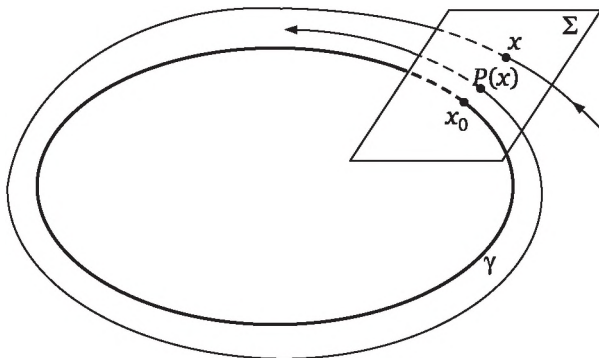


Рис. 3.44. Отображение Пуанкаре

Траектории системы (3.2), близкие к замкнутой траектории, задают отображение P сечения Σ на себя следующим образом. Возьмем точку x , лежащую в сечении Пуанкаре Σ . Через эту точку проходит траектория $\gamma(x)$. Обозначим через $P(x)$ первую точку пересечения траектории $\gamma(x)$ с сечением Σ , которая следует после x . Тем самым мы определим отображение

$$P: \Sigma \rightarrow \Sigma,$$

называемое *отображением Пуанкаре*, как замкнутую траекторию γ . При методе исследования с помощью сечения Пуанкаре мы изучаем последовательность точек $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ пересечения поверхности Пуанкаре с траекториями. Заметим, что в таком представлении динамика системы выглядит как некоторое рекуррентное соотношение с дискретным временем, поскольку интервалы времени между последовательными пересечениями поверхности Σ траекторией конечны:

$$x_{n+1} = P(x_n). \quad (3.170)$$

Свойства введенного таким способом отображения P качественно определяют поведение траектории системы вблизи замкнутой траектории γ . В частности, могут быть рассмотрены следующие варианты.

Вариант 1. Пусть точка \bar{x} является неподвижной точкой отображения P , т. е.

$$\bar{x} = P(\bar{x}).$$

Тогда траектория $\gamma(\bar{x})$ замкнута. Итак, неподвижным точкам отображения P соответствуют замкнутые траектории системы, лежащие вблизи траектории $\gamma(\bar{x})$.

Вариант 2. Пусть x_1 принадлежит сечению Пуанкаре. С помощью отображения P определим последовательность точек $\{x_n\}$, $x_k \in \Sigma$ следующим образом:

$$x_2 = P(x_1); \quad x_3 = P(x_2) = P[P(x_1)] = P^2(x_1); \quad x_{k+1} = P^k(x_1),$$

где символом $P^k(x)$ обозначается k -я итерация отображения P :

$$P^k = \underbrace{P \ P \ P \ \dots \ P}_{k \text{ раз}}.$$

Если теперь для всякой точки $x \in \Sigma$, достаточно близкой к неподвижной точке \bar{x} , справедлива формула

$$\lim_{k \rightarrow \infty} P^k(x) = \lim_{k \rightarrow \infty} x_{k+1} = \bar{x}, \quad (3.171)$$

то \bar{x} есть устойчивая неподвижная точка отображения P , а замкнутая траектория γ , которая соответствует точке \bar{x} , является устойчивой траекторией.

Таким образом, устойчивому предельному циклу соответствует на сечении Пуанкаре устойчивая неподвижная точка. Отметим также, что неподвижные точки отображения Пуанкаре можно классифицировать как седловые точки, узлы и т. д.

Вариант 3. Пусть существует точка $y_1 \in \Sigma$, такая, что

$$P(y_1) = y_2, \quad P(y_2) = y_1,$$

и, следовательно,

$$P^2(y_1) = y_1, \quad P^2(y_2) = y_2.$$

Тогда траектория $\gamma = \gamma(y_1)$ замыкается лишь после двух обходов вокруг γ (рис. 3.45).

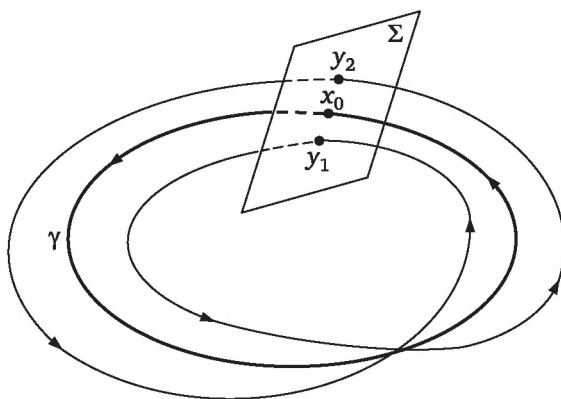


Рис. 3.45. Замкнутая двухобходная траектория

Следовательно, неподвижным точкам второй итерации отображения Пуанкаре соответствуют замкнутые траектории системы (3.2), которые замыкаются после двух обходов вокруг траектории.

Вариант 4. Пусть двумерному тору в трехмерном пространстве в сечении Пуанкаре будет соответствовать замкнутая кривая C (рис. 3.46).

На переходном этапе, прежде чем сойтись к поверхности тора, траектория пересекает сечение Пуанкаре Σ в точках x_0, x_1, \dots . В дальнейшем она бесконечно навивается на поверхность тора. При каждом прохождении через сечение Σ траектория дает точку пересечения типа q_1 . Множество всех таких точек образуют кривую C , представляющую собой аттрактор на поверхности Пуанкаре. Последовательность переходных точек x_0, x_1, \dots сходится к этой кривой.

С помощью отображения Пуанкаре проблему бифуркации замкнутой траектории системы можно свести к проблеме бифуркации неподвижной точки этого отображения. Рождению или исчезновению пары замкнутых траекторий соответствует рождение или

исчезновение пары неподвижных точек отображения Пуанкаре. Возникновению инвариантного тора около замкнутой траектории γ соответствует бифуркация неподвижной точки \bar{x} отображения P , при которой от точки \bar{x} ответвляется замкнутая кривая отображения P .

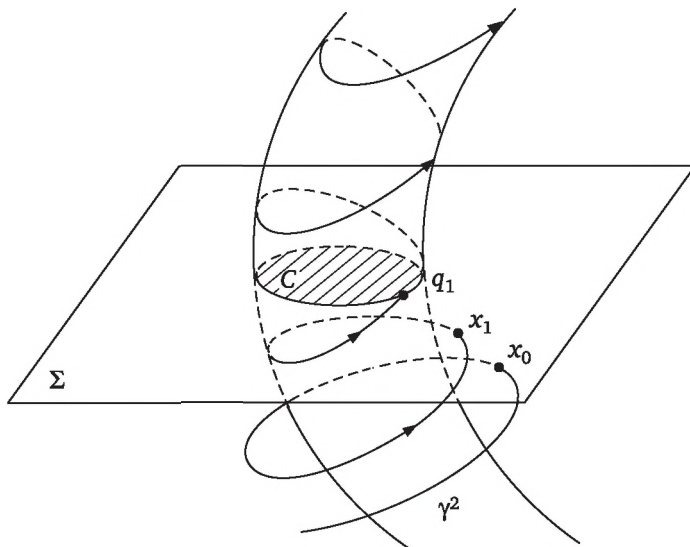


Рис. 3.46. Квазипериодический аттрактор в виде тороидальной поверхности γ^2

Бифуркации удвоения периода соответствует бифуркация неподвижной точки \bar{x} отображения P , при которой от точки \bar{x} ответвляется пара неподвижных точек второй итерации отображения P . Заметим, что \bar{x} также неподвижная точка отображения P^2 .

Контрольные вопросы и задания

- 3.1. Дайте определение терминов «устойчивость», «асимптотическая устойчивость», «неподвижные точки».
- 3.2. Приведите классификацию неподвижных точек на прямой.
- 3.3. Приведите классификацию неподвижных точек на плоскости. Каковы признаки неподвижных точек?
- 3.4. Дайте определение термина «предельный цикл».
- 3.5. Приведите пример применения теоремы линеаризации.
- 3.6. Рассмотрите предельные циклы в нелинейных системах.
- 3.7. Поясните суть бифуркации «седло-узел». Укажите необходимый признак этого типа бифуркации.
- 3.8. Поясните суть бифуркации Андронова — Хопфа. Укажите необходимый признак этого типа бифуркации.
- 3.9. Что понимается под бифуркацией удвоения периода? Приведите примеры бифуркации удвоения периода в химии.

Список литературы

1. *Хакен, Г.* Синергетика / Г. Хакен. — М. : Мир, 1980. — 404 с.
2. *Хакен, Г.* Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен. — М. : Мир, 1985. — 419 с.
3. *Вольтер, Б. В.* Устойчивость режимов работ химических реакторов / Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников. — М. : Химия, 1981. — 196 с.
4. *Эрроусмит, Д.* Обыкновенные дифференциальные уравнения. Качественная теория с приложениями / Д. Эрроусмит, К. Плейс. — М. : Мир, 1986. — 243 с.
5. *Гласс, Л.* От часов к хаосу. Ритмы жизни / Л. Гласс, М. Мэки. — М. : Мир, 1991. — 248 с.
6. *Холодниок, М.* Методы анализа нелинейных динамических моделей / М. Холодниок, А. Клич, М. Кубичек, М. Марек. — М. : Мир, 1991. — 365 с.
7. *Курдюмов, С. П.* Структуры в нелинейных средах / С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий, А. А. Самарский // Компьютеры и нелинейные явления / под ред. А. А. Самарского. — М. : Наука, 1988. — С. 5—44.
8. *Ахромеева, Т. С.* Парадоксы мира нестационарных структур / Т. С. Ахромеева, С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий // Компьютеры и нелинейные явления / под ред. А. А. Самарского. — М. : Наука, 1988. — С. 44—123.
9. *Николис, Г.* Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Мир, 1990. — 342 с.
10. *Николис, Дж.* Динамика иерархических систем. Эволюционное представление / Дж. Николис. — М. : Мир, 1989. — 486 с.
11. *Лоскутов, А. Ю.* Введение в синергетику / А. Ю. Лоскутов, А. С. Михайлов. — М. : Наука, 1990. — 270 с.
12. *Фейгенбаум, М.* Универсальность в поведении нелинейных систем / М. Фейгенбаум // Успехи физических наук. — 1983. — Т. 141. — Вып. 2. — С. 341—374.
13. *Томпсон, Дж. М.* Неустойчивости и катастрофы в науке и технике / Дж. М. Томпсон. — М. : Мир, 1985. — 254 с.
14. *Фейгин, М. И.* Особенности поведения динамических систем в окрестности опасных бифуркационных границ / М. И. Фейгин // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 122—127.
15. *Фейгин, М. И.* О существовании области пониженной управляемости для судов, неустойчивых на прямом курсе / М. И. Фейгин, М. М. Чиркова // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. — 1985. — № 2. — С. 73—78.
16. *Фейгин, М. И.* Вынужденные колебания систем с разрывными нелинейностями / М. И. Фейгин. — М. : Наука, 1994. — 288 с.
17. *Шемякин, Ф. М.* Ритмические отложения осадка в газовой фазе / Ф. М. Шемякин // Коллоидный журнал. — 1948. — Т. 10. — С. 394.
18. *Зельдович, Я. Б.* О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно диффундирующих веществ / Я. Б. Зельдович, П. В. Афанасьев, О. М. Тодес // Журн. физ. химии. — 1949. — Т. 23. — № 2. — С. 156.
19. *Брун, Е. Б.* К теории периодического образования осадков при встречной диффузии реагирующих веществ. I. Случай необратимой реакции / Е. Б. Брун, Г. П. Гладышев // Журнал физической химии. — 1983. — Т. 57. — № 6. — С. 1337—1442.
20. *Брун, Е. Б.* К теории периодического образования осадков при встречной диффузии реагирующих веществ. II. Анализ различных способов получе-

ния пространственных структур / Е. Б. Брун, Г. П. Гладышев, Г. И. Литвиненко // Журнал физической химии. — 1983. — Т. 57. — № 7. — С. 1713—1718.

21. Широков, Ю. Г. Примеры периодических реакций и их кинетика при образовании гидроксидов металлов / Ю. Г. Широков. — Иваново, 1987. — 21 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 01.09.87, хд 87.

Глава 4

ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЙ ХАОС В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

4.1. Хаотическое поведение в химических системах

Понятие «хаос». Что такое детерминированный хаос и почему его следует изучать? Два слова, из которых состоит этот термин, кажутся противоречивыми. Детерминированные объекты упорядочены, структурированы, предсказуемы. Но как можно предсказать поведение хаотической системы? Внесем ясность в понятие «хаос».

Проведем мысленный эксперимент с броуновской частицей [1]. Поместим частицу в момент $t = t_0$ в раствор жидкости и с помощью микроскопа начнем фиксировать ее положение во времени, отмечая координаты частицы через равные интервалы Δt . Нетрудно убедиться, что под действием случайных толчков со стороны окружающих молекул частица будет совершать нерегулярные блуждания, которые характеризуются запутанной траекторией. Повторим эксперимент несколько раз подряд, осуществляя в пределах возможностей воспроизводство начальных условий опыта. Каковы будут результаты? Их главным образом два. Во-первых, каждый раз траектория движения частицы будет сложной, непериодической; а во-вторых, любая попытка однозначного повторения опыта приведет к отрицательному результату. Каждый раз при повторении опыта с одинаковыми (в пределах наших возможностей) начальными условиями мы будем получать различные траектории движения частицы. Классическое явление движения броуновской частицы дает четкие физические представления о хаосе как о непредсказуемом, случайном процессе. Если мы говорим о хаосе, мы подразумеваем, что изменение во времени состояния системы является случайным (его нельзя однозначно предсказать) и невоспроизводимым (процесс нельзя повторить).

Понятие «детерминированный хаос». Изложенное выше приводит к выводу о том, что понятия «детерминизм» и «хаос» прямо противоположны: детерминизм ассоциируется с полной предсказуемостью и воспроизводимостью, а хаос — с полной непредсказуемостью и невоспроизводимостью. Возникает закономерный вопрос, что же понимается под термином «детерминированный хаос», кото-

рый объединяет два противоположных понятия? Для ответа на этот вопрос рассмотрим нелинейную динамическую систему [1], состояние которой, например, характеризуется тремя независимыми фазовыми координатами (тремя переменными). Фазовый портрет такой системы представлен на рис. 4.1.

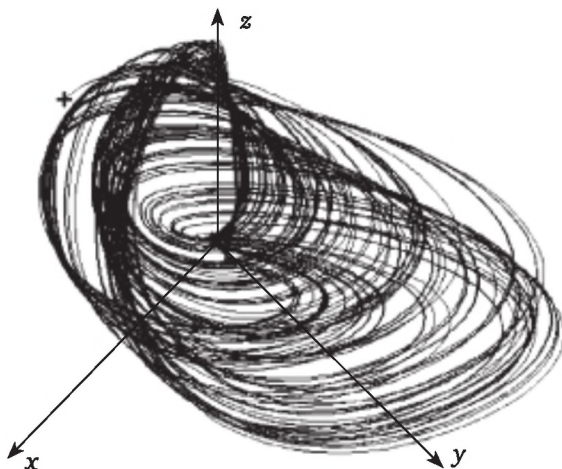


Рис. 4.1. Фазовая траектория трехмерной нелинейной диссипативной системы [1]

Траектория раскручивается в трехмерном пространстве, удаляясь от начальной точки по спирали. Достигнув некоторых значений и испытывая действие механизма нелинейного ограничения, траектория вновь вернется в окрестность исходного состояния. Далее ввиду неустойчивости процесс будет повторяться.

Возможны два варианта:

- 1) траектория спустя конечное время замкнется, демонстрируя наличие сложного, но периодического процесса;
- 2) траектория будет воспроизводить некий непериодический процесс, если при $t \rightarrow \infty$ замыкания не произойдет.

Второй случай и отвечает режиму детерминированного хаоса. Действительно, работает основной принцип детерминизма: будущее однозначно определено начальным состоянием. Однако процесс эволюции системы сложный, непериодический, внешне он ничем не отличается от случайного процесса. Но при более детальном анализе обнаруживается одно важное отличие этого процесса от случайного: он воспроизводим. Действительно, повторно задав то же начальное состояние, благодаря детерминированности мы вновь воспроизведем ту же самую траекторию независимо от степени ее сложности. Следовательно, этот непериодический процесс не является хаотическим в смысле определения хаоса, приведенного выше. Да, это сложный, похожий на случайный, но тем не менее детерминиро-

ванный процесс; здесь важно то, что он характеризуется неустойчивостью.

Путем простых рассуждений мы пришли к выводу о возможности режима детерминированного хаоса в нелинейных системах с диссипацией энергии. В современной науке этот эффект строго обоснован теоретически и достоверно подтвержден экспериментально. После открытия детерминированного хаоса, исследования свойств данного эффекта и разработки методов его диагностики хаос был обнаружен практически во всех областях современного естествознания: в физике, радиотехнике, химии, биологии, механике, экономике и др.

Может возникнуть закономерный вопрос: почему до недавнего времени этот типичный режим функционирования динамических систем не был обнаружен и описан? Этому есть объяснение [1]. Хотя теоретически подавляющее число реальных материальных систем и процессов относятся к нелинейным, существует широкий класс процессов, достаточно корректно описываемых в линейном или квазилинейном приближении. Линейная теория динамических систем и процессов разработана достаточно полно, она позволяет давать исчерпывающее описание этих систем и процессов, хорошо согласующееся с экспериментом. Но детерминированный хаос — явление, присущее исключительно нелинейным системам. Нелинейная же теория к настоящему времени разработана недостаточно. Пока не существует, например, общей теории решения нелинейных дифференциальных уравнений. Анализ динамики нелинейных систем и сегодня требует искусства, творческого подхода в каждом конкретном случае. Именно отсутствие строгих теоретических результатов применительно к нелинейным системам сдерживало открытие этого универсального явления [1]. Экспериментаторы давно сталкивались с проявлением хаоса. Однако ограниченность теоретических знаний, обусловленная влиянием линейной и квазилинейной структуры научного мышления, приводила к ошибкам в трактовке наблюдаемых результатов. Был сделан вывод о том, что шумоподобные колебания обусловлены либо действием флуктуаций, либо огромным числом степеней свободы системы, либо неисправностью измерительной аппаратуры.

Теперь положение изменилось, и выяснилось, что в системах, описываемых нелинейными дифференциальными уравнениями в фазовом пространстве $n \geq 3$, теоретически возможны установившиеся непериодические режимы колебаний, возникающих не за счет неисправности измерительной аппаратуры, а за счет физико-химических явлений, протекающих в этих системах. Для таких нелинейных систем (с элементами неустойчивости) хаотический режим функционирования скорее правило, чем исключение. Выше, в главе 2, на основе анализа термодинамической функции Ляпунова

были рассмотрены причины возникновения хаотических явлений в таких системах.

Исследование осцилляций является одним из современных, интенсивно развивающихся методов. И если раньше шумы воспринимались как вредное явление, от которого нужно избавляться, то в настоящее время формируется новый взгляд на шумы: шум есть ценный источник информации о системе. Отношение к исследованию флуктуаций изменилось во многом именно благодаря открытию детерминированного хаоса, когда обнаружилось, что сложное хаотическое поведение проявляют сравнительно простые нелинейные детерминированные системы (например, рассмотренные в параграфе 3.6). Оказалось также, что в поведении разнообразных систем: физических, химических, биологических, социально-культурных — проявляются универсальные черты, например, неравновесный динамический $1/f^n$ -шум или *фликкер-шум*. А настоящая причина проявления хаотического поведения кроется не во внешних источниках шума, не в бесконечном числе степеней свободы системы, а в свойстве некоторых нелинейных систем быстро разводить первоначально близкие траектории в ограниченной области фазового пространства. Таким образом, становится практически невозможно предсказать длительное поведение таких систем, поскольку реально начальные условия можно задавать лишь с конечной точностью.

Одним из основоположников теории хаоса является американский математик и метеоролог Е. Н. Лоренц (1917— 2008). В 1963 г. он обнаружил, что даже простая система из трех связанных нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка (которая будет рассмотрена далее, см. параграф 4.3) может привести к хаотическим траекториям. Работа Е. Н. Лоренца, значимость которой в настоящее время общепризнана, в течение многих лет после публикации оставалась малоизвестной.

Таким образом, под детерминированным хаосом будем подразумевать нерегулярное, или хаотическое, поведение, порожденное нелинейными системами, для которых динамические законы однозначно определяют эволюцию состояния системы во времени при известной предыстории. Следует также отметить, что в современной науке различаются понятия случайного и хаотического поведения (движения). Термин «случайное движение» используется для задач, в которых действующие силы неизвестны и возможно изучать только результат действия статических переменных. Термин «хаотическое движение» используется для задач детерминированного характера, где нет ни случайных входов, ни случайных параметров.

Три сценария возникновения детерминированного хаоса. К настоящему времени известны, по крайней мере, три сценария возникновения детерминированного хаоса [2]. Все они были реа-

лизованы как с помощью компьютерных вычислений, так и экспериментально; при этом было обнаружено их удивительное универсальное поведение.

Сценарий 1 был описан в работах [3—5] — это *бифуркация удвоения периода* (см. параграф 3.6). Исследовалось простое разностное уравнение, используемое, например, для описания поведения биологической популяции. Было обнаружено, что численность популяции колеблется между устойчивыми величинами (неподвижными точками), число которых удваивается при определенных значениях управляющего параметра. Это продолжается до тех пор, пока число неподвижных точек при определенном значении этого параметра не станет бесконечным, при этом изменение численности популяции становится нерегулярным. Как показал М. Фейгенбаум, эти результаты не ограничиваются данной конкретной моделью, а являются универсальными и справедливы для большого числа физических, химических и биологических систем.

Сценарий 2, так называемая *перемежаемость*, был опубликован в работе [6]. Перемежаемость означает, что сигнал, развивающийся во времени регулярно (или ламинарно), прерывается статистически распределенными промежутками нерегулярного движения (перемежающимися всплесками). При изменении внешнего управляющего параметра среднее число этих всплесков нарастает до тех пор, пока движение не становится полностью хаотическим. Этот сценарий также обладает универсальными свойствами и является универсальным механизмом генерации фликкер-шума в нелинейных системах.

Сценарий 3 был описан в работах [7—8]. Авторы этих работ предложили модель перехода к турбулентному движению, отличающуюся от более ранней модели Ландау [9—10]. Л. Д. Ландау рассматривал турбулентность как предел бесконечной последовательности неустойчивостей (бифуркаций Хопфа), каждая из которых порождает новую основную частоту. Однако Д. Руэлль, Ф. Такенс и С. Ньюхауз [7—8] показали, что уже после двух неустойчивостей на третьем шаге траектория начинает притягиваться к ограниченной области фазового пространства, в которой первоначально близкие траектории экспоненциально расходятся, так что движение становится хаотическим. Эти особые области фазового пространства называются *странными аттракторами*. термин «странный аттрактор» был введен двумя учеными: бельгийцем Д. Руэллем и датчанином Ф. Такенсом, которые так называли странный тип поведения исследовавшейся ими системы. Мы рассмотрим странный аттрактор на примерах системы Лоренца (параграф 4.3.1) и системы, описывающей разложение фосфатов с образованием сульфата кальция и фосфорной кислоты (параграф 4.3.2).

Хаос в химических системах. Имеется большое количество экспериментальных исследований, которые обнаруживают присут-

ствие хаоса в химических системах. Большинство ранних экспериментов проводилось на колебательных реакциях типа Белоусова — Жаботинского, Брея — Либавского, Бриггса — Раушера, подробно рассмотренных в главе 2 (см. параграф 2.2).

Газофазные осцилляторы. Благодаря многочисленным экспериментальным работам был обнаружен класс газофазных осцилляторов, причиной возникновения осцилляций в которых являются термические и кинетические эффекты. Наибольший интерес в этой области представляют колебательные явления, называемые *холодными пламенами*. Они наблюдаются при термическом разложении органических соединений. Колебания происходят в области температур 500—800 К [14], т. е. при температуре ниже области спонтанного горения. Установлено, что элементарные реакции являются слабозэкзотермическими ($Q = 310$ кДж/моль) и могут быть автокаталитическими. Автокатализ осуществляется посредством молекулярных *интермедиатов* (промежуточные вещества с коротким временем жизни, образующиеся в ходе химической реакции и затем реагирующие далее до продуктов реакции), образующихся в ходе окисления при большом числе параллельных и последовательных процессов. Повышение температуры выше 800 К приводит к доминированию неразветвленного пути реакции. При еще более высоких температурах происходит переход к разветвленному механизму. Установлено, что в области 500—800 К при росте температур скорости реакций падают. Следовательно, имеется область отрицательной обратной связи влияния температуры на скорость реакции, и именно с ней связано колебательное поведение системы. Этот вывод экспериментально наблюдается на реакциях различных классов органических субстратов [14], а также подтверждается анализом термодинамической функции Ляпунова (см. главу 2).

В табл. 4.1 в краткой форме в хронологическом порядке приведен обзор работ, посвященных газофазным осцилляторам.

Таблица 4.1

Газофазные осцилляторы

Система	Литература	Примечание
Окисление пропана	[11]	Зарегистрировано пять холодных вспышек (первое исследование)
CH_2O	[12, 13]	Обнаружены периодические колебания
Окисление бутанола	[14]	Обнаружена область многостадийного воспламенения
Окисление ацетальдегида	[15]	Выявлено гибридное семейство колебательных режимов

Продолжение табл. 4.1

Система	Литература	Примечание
	[16]	Предложен механизм холоднопламенного окисления из 14 стадий, выявлено в реакторе явление множественности стационарных состояний
	[17]	Предложен механизм из 21 стадии, который включает основные элементы скелетной схемы Веденеева — Грея — Янга
	[18]	Исследованы осциллирующие холодные пламена и сложный отклик на периодические возмущения входящих потоков
	[19]	Исследовано влияние возмущенных потоков CH_3CHO и O_2 на колебательный режим горения; получены фазовые диаграммы для различных откликов системы с разными и одинаковыми частотами; результаты эксперимента хорошо согласуются с результатами расчета по предложенной авторами модели
	[20]	Методом лазерной флуоресценции исследованы колебания концентраций OH^- ; колебания CH_3CHO измерены по УФ-спектру поглощения; приведены временные зависимости концентраций, P , T в колебательном режиме при различных экспериментальных условиях
	[21]	Наблюдается апериодическая динамика в холодном пламени, переход от периодического режима в условиях предельного цикла к апериодическому, а затем обратно к периодическому. Система исследовалась спектральными методами, с помощью корреляционного анализа, с помощью метода сечения Пуанкаре. Установлено, что в системе не происходит перехода к хаосу, а лишь осуществляется переход к бифуркации Хопфа
Окисление бензальдегида	[22]	Измерены скорости выделения тепла. Показано, что устойчивое стационарное состояние существует вместе с предельным циклом
	[23]	Предложена модель из четырех стадий; получено математическое описание не только форм наблюдаемых химических колебаний, но и химических бегущих волн

Окончание табл. 4.1

Система	Литература	Примечание
Глазолин + кислород	[24]	Наблюдаются незатухающие термокинетические колебания
Дизтиловый эфир + кислород	[25]	Обнаружены упорядоченные и регулярные колебания; исследовано влияние перемешивания и скорости переноса тепла; создана теория периодических гомогенных химических реакций, предложены модели
Окисление ряда органических соединений	[26]	Разработана теория термического и цепного воспламенения, в результате установлено: 1) существование устойчивого фокуса; 2) необходимые условия для периодических колебаний; 3) связь бифуркаций, узла и седла с границами области колебаний

Хаотические колебания в процессах растворения. Имеется большое количество экспериментальных исследований по обнаружению хаотических колебаний в процессах растворения. Так, в [27] при исследовании растворения меди в концентрированной ортофосфорной кислоте в потенциостатическом режиме были обнаружены периодические и хаотические колебания тока. Исследуемая система представляла собой электрохимическую ячейку с вращающимся дисковым рабочим электродом, каломельным электродом сравнения и платиновым противозлектродом. Было обнаружено, что в зависимости от приложенного потенциала и скорости вращения электрода система демонстрирует несколько вариантов поведения. Переход от режима без осцилляций к периодическим и хаотическим режимам осуществлялся либо через бифуркацию Хопфа, либо перемешиванием различных мод осцилляций.

В [28] при электрохимическом растворении меди в подкисленном растворе NaCl были обнаружены хаотические колебания. Использовали вращающийся рабочий электрод, измерения проводили в потенциостатическом режиме. Осцилляции тока и возникновение хаоса объяснялись динамикой образования и растворения поверхностной оксидной пленки, толщина которой являлась бифуркационным управляющим параметром. В зависимости от ее величины в [28] наблюдали различные виды осцилляций, соответствующие, например, аттракторам в виде тора, двойного тора, предельного цикла, бифуркации удвоения периода.

Хаотические колебания в процессах коррозии. Имеется значительное количество работ, в которых наблюдалось хаотическое поведение в процессах коррозии. В [29] изучалась коррозия алюминиевого сплава, в [30] — коррозия высокопрочной углеродистой

стали при наличии механического напряжения. Образцы алюминия или стали помещались в измерительную ячейку, наполненную 3,5%-ным раствором NaCl с добавлением Na_2SO_4 и H_2SO_4 . Спектры мощности осцилляций потенциала в диапазоне $10^{-3} \div 1$ Гц имели вид фликкер-шума с параметром n от 1,5 до 2. Возникновение осцилляций в [29, 30] связывают с механизмом нелинейного образования и растворения поверхностной оксидной пленки. Спектры мощности для нагруженных и ненагруженных образцов идентичны. Поскольку под действием механического напряжения образуются трещины в поверхностной пленке, то в нагруженных образцах амплитуда осцилляций была выше.

Хаотические колебания в электромембранных системах. Существует много работ [31—37], посвященных обнаружению хаотических осцилляций в электромембранных системах при плотностях тока выше предельной диффузионной.

Понятие «плотность тока выше предельной диффузионной» в электромембранной системе (ЭМС) связано со следующими явлениями. После начального омического участка плотность тока достигает некоторого предельного значения, после чего увеличение прикладываемой электрической мощности приводит лишь к увеличению разности потенциалов на мембране, что означает предельный рост сопротивления. В этом состоянии плотность тока ограничивается процессом молекулярной диффузии ионов из объема электролита к поверхности мембраны через слой Нернста. Достигаемая при этом плотность тока получила название *предельной диффузионной*.

Одна из первых работ [31] в этой области относится к концу 1960-х гг. В [31] измерения проводили в двухкамерной цилиндрической ячейке, разделенной вертикально расположенной круглой мембраной диаметром 3,5 мм. Токозадающие и измерительные электроды изготавливались из платины. Измерительные проволоочные электроды подводились вплотную к мембране. Рассматривались анионообменные мембраны МА3142, МА3236 и катионообменные мембраны МС3142, МС3235. Исследовались растворы Na_2HPO_4 , NaCl, CaCl_2 , CuSO_4 , NH_4Cl , Na_2SO_4 . Варьировали концентрацию электролита и плотность тока. Для измерения спектра мощности осцилляций (шума) использовали аппаратное преобразование Фурье, когда к системе — источнику электрического шума — подключался фильтр с узкой полосой пропускания. Этот фильтр позволял измерять мощность шума на заданной частоте. Диапазон частот, в котором производились измерения, составлял 50 Гц — 1 кГц.

Согласно данным, полученным в [31], у анионообменных и катионообменных мембран разные вольт-амперные характеристик, имеются отличия и в характере шумов. Для изученных анионообменных мембран разделение режимов переноса на допредельный

и запределный менее определенно, предельный ток выражен менее четко, чем для катионообменных мембран. в случае катионообменных мембран шум появлялся в области предельной диффузионной плотности тока и наблюдался в режиме запределных плотностей токов. Для анионообменных мембран шум наблюдался при плотностях тока, значительно (в 3—10 раз) меньших предельной. Спектры мощности шума имели вид $1/f^n$ (фликкер-шум), где параметр n (наклон спектра в двойных логарифмических координатах) варьировался от 0,5 до 1,5 для катионообменных мембран и от 0,5 до 0,9 для анионообменных, а также в зависимости от концентрации и типа электролита и плотности тока. При увеличении плотности тока параметр n всегда увеличивался. Наблюдаемые различия в [31] связывают с диссоциацией воды на анионообменных мембранах и предполагают, что в предельных случаях при $n = 0,5$ шум обусловлен флуктуациями концентрации в обедненном носителями заряда примембранном слое электролита, а при $n = 1,5$ — флуктуациями подвижности в постоянном электрическом поле. В промежуточных случаях шум отражает распределение времени релаксации связывания ионов в полимерной матрице мембраны.

В [32] изучался шум, сопутствующий электропереносу в системе с анионообменной мембраной Ionics 103-QZL-386, в зависимости от pH раствора и плотности тока, а также шум, связанный с разложением воды на мембране. Условия проведения экспериментов были аналогичны использовавшимся в работе [31]. Мембрана имела диаметр 2 мм. Было обнаружено три типа шума: частотно-независимый шум; фликкер-шум (шум, описываемый спектром вида $1/f^n$), характеризуемый параметром $n = 1 \div 1,5$; фликкер-шум с параметром n до 2,5. В [32] полагают, что частотно-независимый белый шум обусловлен диссоциацией воды на мембране. Его интенсивность в допредельной области линейно зависела от плотности тока, в запределной области возрастание интенсивности шума происходило быстрее, чем это следовало из линейного закона. Фликкер-шум, характеризуемый параметром $n = 1 \div 1,5$, в [32] называют «диффузионным» и связывают его с дрейфом ионов в электрическом поле. Разные показатели наклона фликкер-шума, по предположению авторов [32], объясняются тем, что степень обеднения примембранного слоя увеличивается от края к центру мембраны. При плотностях тока в 1,5—3 раза выше предельного наблюдался фликкер-шум с параметром n , достигающим 2,5.

В [33] для исследования осцилляций в системе с катионообменной мембраной применялся метод светорассеяния, который позволяет определить локальные движения электролита в системе. Конструкция ячейки, аналогичная [31, 32], позволяла измерять интенсивность рассеянного света, источником которого служил полупроводниковый GaAlAs-лазер. Рассеяние происходило на специаль-

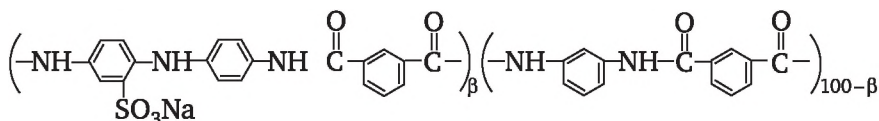
но добавленных в электродиализную камеру латексных шариках диаметром 0,5 мкм, содержание которых составляло $6 \cdot 10^7$ мл⁻¹. Эксперименты по светорассеянию проводили при различной геометрии установки. В одном случае световой луч диаметром 1 мм сквозь прозрачное окно проходил параллельно мембране, в другом — под углом 60° к ее поверхности. Рассеянный свет в обоих случаях регистрировался под углом 90° к возбуждающему лучу лазера. Исследуемая катионообменная мембрана Ionics Inc. 61-CLZ-386 помещалась вертикально. диаметр мембраны составлял 2 и 5 мм для двух вариантов геометрии установки соответственно. Флуктуации регистрировались в гальваностатическом режиме, мембрана находилась в контакте с 0,02 М раствором HCl и NaCl (в обоих случаях) или только HCl (для первого варианта установки). Результаты представлялись в виде спектров мощности светорассеяния, из которых вычитался спектр флуктуаций при отсутствии электрического тока, соответствующий броуновскому движению микрошариков. При отсутствии микрошариков в электродиализной камере светорассеяние не наблюдалось. Спектры светорассеяния регистрировались в интервале частот 2—40 Гц. В случае HCl рассеяние света происходило в электролите вблизи поверхности мембраны, обращенной к аноду (в области формирования обедненного носителями слоя электролита) при плотности тока, равной и превышающей критическую диффузионную величину. На катодной стороне аналогичные флуктуации, хотя и меньшей амплитуды, наблюдались, начиная с плотности тока, превышающей предельную в два раза. В [33] предполагается, что рассеяние происходило на микрошариках, вовлеченных в развитые турбулентные потоки электролита, причем, характер турбулентности качественно не менялся при увеличении подводимой энергии. Для растворов NaCl, начиная с плотности тока вдвое выше предельной, на обедненной стороне мембраны наблюдались осцилляции, спектры мощности которых имели вид $1/f^2$. Результаты работы [33] непосредственно подтвердили существование гидродинамических турбулентных потоков вблизи поверхности мембраны, преимущественно в обедненном слое. Стало ясно, что гидродинамические процессы дают вклад в электромассоперенос и в генерацию электрического шума в системе с ионообменной мембраной.

В [34] изучалось поведение системы с катионообменной мембраной в области запредельных плотностей тока, где имеет место сильная концентрационная поляризация; внимание акцентировалось на исследовании гидродинамических явлений. Исследовалось влияние свободной гравитационной конвекции на характеристики шума в системе. Эксперименты проводили в двухкамерной ячейке с вертикально либо горизонтально ориентированной мембраной. Поляризующие электроды были изготовлены из меди. В слу-

чае горизонтально расположенной мембраны поток катионов был направлен либо вниз (при этом обедненный слой формировался сверху от мембраны), либо вверх (обедненный слой находился ниже мембраны), в последнем случае создавались условия для подавления естественной гравитационной конвекции. Площадь мембраны составляла 1 см². В качестве электролита использовался раствор Cu₂SO₄. Исследовались катионообменные мембраны на основе сульфированного полисульфона, степень сульфирования составляла 45, 51, 58 или 89 %, а также мембраны CMV (Selemion CMV, Asahi Glass Co.) и CP5 (Permion 5010-M). В случае иммобилизации обедненного примембранного слоя электролита агаровым гелем отсутствовали шумы, а также рост тока при увеличении мембранного потенциала; на вольт-амперной характеристике наблюдался предельный ток при неограниченном росте мембранного потенциала, что свидетельствовало о гидродинамической природе электропереноса и флуктуаций в запредельной области токов. При измерениях, проводимых с использованием жидких растворов электролита, флуктуации становились заметными при превышении предельной плотности тока в два раза и более. Спектры мощности шума в области частот 2 Гц — 1 кГц имели вид фликкер-шума со значениями показателя от $n = 1,4$ при плотности тока, незначительно превышающей предельную, до $n = 2,3$ в далекой запредельной области. На более высоких частотах наблюдался частотно-независимый шум.

В [35—37] для регистрации электрических шумов в электромембранной системе применяли четырехкамерную стеклянную ячейку без принудительного перемешивания раствора. Схема измерительной установки приведена на рис. 4.2. Каждая из камер представляла собой стеклянный цилиндр длиной 25 мм с внутренним диаметром 15 мм. Камеры с измерительными электродами отделялись от анодной и катодной камер ультрафильтрационными мембранами во избежание загрязнения исследуемой системы продуктами электродных реакций. Поляризующие цилиндрические электроды из графита располагались во внешних камерах.

В [37] исследовалась плоская гомогенная мембрана, изготовленная из ароматического полиамида с ионогенными сульфогруппами, характеризующаяся числом переноса катионов 0,97, статической ионообменной емкостью 1,3 мг-экв/г и имеющая следующее строение:



Мембрана толщиной 55 мкм располагалась вертикально и разделяла две внутренние камеры электродиализной ячейки. Для прове-

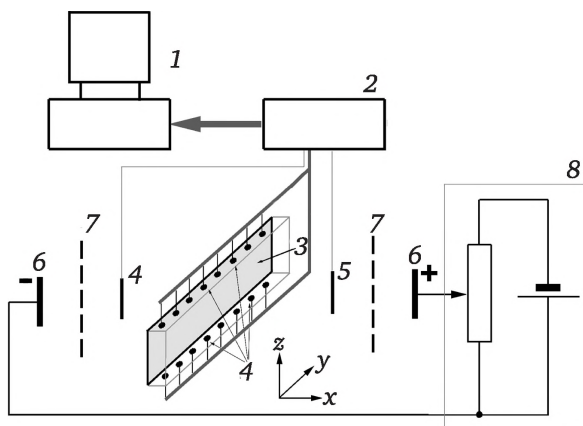


Рис. 4.2. Схема установки для многоточечных измерений флуктуаций потенциала в электромембранной системе:

- 1 — компьютер; 2 — многоканальный аналого-цифровой преобразователь;
3 — исследуемая мембрана; 4 — измерительные электроды; 5 — Ag/AgCl-электрод сравнения; 6 — поляризующие электроды; 7 — ультрафильтры;
8 — источник постоянного тока

дения измерений шумов электрического потенциала одновременно в различных точках вблизи поверхности мембраны в [37] была изготовлена снабженная микроэлектродами оправка, ограничивающая исследуемую поверхность мембраны прямоугольником $10 \times 1 \text{ мм}^2$ (рис. 4.2). Измерительные электроды из медной проволоки диаметром 100 мкм были жестко закреплены на обеих длинных сторонах прямоугольной оправки на расстоянии $\sim 200 \text{ мкм}$ от поверхности мембраны. Рабочими поверхностями электродов служили посеребренные торцы проволоки, на которых формировался слой Ag/AgCl. Расстояния между соседними электродами составляли от 0,5 до 4 мм. В [37] использовались два набора измерительных электродов: по восемь на каждой из длинных сторон прямоугольной оправки (см. рис. 4.2). Электродом сравнения служил проволоочный Ag/AgCl-электрод диаметром 0,5 мм и длиной 5 мм, расположенный в измерительной камере на расстоянии 15 мм от мембраны. Электрод сравнения и 16 измерительных электродов находились по одну сторону исследуемой мембраны. С другой стороны мембраны на расстоянии 15 мм от нее также находился измерительный Ag/AgCl-электрод. В качестве электролита в [37] использовался раствор NaCl, концентрацию которого изменяли от 10 до 100 мМ. Вязкость 50 мМ раствора NaCl варьировали путем добавления от 2 до 45 % (объемных) глицерина, вязкость растворов измеряли с помощью стандартного вискозиметра по скорости протекания калиброванного объема раствора. Для приготовления растворов использовали дважды дистиллированную воду и реактивы марки ЧДА без дополнительной очистки. Все измерения проводились при темпе-

ратуре 295 К. Исследования шумов разности потенциалов в электро-мембранной системе (ЭМС) проводили в гальваностатическом режиме. Ток задавался специально изготовленным стабилизированным источником постоянного тока [37]. Разности потенциалов между электродом сравнения и измерительными электродами регистрировались синхронно с помощью 12-битного многоканального аналого-цифрового преобразователя L-305 с входным сопротивлением 1 МОм. Результаты измерений флуктуаций потенциала в ЭМС записывались в виде временного ряда $V'(t)$ на жесткий диск компьютера.

Типичная вольт-амперная характеристика электромембранной системы, полученная в [37], приведена на рис. 4.3. Авторы [35—37] разделили ее на четыре участка:

- область 1 — омический допредельный участок;
- область 2 — предельное состояние:
- область 3 — ближняя запредельная область, для которой характерна зависимость мембранной разности потенциалов от тока $V \sim j^{1/2}$;
- область 4 — дальняя запредельная область, в которой активное сопротивление ЭМС можно в первом приближении считать постоянной величиной.

На рис. 4.3 отмечены величины, характеризующие предельное состояние системы: плотность тока $j_{\text{lim}} = 3,35 \text{ mA/cm}^2$ и мембранная разность потенциалов $V_{\text{lim}} = 0,7 \text{ V}$.

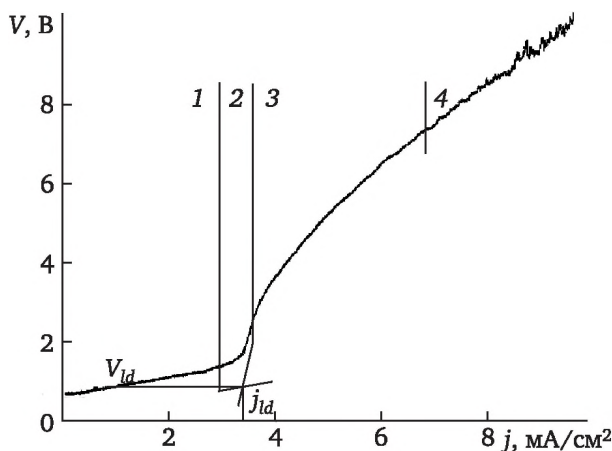


Рис. 4.3. Зависимость мембранной разности потенциалов V от плотности тока j для катионообменной мембраны, помещенной в 50 мМ раствор NaCl (прямоугольная мембрана ориентирована длинной стороной вдоль горизонтальной оси координат):

1 — область допредельного состояния ЭМС; 2 — область предельного состояния ЭМС: $j_{\text{lim}} = 3,35 \text{ mA/cm}^2$; $V_{\text{lim}} = 0,7 \text{ V}$; 3 — область «ближнего запредельного» состояния ЭМС; 4 — область «далекого запредельного» состояния ЭМС

В дальней запредельной области сопротивление ЭМС обычно оказывается в 2—4 раза выше, чем в докритической области. Кроме того, в этой области в [37] наблюдались заметные флуктуации потенциала (при фиксированном или слабо меняющемся токе). Вольт-амперные характеристики для 50 мМ растворов NaCl различной вязкости, полученные в [37], приведены на рис. 4.4, вольт-амперные характеристики для растворов различной концентрации NaCl — на рис. 4.5.

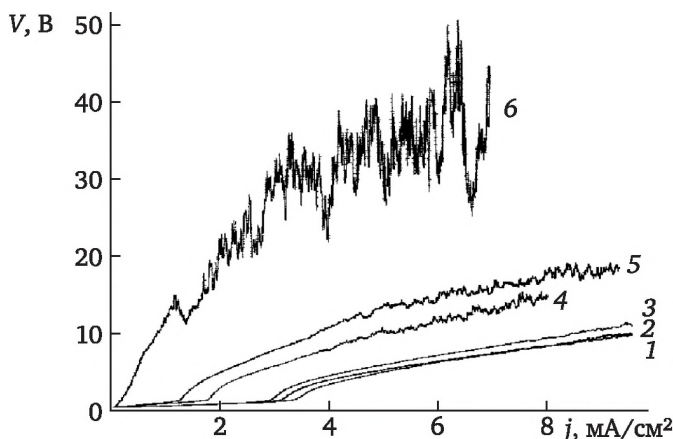


Рис. 4.4. Вольт-амперные характеристики электромембранной системы для 50 мМ растворов NaCl с различной вязкостью относительно воды (прямоугольная мембрана ориентирована длинной стороной вдоль горизонтальной оси координат):

1 — 1; 2 — 1,17; 3 — 1,22; 4 — 1,78; 5 — 2,07; 6 — 4,61

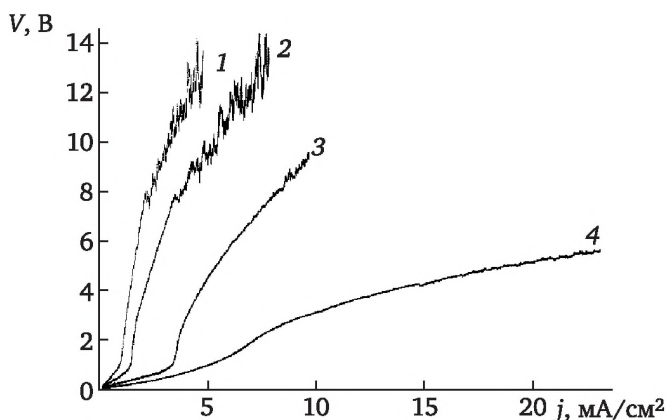


Рис. 4.5. Вольт-амперные характеристики электромембранной системы для растворов с различной концентрацией NaCl (прямоугольная мембрана ориентирована длинной стороной вдоль горизонтальной оси координат):

1 — 10 мМ; 2 — 20 мМ; 3 — 50 мМ; 4 — 100 мМ

В опытах, проводившихся в [37], когда измерительные электроды находились вблизи поверхности мембраны, а электрод сравнения — в той же самой камере на расстоянии 15 мм от мембраны, флуктуации потенциала наблюдались, если измерительные электроды находились со стороны мембраны, обращенной к положительному поляризующему электроду. Если же измерительные электроды размещались со стороны мембраны, обращенной к катодному токозадающему электроду, флуктуации падения потенциала не обнаруживались, в то время как характер флуктуаций потенциала, измеренного на электродах, находящихся по разные стороны от мембраны на расстоянии 15 мм от нее, не зависел от направления тока. При этом существенно, что размер измерительных электродов у поверхности мембраны и их расстояния от мембраны того же порядка, что и толщина обедненного слоя Нернста. Таким образом, в [35—37] показано, что электрические флуктуации в исследуемой системе генерируются в обедненном слое Нернста.

Авторами [35—37] определено, что наличие осцилляций обусловлено возникновением конвективной неустойчивости в слое Нернста. Анализ флуктуационных зависимостей позволил авторам [35—37] заключить, что диффузионные ограничения на перенос ионов через обедненный слой Нернста в области запредельной плотности тока в ЭМС преодолеваются путем доставки электролита из объема камеры к поверхности мембраны конвективными потоками, индуцированными локальными разогревами слоя Нернста. В [37] показано также, что изменение спектров мощности осцилляций напряжения от линейчатых к фликкер-шумовым типа $1/f^n$ при увеличении плотности тока соответствует переходу от высокоупорядоченных квазипериодических гидродинамических потоков к турбулентным режимам переноса, в которых показатель степени в частотной зависимости спектра достигает своего предельного значения $n = 3$.

4.2. Переход к хаосу через бифуркации удвоения периода

В подпараграфе 3.6.1 рассматривался переход к детерминированному хаосу на примере логистического уравнения (3.144)

$$x_{n+1} = \lambda x_n(1 - x_n), \quad 0 \leq x_n \leq 1,$$

часто используемого для описания эволюции популяций. Здесь рассмотрим переход к хаотическим колебаниям на примере двух сложных химических систем.

4.2.1. Кластерная модель, предсказывающая порядок и детерминированный хаос при кристаллизации малорастворимых веществ

уже много десятилетий изучается образование диссипативных упорядоченных структур в процессах кристаллизации: колебательный

характер изменения скорости роста и размера кристаллов, форма дендритов, явление примесной полосчатости, кольца Лизеганга. В параграфе 2.5 с помощью термодинамического анализа было показано, что при кристаллизации малорастворимых веществ возможны осциллирующие режимы. В настоящем разделе процесс кристаллизации смоделирован таким образом, чтобы была возможность выхода на пульсационные режимы скорости роста кристаллов. Для этого пришлось учесть роль кластеров в пересыщенных растворах.

Образование и роль кластеров при кристаллизации. Ранее при изучении и моделировании процессов кристаллизации из растворов не учитывалась роль, которую играет пересыщенная жидкая структура. Несмотря на это, существуют четкие доказательства заметного упорядочивания растворенного вещества в растворе непосредственно перед зародышеобразованием и ростом кристалла и того, что природа этого упорядочивания связана с механизмом обмена фаз. Концентрационные флуктуации в пересыщенных растворах приводят к появлению кластеров, которые при определенных условиях могут коалесцировать с образованием зародышей. При рассмотрении этой концепции возникают следующие вопросы:

1. Действительно ли существуют такие кластеры?

2. Каково распределение по размерам и/или средний размер кластера?

3. Как кластеры участвуют в процессе роста кристаллов?

Рассмотрим ответы на эти вопросы.

Косвенные свидетельства присутствия кластеров можно подразделить на три категории [38].

1. Авторы [39] наблюдали развитие концентрационных градиентов под действием гравитационных сил в длинных вертикальных колоннах, содержащих пересыщенный раствор лимонной кислоты. Насыщенные и ненасыщенные растворы не развивали таких градиентов. В [39] это явление объясняется образованием плотно упакованных кластеров лимонной кислоты с плотностью, очень близкой плотности твердой фазы, которые мигрируют по направлению к низу колонны под действием гравитационных сил. Сходные результаты были получены для растворов сахарозы [40], для растворов мочевины и нитрата натрия [41] и для растворов аминокислоты [42].

2. Качественные изменения в свете, проходящем через пересыщенные растворы, также указывают на присутствие явления упорядочивания. В [43] наблюдали, что пропускание света через пересыщенные растворы увеличивается непосредственно перед кристаллизацией. Исследования пересыщенных растворов в [44—50] с помощью методов Raman- и FTIR-спектроскопии позволили получить особенности, представленные в спектре пересыщенных растворов, которые не были получены ни в спектре ненасыщенных растворов, ни в спектре кристаллического материала. Данные

Raman- и FTIR-спектроскопии свидетельствуют о том, что в пересыщенных растворах присутствуют высокоорганизованные частицы — кластеры и низкоорганизованные, такие как ионы или пары ионов. Структура кластера ближе к кристаллической, чем у низкоорганизованных частиц.

3. Дополнительное косвенное свидетельство образования кластеров было получено сравнением изменений в свойствах пересыщенных растворов. Авторы [51—58] измеряли свойства переноса пересыщенных растворов с целью исследования образования кластеров. С помощью интерферометрических методов было показано, что коэффициент диффузии быстро уменьшается с увеличением концентрации пересыщенного раствора аминокислоты [53], мочевины [51], хлорида калия и натрия [52]. В [55] также продемонстрировано, что коэффициент диффузии был функцией «возраста» раствора и уменьшался с увеличением «возраста», что может быть объяснено эволюцией молекулярных кластеров во времени.

Размеры кластеров. Авторы работ [41, 55—57, 59] отвечают на вопрос, связанный с размерами кластеров. Данные о размерах кластеров, полученные разными авторами и с помощью различных подходов, несколько отличаются. Так, применение седиментационного анализа (с использованием гипотезы, что все вещество, находящееся в избытке по сравнению с равновесным, образует кластеры) привело к следующим результатам: размер кластера составляет 4—10 нм. С помощью вероятностного метода было определено, что размер кластера составляет 0,8—5 нм. Определение размера кластера на основе экспериментальных исследований с помощью коэффициентов диффузии приводит приблизительно к таким же результатам. Данные электронной микроскопии, приведенные в работе [60], свидетельствуют о размерах кластера 2—4 нм. Таким образом, наиболее вероятно, что размеры кластеров различных веществ находятся в интервале 1—10 нм.

Способы участия кластеров в процессе роста кристаллов. Ответ на вопрос о том, как кластеры участвуют в процессе роста кристаллов, рассматривали в работах [40, 60—66]. Большинство авторов этих работ полагают, что так как пересыщенные растворы состоят из кластеров и низкоорганизованных частиц, то рост кристаллов происходит за счет агрегации кристалла и с кластерами, и с низкоорганизованными частицами. Однако в сильно пересыщенных растворах элементарным актом роста нанокристалла является переход в решетку не одной молекулы, а группы молекул, находящихся в кластере, агрегирующих с этим нанокристаллом, и вследствие кооперативного взаимодействия молекул рост граней происходит с надмолекулярными флуктуациями.

Моделирование процессов кристаллизации малорастворимых веществ на примере моделирования кристаллизации

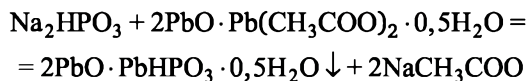
двухосновного фосфита свинца. Процесс кристаллизации моделировали таким образом, чтобы было возможно отследить колебательные режимы скорости роста кристаллов малорастворимого вещества. В основе математической модели лежат представления о кластерах — устойчивых образованиях, которые формируются в пересыщенном растворе в ходе серии бимолекулярных реакций между ионами или молекулами растворенного вещества и, достигнув критического размера, расходуются на образование зародышей. Кластеры играют важную роль в процессе роста кристалла: они диффундируют к поверхности растущего кристалла и ожидают в некоторой «очереди» кластеров со случайной ориентацией на поверхности, что приводит к значительной пленке кластеров, нуждающейся во встраивании в кристаллическую решетку [59]. По такому механизму рост кристаллов как бы квантуется порциями этих кластеров. Причем раствор то обедняется ими за счет образования и роста кристаллов, то обогащается за счет создания пересыщения путем химической реакции.

Математическая модель процесса кристаллизации представляет собой систему нелинейных уравнений. Нелинейность n -го порядка ($n = 2, 3, 4$) возникает в уравнении изменения концентрации в сплошной фазе, в члене, характеризующем «сток» концентрации за счет образования кластеров. Нелинейность 2-го порядка возникает в уравнении изменения числа кластеров, в члене, характеризующем «гибель» кластеров за счет ухода их в образование зародышей. Замыкающим в системе является уравнение баланса числа кристаллов по количеству входящих в них кластеров.

В основу математической модели кристаллизации двухосновного фосфита свинца $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ нами положена следующая концепция:

- за счет химической реакции в растворе возникает пересыщение двухосновного фосфита свинца, и образуются кластеры двухосновного фосфита свинца; при этом концентрация двухосновного фосфита свинца исчерпывается за счет образования кластеров и подпитывается за счет протекания в растворе химической реакции;
- в свою очередь кластеры, объединяясь, образуют зародыши; также кластеры расходуются на рост кристаллов, т. е., с одной стороны, существует тенденция к уходу кластеров из раствора в твердую фазу, с другой — возникновение кластеров за счет пересыщения раствора;
- кристалл рассматривается как частица, состоящая из кластеров, которые в нем окристаллизовываются;
- распределение кристаллов в растворе рассматривается по числу находящихся в них кластеров; число кристаллов пополняется за счет возникновения зародышей из кластеров.

Математическая модель процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца в ходе химической реакции



включает в себя:

- уравнения изменения концентраций реагентов (двухосновного диацетата свинца и фосфита натрия соответственно):

$$\frac{dc_1}{dt} = -k_1 c_1 c_2 \gamma_1, \quad (4.1)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{v_q}{V} c_2^0 - k_1 c_1 c_2 \gamma_2; \quad (4.2)$$

- уравнение изменения концентрации двухосновного фосфита свинца за счет химической реакции и образования кластеров:

$$\frac{dc_3}{dt} = k_1 c_1 c_2 \gamma_3 - \rho_3^0 k_0 r_0 \left(\frac{c_3 - c_3^s}{c_3^s} \right)^2; \quad (4.3)$$

- уравнение изменения числа кластеров в растворе:

$$\frac{dn}{dt} = k_0 \left(\frac{c_3 - c_3^s}{c_3^s} \right)^2 - \beta_1 n^2 - \int_2^M N(k) \eta(k) dk; \quad (4.4)$$

- уравнение баланса числа кристаллов по числу входящих в них кластеров:

$$\left(\frac{dN}{dt} + \frac{dN\eta}{dk} \right) = 0; \quad (4.5)$$

- уравнение изменения скорости роста кристаллов:

$$\eta = \beta_2 k^{\beta_3} n; \quad (4.6)$$

- граничное условие для уравнения (4.5):

$$Nk\eta|_{k=2} = \beta_1 n^2; \quad (4.7)$$

- начальные условия:

$$\begin{aligned} t=0, \quad c_1(0) = c_1^0, \quad c_2(0) = c_2^0, \quad c_3(0) = 0, \\ n(0) = 0, \quad N(0, k) = 0, \quad \eta(0, k) = 0, \end{aligned}$$

где c_i — концентрация i -го реагента; t — время; k_1 — константа скорости химической реакции; $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — коэффициенты соотношения масс компонентов; v_q — скорость прилива раствора фосфита натрия; V — объем раствора; ρ_3^0 — плотность кристаллов фосфи-

та свинца; k_0 — константа скорости образования кластеров; r_0 — объем кластера; c_3^s — равновесная концентрация двухосновного фосфита свинца; n — число кластеров в растворе; β_1 — константа скорости зародышеобразования; β_2 — константа скорости роста кристалла; β_3 — константа степени зависимости скорости роста кристалла η от числа кластеров n ; k — количество кластеров в растущем кристалле; $\eta(k)$ — скорость роста кристалла (изменение числа кластеров n в кристалле за единицу времени t); $N(k)dk$ — число кристаллов, содержащих количество кластеров от k до $(k + dk)$; индексы: 1 — ацетат натрия; 2 — фосфит натрия; 3 — двухосновной фосфит свинца.

В уравнении изменения концентрации двухосновного фосфита свинца (4.3) первое слагаемое в правой части характеризует изменение концентрации за счет химической реакции, второе — за счет образования кластеров. В уравнении изменения числа кластеров (4.4) первое слагаемое в правой части характеризует «приход» кластеров за счет их образования при создании пересыщения в растворе, второе и третье слагаемые соответствуют «уходу» кластеров за счет возникновения зародышей и роста кристаллов соответственно. Предполагается, что зародыш состоит из двух кластеров. Уравнение (4.5) описывает эволюцию во времени функции распределения кристаллов по числу входящих в них кластеров.

Математическая модель (4.1)—(4.7) была записана нами в виде системы дискретных уравнений. Дискретизация математической модели как способ понимания природы явлений описана в работах [67—69]. Возможное поведение процесса кристаллизации, как осциллятора, рассматривается в работах [70—71], в которых процесс кристаллизации сопровождается генерированием низкочастотного переменного тока $\sim 0,2$ Гц (т. е. период колебаний $\Delta t \sim 5$ с). Дискретизация уравнений (4.1)—(4.7) была проведена на основе разностной схемы, в которой интервал Δt был не математически выбранным шагом разностной схемы, а соответствовал характерному времени формирования грани нанокристалла, времени образования устойчивого кластера, что по оценкам работ [64, 70—71] составляет порядка 6 с ($\Delta t = 6$ с). В качестве линейного размера кластера был принят размер 10 нм.

Методом случайного поиска, с помощью функции рассогласования, включающей экспериментальные и рассчитанные по модели значения массы осадка, концентраций основных реагентов и среднего размера образующихся кристаллов, были найдены кинетические константы модели:

- $k_1 = 1,667 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$; $k_0 = 1,667 \cdot 10^{-16} (\text{м}^3 \cdot \text{с})^{-1}$;
- $\beta_1 = 1,25 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3/\text{с}$; $\beta_2 = 1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3/\text{с}$; $\beta_3 = 2/3$,

обеспечивающие хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Результаты экспериментальных исследований и расчета процесса кристаллизации $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Показатель	Данные, полученные при ν_q , л/ч					
	158,4		4,4		2,64	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
c_1 , кг/м ³	22,735	23,4	0,1308	0,15	0,653	0,56
c_2 , кг/м ³	0,0008	0,0005	0,00012	0,00009	0,0005	0,0001
c_3 , кг/м ³	0,0103	0,00764	0,00778	0,0077	0,00792	0,00779
Масса осадка, г	52	50,9	70,4	71	70,7	71,2
Средний размер кристалла, мк	9	10,5	17	19	16	18

Периодический режим. Для периодического режима уравнение изменения концентрации кристаллизующегося продукта и уравнение изменения числа кластеров, записанные в виде дискретных уравнений системы (4.1)—(4.7):

$$\frac{c_3^{j+1} - c_3^j}{\Delta t} = k_1 \beta c_1^j c_2^j - \rho_3^0 k_0 r_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^s}{c_3^s} \right)^2, \quad (4.8)$$

$$\frac{n^{j+1} - n^j}{\Delta t} = k_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^s}{c_3^s} \right)^2 - \beta_1 (n^j)^2 - \sum_2^M N_k^j \eta_k^j \Delta k \quad (4.9)$$

(где Δt — шаг квантования по времени; j — индекс, соответствующий временному интервалу $[t_j, t_{j+1}] = \Delta t$), линейными преобразованиями приводятся к уравнениям, близким по типу к логистическому уравнению

$$x_{j+1} = \lambda x_j (1 - x_j), \quad (4.10)$$

исследованному М. Фейгенбаумом [72] (см. параграф 3.6). Причем параметр λ логистического уравнения (4.10) является переменным и для нашего случая имеет следующий вид:

- для уравнения изменения концентрации фосфита свинца за счет химической реакции

$$\lambda_c = 1 + 2\Delta t \sqrt{\frac{\rho^0 k_0 r_0 k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j}{(c_3^s)^2}}; \quad (4.11)$$

- для уравнения изменения числа кластеров

$$\lambda_n = 1 + \Delta t \sqrt{\left(\sum_k N^j(k) dk \beta_2 k^{\beta_3} \right)^2 + 4\beta_1 k_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^s}{c_3^s} \right)^2}. \quad (4.12)$$

Уравнения (4.8)—(4.9) представляют собой систему двух взаимосвязанных осцилляторов, которые в зависимости от скорости подачи реагента могут описывать колебания концентрации двухосновного фосфита свинца, числа кластеров и скорости роста кристаллов (как функции, зависящей от числа кластеров в растворе).

Бифуркационным параметром дискретного аналога системы (4.1)—(4.7) является скорость прилива реагента. Бифуркационным значением этого параметра для системы осцилляторов является $v_{q \text{ биф}} = 1,44$ л/ч. качественное поведение кинетических кривых и плотности функции распределения по количеству кластеров для скоростей подачи $v_q < v_{q \text{ биф}}$ представлены на рис. 4.6 и 4.7.

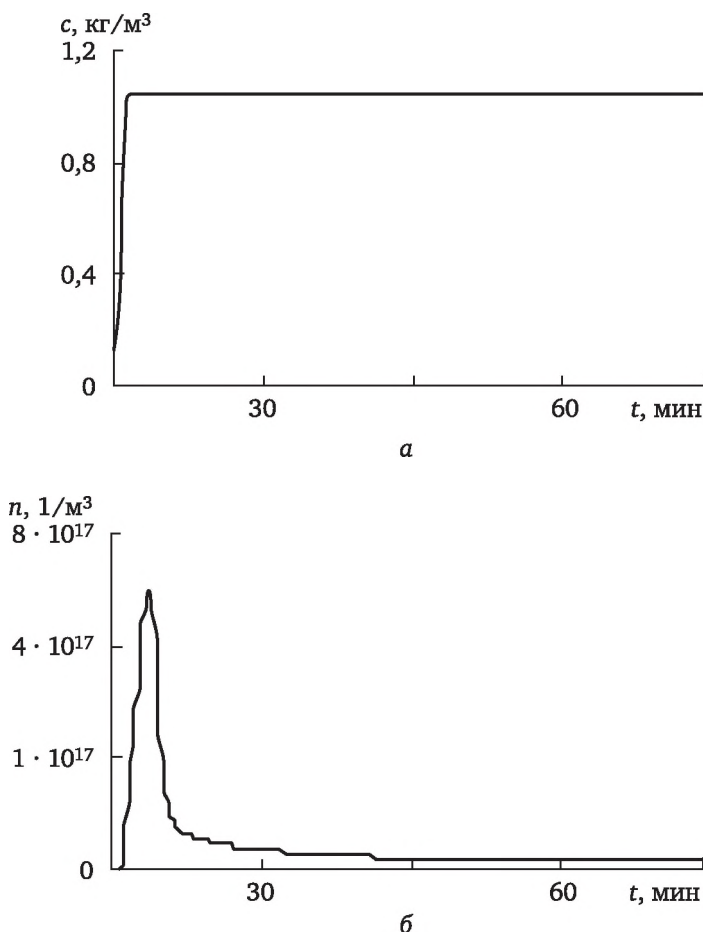


Рис. 4.6. Кинетические кривые процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца для скорости прилива реагента $v_q = 0,018$ л/ч $< v_{q \text{ биф}}$:

а — изменение концентрации двухосновного фосфита свинца;
б — изменение числа кластеров в системе

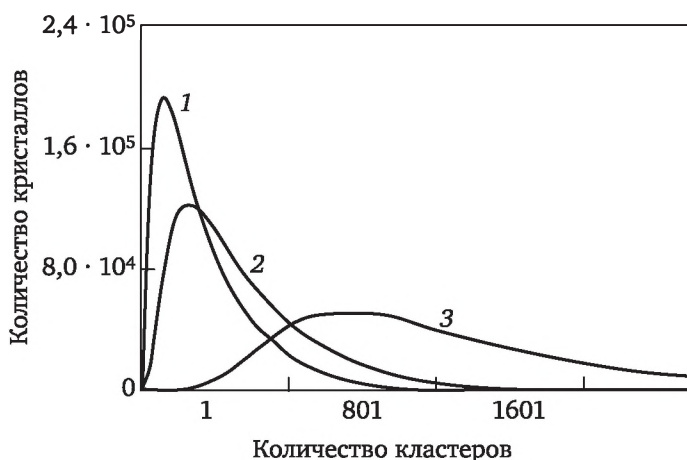


Рис. 4.7. Кривые плотности функции распределения кристаллов по количеству входящих в них кластеров в различные моменты от начала реакции ($v_q = 0,018$ л/ч $< v_{q \text{ биф}}$):

1 — 30 мин; 2 — 45 мин; 3 — 120 мин

Эволюция функции распределения характеризуется смещением максимума в сторону увеличения количества кластеров (размера кристалла). При малых скоростях прилива реагента $v_q < v_{q \text{ биф}}$ образуется малое количество кристаллов с наиболее вероятным размером, содержащим порядка 1000 кластеров. В этом случае параметр λ как для концентрации кристаллизующегося вещества, так и для числа кластеров (λ_c и λ_n) медленно увеличивается за время процесса, не превышая величин $\lambda_c = 2$ и $\lambda_n = 2$, что соответствует выходу кривых на стационарное состояние, характерное для насыщенного раствора.

При скоростях подачи реагента $v_q > v_{q \text{ биф}}$ наблюдается возникновение колебаний и концентрации кристаллизующегося вещества, и числа кластеров в растворе. Причинами возникновения осцилляций концентрации являются как увеличение пересыщения за счет увеличения скорости реакции, так и конкурентная борьба между источником пересыщения в ходе химической реакции и стоком пересыщения за счет образования кластеров. Как следует из соотношения (4.11), параметр логистического уравнения (4.8) λ_c состоит как из элементов скорости химической реакции, так и из элементов скорости образования кластеров. Причинами возникновения осцилляций числа кластеров в растворе являются как увеличение движущей силы образования кластеров (за счет увеличения скорости реакции), так и борьба между источником образования кластеров и уходом кластеров в зародыши и рост кристаллов. Из соотношения (4.12) следует, что параметр логистического уравнения (4.9) λ_n состоит из элементов, отражающих уход кластеров в образование

зародышей и рост кристаллов, а также из элементов, характеризующих образование кластеров в ходе химической реакции.

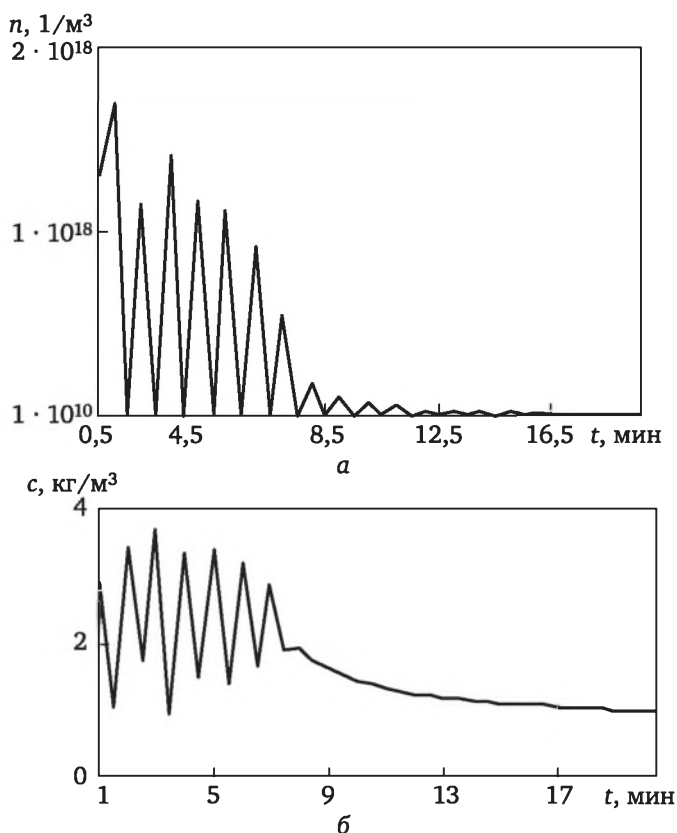


Рис. 4.8. Кинетические кривые процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца для скорости прилива реагента $v_q = 1,98 \text{ л/ч} > v_{q \text{ биф}}$:

а — изменение числа кластеров в системе; **б** — изменение концентрации двухосновного фосфита свинца

Качественное поведение кинетических кривых для скоростей прилива $v_q > v_{q \text{ биф}}$ показано на рис. 4.8, а. Число кластеров плавно увеличивается в течение первых пяти минут, что соответствует значению $\lambda_n = 3,24$, затем наблюдаются колебания числа кластеров, параметр λ_n при этом изменяется от 3,24 до 4. При увеличении $\lambda_n > 4$ квадратичное отображение трансформируется в отображение с «вынужденным управлением». Как только потребность растущего кристалла в кластерах превышает их резервы, накопленные в ходе реакции (т. е. когда $\lambda_n > 4$), число кластеров принимает значение, равное числу кластеров в насыщенном растворе, до тех пор, пока не накопится вновь некоторая критическая масса кластеров

за счет химической реакции. Кривая зависимости числа кластеров от времени для разных скоростей прилива реагента проходит через максимум на первой стадии кристаллизации, что свидетельствует о более высоком содержании кластеров в начальном периоде кристаллизации, пока не появилось достаточное число зародышей и кристаллов двухосновного фосфита свинца.

Как следует из рис. 4.8, б, в течение первой минуты наблюдается резкое увеличение концентрации кристаллизующегося вещества, что соответствует увеличению значения параметра уравнения (4.8) λ_c до 3,24; при значениях $3,24 < \lambda_c < 3,6$ наблюдаются колебания концентрации двухосновного фосфита свинца, затем при уменьшении λ_c от 3,6 до 1,5 наблюдается упорядочивание и выход на стационарный режим, при этом концентрация асимптотически приближается к концентрации насыщенного раствора.

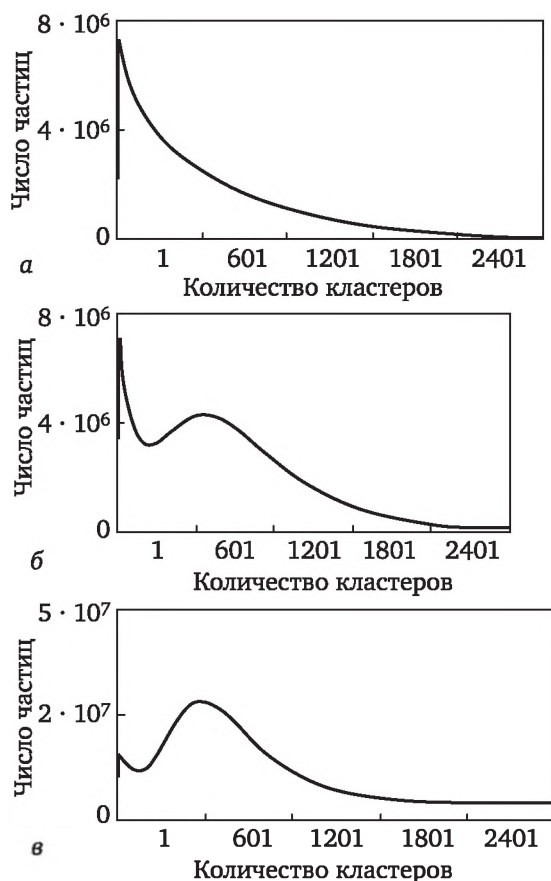


Рис. 4.9. Кривые плотности функции распределения кристаллов по количеству входящих в них кластеров при различных скоростях прилива $v_q > v_{q\text{ биф}}$:

а — 1,5 л/ч; **б** — 1,98 л/ч; **в** — 3,24 л/ч

Для скоростей прилива реагента $v_q > v_{q \text{ биф}}$ функция распределения с течением времени может быть двух видов:

- *бимодальная* (рис. 4.9), так как за счет увеличения скорости прилива реагента наблюдается значительное образование мельчайших кристаллов наряду с кристаллами с уже развитой кристаллической поверхностью;
- *или одномодальная*, с наиболее вероятным размером кристаллов, содержащим около 50 кластеров.

Непрерывный режим. Рассмотрим процесс кристаллизации двухосновного фосфита свинца в непрерывном режиме. Параметры логистических уравнений по сравнению с периодическим режимом претерпевают существенные изменения: в подкоренные выражения в соотношениях (4.11)—(4.12) для λ_c и λ_n добавляются члены, характеризующие скорость протока реагентов:

$$\lambda_c = 1 + \Delta t \sqrt{\left(\frac{v_q}{V}\right)^2 + \frac{4\rho_3^0 k_0 r_0}{c_3^S} \left(\frac{k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j}{c_3^S} - \frac{v_q}{V}\right)}; \quad (4.13)$$

$$\lambda_n = 1 + \Delta t \sqrt{\left(\frac{v_q}{V} + \sum_k N_k^j dk \beta_2 k^{\beta_3}\right)^2 + 4\beta_1 k_0 \left(\frac{c_3^j - c_3^S}{c_3^S}\right)^2}. \quad (4.14)$$

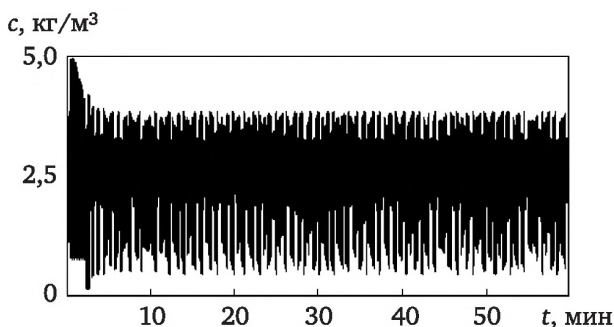


Рис. 4.10. Хаотическое изменение концентрации двухосновного фосфита свинца во времени при скорости протока реагентов $v_q = 13,99$ л/ч

Исследовалось поведение концентрации двухосновного фосфита свинца и числа кластеров в зависимости от изменения скорости протока реагентов (от 0,018 до 36,0 л/ч). С увеличением скорости протока наблюдались следующие качественные изменения поведения концентрации двухосновного фосфита свинца: переход от стационарного состояния через бифуркации удвоения периода к хаотическому (см. рис. 4.10), далее переход через окна перемежаемости вновь к хаотическому поведению и, наконец, при скорости прилива выше 18 л/ч переход к вынужденному управляемому поведению си-

стемы с периодом $2\Delta t$. Зависимость величины периода колебаний концентрации двухосновного фосфита свинца от скорости протока реагентов представлена в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Изменение периода колебаний концентрации двухосновного фосфита свинца в зависимости от скорости протока реагента

Скорость прилива v_q , л/ч	Период колебаний $n\Delta t$, 2, 3, 4...
6,7	2
7,2	4
12,6	8
12,672	16
12,744	32
12,96	64
13,14—13,932	Хаотическое поведение
13,956—14,047	6
14,05—14,083	12
14,09—14,58	Хаотическое поведение
14,76	90
14,94	14
18	6
> 18	2

При скоростях прилива $0,018 < v_q < 6,66$ л/ч количество кластеров в системе колеблется с собственным индукционным периодом, за время которого накапливается некая критическая масса кластеров, способных к дальнейшему встраиванию в кристаллы, причем с увеличением скорости протока индукционный период уменьшается со 100 до 12 мин. При $v_q > 6,66$ л/ч (см. рис. 4.11) концентрация двухосновного фосфита свинца начинает колебаться с периодом $2 \cdot \Delta t$, и влияние колебаний концентрации оказывается достаточным для того, чтобы и число кластеров стало колебаться с таким же периодом. При дальнейшем увеличении скорости протока раствора фосфита натрия число кластеров выступает в роли ведомого осциллятора, колеблясь уже не с собственным периодом, а повторяя период колебаний концентрации двухосновного фосфита свинца.

Далее, используя полученную математическую модель как модельную систему, для периодического режима варьировали значения констант реакции и скорости образования кластеров с целью более полного установления причин появления осцилляций в системах, кристаллизующихся путем химической реакции. При умень-

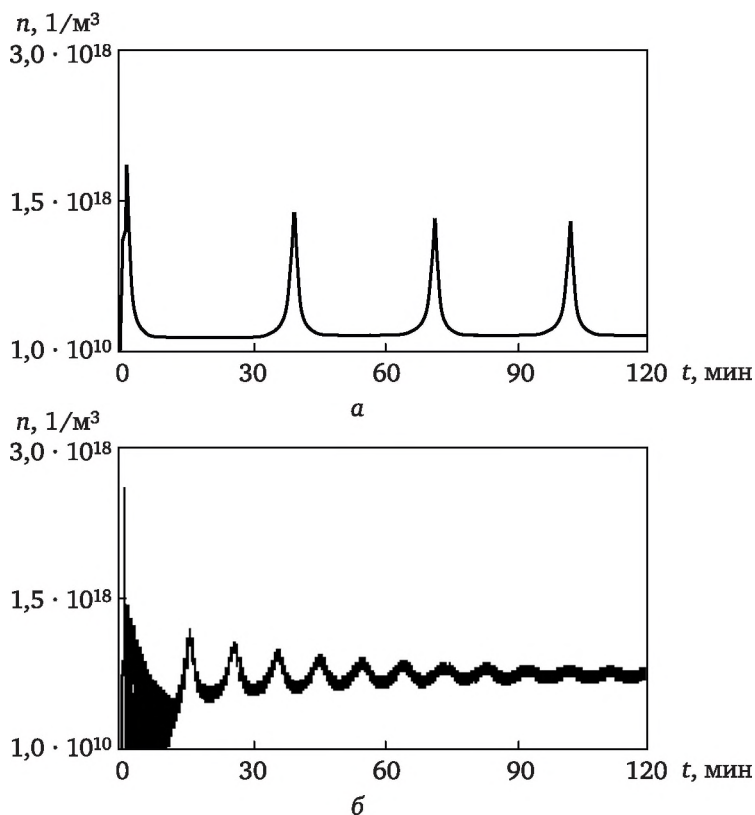


Рис. 4.11. Кривые изменения числа кластеров для различных скоростей прилива реагента:

а — 0,18 л/ч; *б* — 6,66 л/ч

шении константы реакции увеличивается содержание реагентов, участвующих в реакции, уменьшается пересыщение образующегося компонента; в начале синтеза пересыщение увеличивается за счет протекающей реакции, а затем, проходя через максимум, плавно уменьшается за счет образования кластеров; аналогично, с некоторым сдвигом во времени, ведет себя и кривая изменения числа кластеров в системе, стремясь в конце процесса к состоянию насыщения. Увеличение константы реакции в исследуемой системе приводит к увеличению пересыщения образующегося компонента, возникновению колебаний концентрации и числа кластеров этого компонента; причиной возникновения колебаний в системе является наличие достаточно большого пересыщения для образующегося компонента.

Уменьшение константы образования кластеров не отражается на виде кривых концентраций реагентов, вступающих в реакцию; оно приводит к плавному поведению кривых (концентрации обра-

зующегося компонента и числа кластеров), проходящих через максимум, и к увеличению средней величины пересыщения в растворе. Увеличение константы образования кластеров способствует снижению средней величины пересыщения в растворе, появлению колебаний концентрации образующегося компонента при конкурентной борьбе между источником возникновения пересыщения за счет химической реакции и стоком за счет образования кластеров; оно приводит к возникновению колебаний количества кластеров в растворе за счет увеличения величины источника образования кластеров, а также за счет конкурентной борьбы между образованием кластеров и их расходом на образование и рост кристаллов.

Таким образом, наличие кластерной теории растворов позволило построить математическую модель кристаллизации труднорастворимого вещества с учетом образования кластеров, возникновения и роста зародышей кристаллов за счет присоединения кластеров, прогнозирующую хаотические режимы при кристаллизации.

Дискретная форма записи математической модели процесса кристаллизации в виде логистических уравнений с переменными параметрами выявила еще ряд причин осцилляций при кристаллизации (помимо наличия высокой степени пересыщения). Причиной возникновения осцилляций концентрации (при большом пересыщении) является конкурентная борьба между источником пересыщения за счет химической реакции и стоком пересыщения за счет образования кластеров. Причиной возникновения осцилляций числа кластеров в растворе (и, следовательно, осцилляций скорости роста кристаллов) служит борьба между источником образования кластеров и стоком кластеров в образование зародышей и рост кристаллов.

Расчеты показали, что при кристаллизации малорастворимых веществ путем химической реакции в зависимости от скорости прилива реагентов могут наблюдаться как периодические, так и хаотические колебания концентрации раствора и числа кластеров в растворе.

4.2.2. Переход к хаосу в модели Ресслера

Модель хаотического поведения была предложена О. Ресслером [73—75]. В ней имеются три переменные и лишь одна квадратичная нелинейность:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= -(y + z); \\ \frac{dy}{dt} &= x + ay; \\ \frac{dz}{dt} &= bx - cz + xz,\end{aligned}\tag{4.15}$$

где a, b, c — положительные постоянные.

Уравнения (4.15) описывают динамику абстрактной химической реакции [74, 75]. Эти уравнения имеют две неподвижные точки, одна из которых соответствует тривиальному решению:

$$\bar{x} = 0, \quad \bar{y} = 0, \quad \bar{z} = 0, \quad (4.16)$$

а другая — точке:

$$\bar{x} = c - ab; \quad \bar{y} = b - c/a; \quad \bar{z} = c/a - b. \quad (4.17)$$

Здесь обсудим лишь явления, происходящие вблизи первой точки, которую обозначим P_0 . Линейный анализ устойчивости (см. главу 3) показывает, что в широком диапазоне значений параметров a, b, c точка P_0 неустойчива. В ее окрестности поведение системы имеет следующие особенности: траектории отталкиваются от P_0 вдоль двумерной поверхности в фазовом пространстве, в которой неподвижная точка выглядит как неустойчивый фокус, и притягиваются вдоль одномерной кривой (такой тип неподвижной точки соответствует седлу-фокусу в трехмерном фазовом пространстве). Данная конфигурация приводит к неустойчивости — основной особенности хаотического движения. Одновременно не исключается и возврат неустойчивых траекторий в окрестность точки P_0 , что в результате и обуславливает формирование аттрактора.

На рис. 4.12 показаны странные аттракторы, достигаемые при двух различных значениях параметра a . На рис. 4.12 отражены обе указанные выше особенности. Однако на рис. 4.12, а все траектории возвращаются к P_0 с одной стороны плоскости xz , в то время как на рис. 4.12, б некоторые траектории возвращаются и с другой стороны. Эти два вида движения обычно называются *спиральным* и *винтовым типами хаоса* соответственно.

Другая значительная особенность, четко прослеживаемая на обоих фрагментах рис. 4.12, — образование «складки» на поверхности, вдоль которой происходит неустойчивое движение. Построим сечение Пуанкаре, полученное трансверсальным сечением фазового потока плоскостью $y = 0, x < 0, z < 1$. Такое сечение приведено на рис. 4.13, а, из которого следует, что расхождение траекторий в неустойчивом направлении — x и дальнейшее их складывание приводит к отображению типа «подкова» на сечении Пуанкаре. Это отображение дает качественное объяснение непериодического характера траекторий, которые все-таки имеют устойчивую область притяжения, что является свидетельством принадлежности фазовых траекторий странному аттрактору.

На рис. 4.13, б приводится другое представление этого явления. Здесь изображена зависимость положения $(n + 1)$ -й точки пересечения определенной выше поверхности Пуанкаре с потоком от положения n -й точки пересечения. Численное построение этой

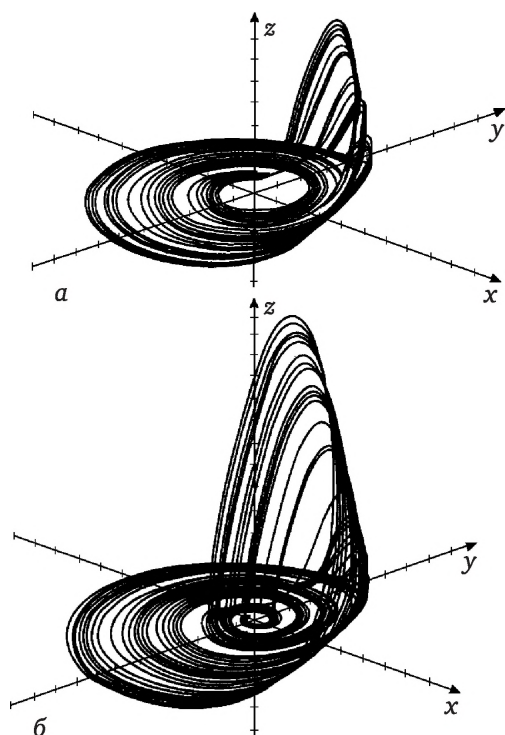


Рис. 4.12. Странные аттракторы, полученные численным интегрированием модели Ресслера:

a — спиральный хаос при $a = 0,32$, $b = 0,3$, $c = 4,5$;
б — винтовой хаос при $a = 0,38$, $b = 0,3$, $c = 4,5$

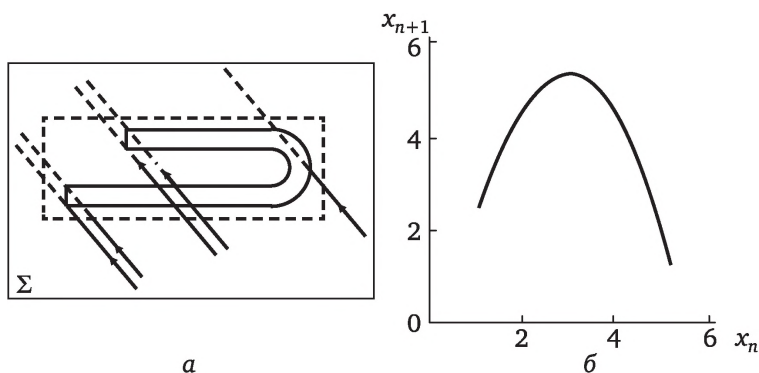


Рис. 4.13. Отображения на поверхности Пуанкаре:

a — отображение типа «подкова», возникшее на секущей поверхности Пуанкаре динамической системы; *б* — одномерное отображение, полученное путем построения зависимости значения x , полученного при $(n + 1)$ -м пересечении траектории с поверхностью Пуанкаре Σ , от такого же значения при n -м пересечении

зависимости приводит к плавной квадратичной кривой. Причем положения последовательных точек пересечения на этой кривой не соответствуют последовательным точкам этой кривой, а распределены как бы случайно. Это отображение подчиняется дискретному уравнению типа логистического:

$$x_{n+1} = 1 - \lambda x_n^2, \quad (4.18)$$

где параметр λ связан непосредственно с параметрами a , b , c системы (4.15).

При изменении параметра λ , согласно теории универсальности Фейгенбаума (см. главу 3), происходит явление бифуркации типа удвоения периода. Описанная ситуация иллюстрируется табл. 4.4.

Таблица 4.4

Каскад периодического удвоения в преобразовании $x_{n+1} = 1 - \lambda x_n^2$

Цикл	Точка бифуркации	$\lambda_n - \lambda_{n-1}$	$\delta = \frac{\lambda_n - \lambda_{n-1}}{\lambda_{n+1} - \lambda_n}$
2^0	0,7500000	—	—
2^1	1,2500000	0,5000000	4,233
2^2	1,3680989	0,1180989	4,552
2^3	1,3940462	0,0259472	4,646
2^4	1,3996312	0,0055851	4,664
2^5	1,4008287	0,0011975	4,668
*	*	*	*
2^∞	1,4011552	—	4,669

Таким образом, при значении параметра $\lambda = 1,4011552$ в системе (4.15) возникает хаотический странный аттрактор. Мы описали сценарий перехода к хаосу на отображении Пуанкаре системы (4.15).

Как будут себя вести при этом фазовые траектории системы? При значении параметра $\lambda = 1,25$ из неустойчивой точки фокуса посредством бифуркации Андронова — Хопфа (см. главу 3) рождается предельный цикл с периодом τ_1 (рис. 4.14, а). При увеличении параметра λ этот цикл остается устойчивым, пока не будет достигнуто следующее бифуркационное значение параметра $\lambda = 1,3680989$. В этот момент цикл с периодом τ_1 превращается в сложный «восьмеркой» устойчивый предельный цикл вдвое большего периода (рис. 4.14, б). Он замыкается после двух оборотов теряющего устойчивость цикла, а в спектре движения появляются кратные гармоники. С дальнейшим увеличением параметра λ в системе (4.15) будут происходить последовательные бифуркации удвоения периода, представленные на рис. 4.14, в—д, приводящие к возникновению устойчивого периодического движения соответственно

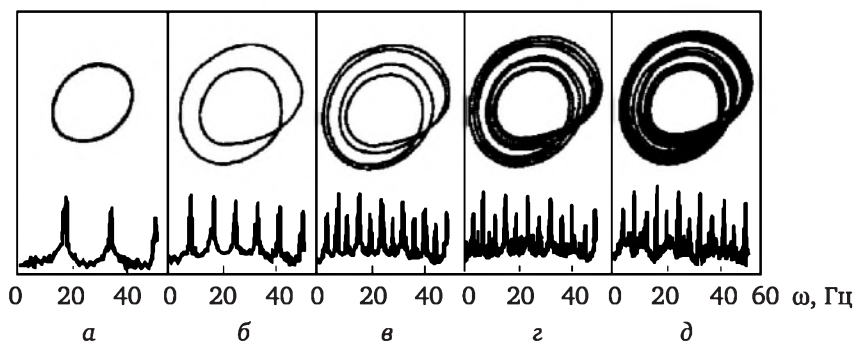


Рис. 4.14. Переход к странному аттрактору через последовательность бифуркаций удвоения периода предельного цикла в системе Ресслера (4.15):

- а — возникновение предельного цикла с периодом τ_1 при $\lambda = 1,25$;
 б — возникновение предельного цикла с периодом $2\tau_1$ при $\lambda = 1,3680989$;
 в — возникновение устойчивого периодического движения с периодом $2^m\tau_1$, где $m = 2, 3, 4, \dots$; г — формирование странного аттрактора при $\lambda = 1,4011552$

с периодом $2^m\tau_1$, где $m = 2, 3, 4, \dots$ При $\lambda = 1,4011552$ формируется странный аттрактор, как показано на рис. 4.14, д. Динамика системы в этом случае характеризуется сплошным спектром и разбеганием близких фазовых кривых. Как можно убедиться (см. табл. 4.3), описанному сценарию присуща универсальность:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\lambda_n - \lambda_{n-1}}{\lambda_{n+1} - \lambda_n} \right) = \delta = 4,6692\dots,$$

где δ — константа Фейгенбаума, не зависящая от конкретного вида динамической системы.

4.3. Странные аттракторы

В диссипативных системах при стремлении системы к аттрактору происходит сжатие фазового объема в точку, если аттрактор — узел или фокус, в замкнутую траекторию, если аттрактор — предельный цикл, и в тор, если аттрактор — двумерный тор. При этом предельный цикл соответствует устойчивому периодическому движению, тор — устойчивому квазипериодическому движению. Однако в трехмерном пространстве состояний существуют еще и аттракторы непериодические (один из них был рассмотрен нами в предыдущем параграфе). Это так называемые *странные аттракторы* — аттракторы, отличные от стационарной точки, предельного цикла и двумерного тора. В случае странного аттрактора также происходит сжатие фазового объема.

Сжатие фазового объема диссипативной динамической системы приводит к тому, что фазовые кривые с течением времени стягиваются к предельному множеству — странному аттрактору и, попав в область, занятую им, остаются там навсегда. На самом же аттракторе движение является неустойчивым: любые две траектории системы расходятся экспоненциально быстро, оставаясь на странном аттракторе. Иначе говоря, поведение системы со странном аттрактором характеризуется сочетанием глобального сжатия фазового объема с локальной неустойчивостью фазовых траекторий. Фазовые траектории странного аттрактора очень чувствительны к начальным данным.

В этом параграфе рассмотрим образование странного аттрактора на примере двух систем.

4.3.1. Странный аттрактор системы Лоренца

Сочетание сильной зависимости от начальных данных с их приближенным значением обуславливает невозможность точных долгосрочных прогнозов относительно эволюции системы, состоящей из трех нелинейно связанных переменных. С практической точки зрения одной из наиболее чувствительных систем следует считать атмосферу. Э. Лоренц в 1963 г. высказал предположение о том, что динамика атмосферы весьма чувствительно зависит от начальных условий. Из этой гипотезы вытекают самые серьезные следствия для предсказания погоды, даже если бы нам удалось усовершенствовать метеорологические модели и сбор данных.

Лоренц обнаружил, что, сократив число членов в уравнении Навье — Стокса, можно получить нелинейную систему уравнений всего лишь с тремя переменными, сохраняющую много характерных особенностей исходной системы. Рассмотрим эту модель более подробно, так как она оказалась представительным примером трехмерных систем, обладающих странными аттракторами.

Рассмотрим систему

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \sigma y - \sigma x, \\ \frac{dy}{dt} &= rx - y - xz, \\ \frac{dz}{dt} &= xy - bz,\end{aligned}\tag{4.19}$$

где σ , r и b — управляющие параметры; физический смысл переменных x , y , z в данном случае не имеет значения.

Опишем теперь изменение режимов движения в системе (4.19) в зависимости от значений ее параметров σ , r и b .

1. Положения равновесия — стационарные точки системы Лоренца — находим из уравнений

$$\sigma y - \sigma x = 0, \quad rx - y - xz = 0, \quad xy - bz = 0. \quad (4.20)$$

Начало координат, т. е. точка $O(x = y = z = 0)$, является стационарной точкой при любых σ , r и b . Характеристическое уравнение для нее имеет вид

$$[\lambda^2 + (\sigma + 1)\lambda + \sigma(1 - r)](\lambda + b) = 0. \quad (4.21)$$

Следовательно, точка O устойчива и является устойчивым узлом, если $r < 1$.

2. Когда $r > 1$, точка O теряет устойчивость, превращается в седло-узел, и в системе возникают еще две стационарные точки:

$$O_1(x, y, z) = O_1\{[b(r-1)]^{1/2}, [b(r-1)]^{1/2}, (r-1)\};$$

$$O_2(x, y, z) = O_2\{-[b(r-1)]^{1/2}, -[b(r-1)]^{1/2}, (r-1)\}.$$

При всех $r > 1$ система (4.19) имеет только эти три стационарные точки: O , O_1 и O_2 . Тип точек O_1 и O_2 определяется из характеристического уравнения

$$\lambda^3 + (\sigma + b + 1)\lambda^2 + (\sigma + r)b\lambda + 2\sigma b(r - 1) = 0. \quad (4.22)$$

Отсюда находим, что точки O_1 и O_2 устойчивы, если $\sigma > b + 1$ и

$$1 < r < r^*; \quad r^* = \frac{\sigma(\sigma + b + 3)}{(\sigma - b - 1)}. \quad (4.23)$$

При $r > r^*$ точки O_1 и O_2 становятся неустойчивыми. В этом случае характеристическое уравнение (4.22) имеет один действительный отрицательный корень и два комплексно-сопряженных с положительной действительной частью, т. е. точки O_1 и O_2 будут стационарными точками типа «седло-фокус».

Для дальнейшего изучения поведения траекторий требуется численное интегрирование уравнений (4.19), поскольку локальный анализ окрестностей неустойчивых стационарных точек O , O_1 и O_2 не дает сведений о характере движения в системе Лоренца. Численное исследование системы Лоренца проводилось многими авторами. Рассмотрим эволюцию режимов движения в уравнениях (4.19) при $\sigma = 10$, $b = 8/3$ и $10 \leq r \leq 28$.

1. При $10 \leq r < r_1$ ($r_1 \approx 13,926$) система имеет три состояния равновесия: O , O_1 и O_2 . Точка O неустойчива и представляет собой точку типа «седло-узел», имеющую двумерную устойчивую область и две выходящие кривые (сепаратрисы) Γ_1 и Γ_2 . Две другие стационарные точки: O_1 и O_2 — являются устойчивыми.

2. При $r = r_1 \approx 13,926$ каждая из кривых Γ_1 и Γ_2 превращается в замкнутую петлю; при этом точки O_1 и O_2 остаются устойчивыми (рис. 4.15).

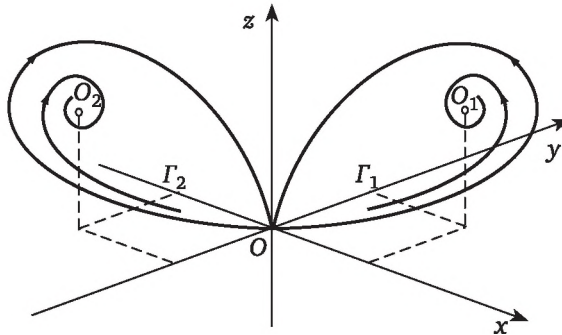


Рис. 4.15. Фазовый портрет системы Лоренца при $\sigma = 10$, $b = 8/3$, $r = 13,926$

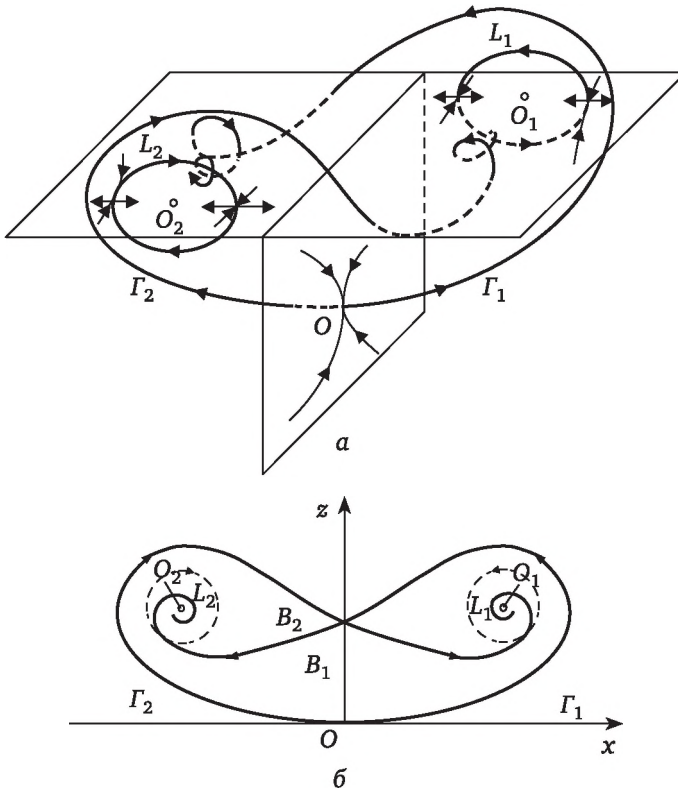


Рис. 4.16. Основные элементы фазового портрета системы Лоренца при $\sigma = 10$, $b = 8/3$ и $13,926 < r < 24,06$:

α — общий вид фазового портрета; β — проекция общего вида фазового портрета на координатную плоскость (x, z)

3. При $r_1 < r < r_2$ ($r_2 \approx 24,06$) точки O_1 и O_2 по-прежнему являются устойчивыми, а от каждой из замкнутых петель Γ_1 и Γ_2 рождается по седловой периодической траектории L_1 и L_2 (рис. 4.16). Сепаратрисы Γ_1 и Γ_2 стремятся теперь соответственно к точкам O_2 и O_1 . Кроме того, появляются кривые, идущие от седлового предельного цикла L_1 к L_2 и от L_2 к L_1 . Эти кривые образуют множество B_1 , но это множество не является притягивающим и, следовательно, аттрактором. седловые периодические траектории L_1 и L_2 являются границами областей притяжения стационарных точек O_1 и O_2 . Фазовая кривая, начавшаяся вне этих областей, может совершать колебания из окрестности L_1 в окрестность L_2 и обратно, пока не попадет в область притяжения одного из аттракторов — O_1 или O_2 , причем по мере приближения параметра r к значению r_2 число колебаний существенно возрастает. Такое поведение системы называют *метастабильным хаосом*. Общий вид основных элементов фазового портрета системы Лоренца для этого случая показан на рис. 4.16, а, а его проекция на координатную плоскость (x, z) — на рис. 4.16, б.

4. При $r = r_2 \approx 24,06$ стационарные точки O_1 и O_2 , согласно (4.23), еще являются устойчивыми, но сепаратрисы Γ_1 и Γ_2 уже не стремятся к ним, а наматываются на седловые траектории L_2 и L_1 соответственно (рис. 4.17). Теперь на месте множества B_1 возникает множество B_2 , которое при $r > r_2$ становится устойчивым и притягивающим.

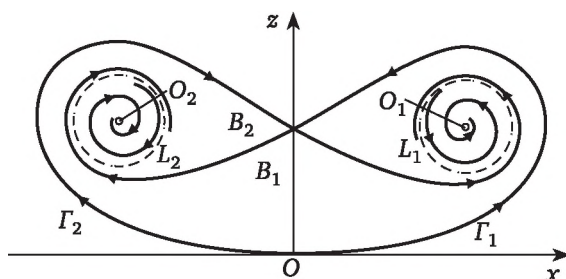


Рис. 4.17. Проекция фазового портрета системы Лоренца на координатную плоскость (x, z) при $\sigma = 10$, $b = 8/3$, $r = 24,06$

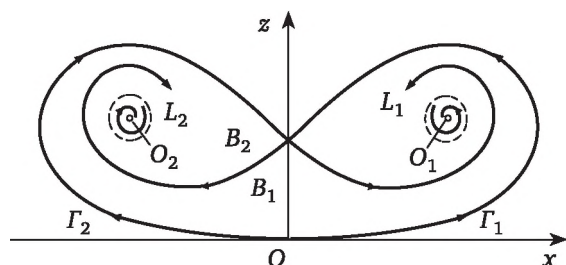


Рис. 4.18. Проекция фазового портрета системы Лоренца на координатную плоскость (x, z) при $\sigma = 10$, $b = 8/3$ и $24,06 < r < 24,74$

5. При $r_2 < r < r_3$ ($r_3 \approx 24,74$) точки O_1 и O_2 по-прежнему устойчивы (рис. 4.18). Однако кроме них в фазовом пространстве системы имеется предельное множество B_2 , называемое *аттрактором Лоренца*. Множество B_2 представляет собой совокупность кривых, идущих от L_1 к L_2 и обратно; наряду с ними B_2 содержит седловую точку O и ее сепаратрисы Γ_1 и Γ_2 .

Таким образом, при $r \in (r_2, r_3)$ в системе Лоренца имеются два типа аттракторов: стационарные точки O_1 и O_2 и аттрактор Лоренца B_2 . Область притяжения B_2 ограничена устойчивым многообразием седловых предельных циклов L_1 и L_2 (рис. 4.18). Фазовые траектории системы в зависимости от начальных условий с течением времени стремятся либо к точке O_1 , либо к точке O_2 , либо совершают колебания, случайным образом переходя от вращения вокруг точки O_1 к вращению вокруг точки O_2 и обратно. Следовательно, в зависимости от начальных условий в системе (4.19) могут реализоваться существенно различные режимы движения: стационарный или хаотический.

6. При $r \rightarrow r_3$ ($r_3 \approx 24,74$) седловые предельные циклы L_1 и L_2 стягиваются соответственно к стационарным точкам O_1 и O_2 и при $r = r_3$ исчезают, сливаясь с ними; согласно (4.23), стационарные точки O_1 и O_2 становятся при этом неустойчивыми.

7. При $r_3 < r \leq r_4 = 28$ все стационарные точки (O , O_1 и O_2) являются неустойчивыми. Единственным устойчивым предельным множеством — аттрактором — будет B_2 , т. е. аттрактор Лоренца (рис. 4.19).

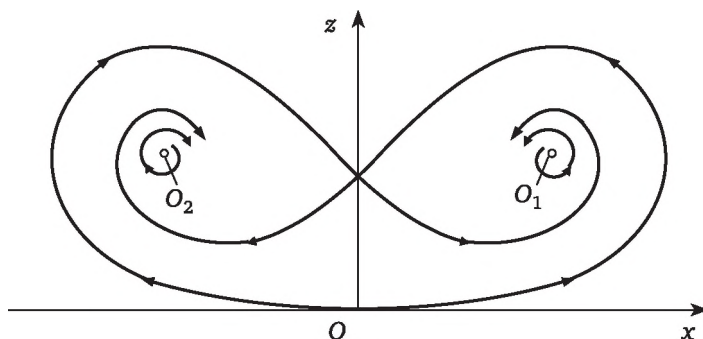


Рис. 4.19. Проекция фазового портрета системы Лоренца на координатную плоскость (x, z) при $\sigma = 10$, $b = 8/3$ и $24,74 < r \leq 28$

Результат интегрирования системы Лоренца (4.19) показан на рис. 4.20. Хаотическая траектория аттрактора вычислялась при $\sigma = 10$, $b = 8/3$, $r = 28$ и начальных условиях $x(0) = y(0) = z(0) = 0$. Следовательно, в динамической системе при любых начальных условиях реализуется хаотический режим движения.

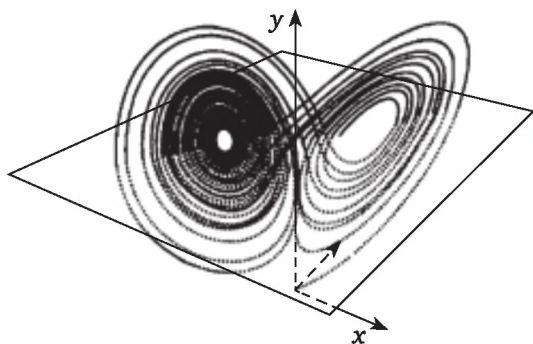


Рис. 4.20. Аттрактор Лоренца при $\sigma = 10$, $b = 8/3$, $r = 28$.
Плоскость (x, y) соответствует $z = 27$

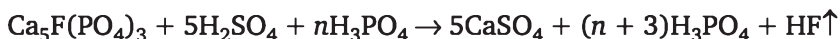
Таким образом, из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что диссипативные динамические системы (например, система Лоренца), размерность фазового пространства которых больше или равна трем, могут иметь наряду с регулярными и очень сложные, хаотические режимы движения. Математическим представлением такого хаотического поведения диссипативных систем является притягивающее множество сложной структуры — странный аттрактор.

4.3.2. Колебания в режиме странного аттрактора в реакторе с рециклом в процессе получения фосфорной кислоты мокрым способом

Технологические схемы получения экстракционной фосфорной кислоты из природных апатитов. Самоорганизация в химико-технологических системах имеет различные формы проявления. Одну из таких форм рассмотрим на примере двух технологических схем получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из природных апатитов:

- **схема 1** предполагает применение емкостного экстрактора с перемешиванием и трехсекционного кристаллизатора без рецикла пульпы, с поступлением апатита, оборотной фосфорной кислоты в экстрактор и серной кислоты в экстрактор и первую секцию кристаллизатора;
- **схема 2** предполагает применение десятисекционного экстрактора с рециклом пульпы из десятой секции в первую, с поступлением апатита, оборотной фосфорной и серной кислот в первую секцию экстрактора.

Уравнение реакции разложения апатита имеет следующий вид:



При разложении апатита наряду с извлечением вещества наблюдается процесс кристаллизации дигидрата сульфата кальция как

в объеме экстрактора, так и на поверхности частиц апатита. Математическая модель рассматриваемого процесса приведена в работе [76].

Уравнение баланса числа частиц апатита в i -й секции с учетом роста кристаллизационных сульфатных пленок на поверхности частиц апатита и перетока частиц по секциям имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^i}{\partial t} - \frac{\partial f^i}{\partial l} \eta + \frac{\partial f^i}{\partial h} \psi = u_1 \frac{v_i}{V_i} f^5 + u_2 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} f^{i-1} - \\ - u_5 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} f^i - u_3 \frac{v_\phi}{V_i} f^i - u_3 \frac{v_\pi}{V_i} f^i + u_6 \frac{v_a^0}{V_i} f^0, \end{aligned} \quad (4.24)$$

где $f(l, h) \cdot dl \cdot dh$ — число частиц апатита в единице объема i -й секции размерами от l до $l + dl$ и толщиной сульфатной пленки на них от h до $h + dh$; η — скорость разложения частицы апатита размером l и толщиной пленки h ;

$$\eta = k \left(\frac{D}{vl^2} \right)^{1/6} \frac{c_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{\rho_a(c_{\text{H}_2\text{SO}_4})} e^{-k_1 h},$$

где k, k_1 — константы; D, v — коэффициенты диффузии и вязкости; c — концентрация; $\rho_a(c_{\text{H}_2\text{SO}_4})$ — плотность сульфатной пленки; ψ — скорость роста сульфатной пленки;

$$\psi = R(a + bl)^q (c_{\text{CaSO}_4} - c_{s\text{CaSO}_4}),$$

где R, a, b — кинетические константы; индекс s означает состояние равновесия; v_π, v_ϕ — объемные расходы пульпы на рецикл и фильтр соответственно; $\sum v_{1i}$ — объемный расход пульпы, перетекающей из секции в секцию; v_a^0 — объемный расход поступающего апатита; V_i — объем i -й секции.

Для определения средних размеров сторон кристаллов дигидрата сульфата кальция использовали нулевой и первый моменты функции распределения:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^i}{dt} = J^i + u_1 \frac{v_\pi}{V_i} \mu_0^5 + u_2 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} \mu_0^{i-1} - u_5 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} \mu_0^i - u_3 \frac{v_\phi}{V_i} \mu_0^i + u_3 \frac{v_\pi}{V_i} \mu_0^i; \\ \frac{d\mu_{1j}^i}{dt} = \lambda_j \mu_0^i + u_1 \frac{v_\pi}{V_i} \mu_{1j}^5 + u_2 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} \mu_{1j}^{i-1} - \\ - u_5 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} \mu_{1j}^i - u_3 \frac{v_\phi}{V_i} \mu_{1j}^i + u_3 \frac{v_\pi}{V_i} \mu_{1j}^i, \end{aligned} \quad (4.25)$$

где μ_0, μ_{1j} — нулевой и первый моменты функции распределения кристаллов по размерам относительно j -й стороны кристалла сульфата кальция; J — скорость зародышеобразования;

$$J = k_3 \left(\frac{c_{\text{CaSO}_4} - c_s \text{CaSO}_4}{c_s \text{CaSO}_4} \right)^m;$$

где λ_1 и λ_2 — скорости роста сторон кристаллов дигидрата сульфата кальция;

$$\lambda_1 = k_4 \left(\frac{c_{\text{CaSO}_4} - c_s \text{CaSO}_4}{c_s \text{CaSO}_4} \right)^{n_1};$$

$$\lambda_2 = k_5 \left(\frac{c_{\text{CaSO}_4} - c_s \text{CaSO}_4}{c_s \text{CaSO}_4} \right)^{n_2}.$$

В ходе процесса извлечения веществ CaO и P_2O_5 из апатита и кристаллизации дигидрата сульфата кальция изменяются концентрации серной, фосфорной кислот и дигидрата сульфата кальция. Для краткости изложения приведем только уравнение изменения концентрации серной кислоты:

$$\begin{aligned} \rho_1 \frac{dc_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{dt} = & \rho_{\text{CaSO}_4}^0 p (\lambda_1^i \mu_{12}^i + \lambda_2^i \mu_{11}^i) \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{CaSO}_4}} - \\ & - u_1 \frac{v_{\text{п}}}{V_i} \rho_1^5 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + u_2 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} \rho_1^{i-1} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{i-1} - u_5 \frac{\sum v_{1i}}{V_i} \rho_1^i c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^i - \\ & - u_3 \frac{v_{\text{ф}}}{V_5} \rho_1^i c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^i + u_4 \frac{v_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0}{V_i} \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 + \\ & + u_5 \frac{v_{\text{qH}_2\text{SO}_4}^0}{V_i} \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0, \end{aligned} \quad (4.26)$$

где p — параметр, характеризующий высоту кристалла; u_i — коэффициенты, принимающие значения 0 или 1 в зависимости от секции и технологической схемы.

При расчете первой и второй технологических схем были обнаружены автоколебания при выходе на стационарный режим.

Классификация подсистем автоколебательной динамической системы. Обычно автоколебательная динамическая система состоит из четырех основных подсистем:

- постоянный (неколебательный) источник энергии или вещества;
- колебательная подсистема;
- регулятор поступления энергии или вещества от источника в колебательную подсистему;
- обратная связь между колебательной подсистемой и регулятором.

Изучая процесс разложения апатита с кристаллизацией дигидрата сульфата кальция на поверхности апатита и в объеме реактора, можно заметить, что источником вещества служит поступающий

апатит, из которого извлекают CaO и P_2O_5 , регулятором служит толщина сульфатной пленки (чем толще и плотнее сульфатная пленка, тем труднее извлечение веществ). Колебательной подсистемой служит раствор в экстракторе, концентрации компонентов которого осуществляют колебания. Имеется и обратная связь в системе: чем больше концентрация серной кислоты в экстракторе при поддержании постоянной концентрации CaO , тем ниже растворимость дигидрата сульфата кальция, тем выше пересыщение раствора и больше тенденция к образованию толстой сульфатной пленки.

Приведенная классификация подсистем верна при рассмотрении собственно процессов разложения и кристаллизации. Тогда возникают внутренние автоколебания, что и наблюдается при расчете первой технологической схемы.

При наличии во второй технологической схеме рецикла пульпы из десятой секции в первую роль второй обратной связи играет сам рецикл, а вторым регулятором является объемный расход рецикла. Источником вещества являются поступающие в экстрактор апатит и серная кислота. Колебательной подсистемой служит суспензия в реакторе. Таким образом, в подобной системе с рециклом должны появиться автоколебания системы за счет кинетики разложения. Из данных, описанных в главе 2, также следует, что рецикл играет важную роль в организации колебаний.

Расчет процесса разложения апатита по первой технологической схеме. Приведем результаты расчета процесса разложения апатита по первой технологической схеме. На рис. 4.21 и 4.22 приведены фазовые портреты решения системы уравнений математической модели экстрактора (4.24)—(4.26) в проекции на плоскость концентраций CaO и SO_3 при разных начальных условиях.

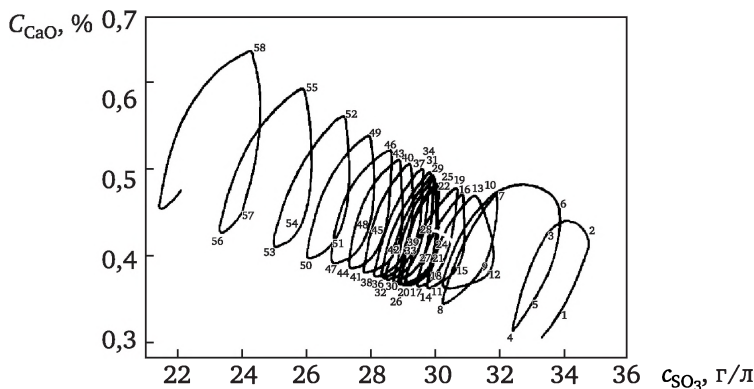


Рис. 4.21. Фазовый портрет системы уравнений математической модели (4.24)—(4.26) для первой технологической схемы. Начало фазовой траектории левее значения $c_{\text{SO}_3} = 32,5$ г/л (числа на фазовой траектории соответствуют маршруту ее прохождения)

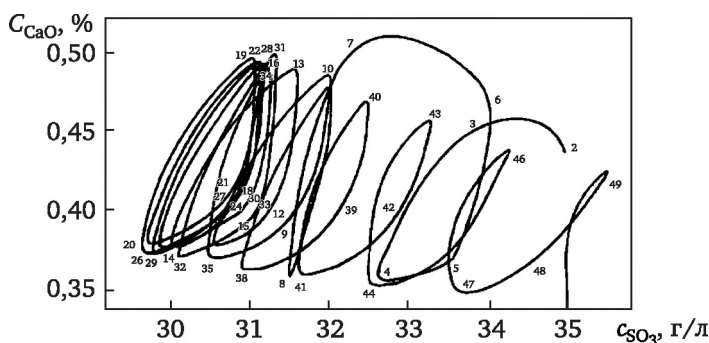


Рис. 4.22. Фазовый портрет системы уравнений математической модели (4.24)—(4.26) для первой технологической схемы. Начало фазовой траектории правее значения $c_{SO_3} = 32,5$ г/л (числа на фазовой траектории соответствуют маршруту ее прохождения)

Из рис. 4.22, б следует, что фазовая траектория обладает неустойчивым предельным циклом. Расчеты показали, что решение системы уравнений математической модели первой технологической схемы чувствительно к начальным данным.

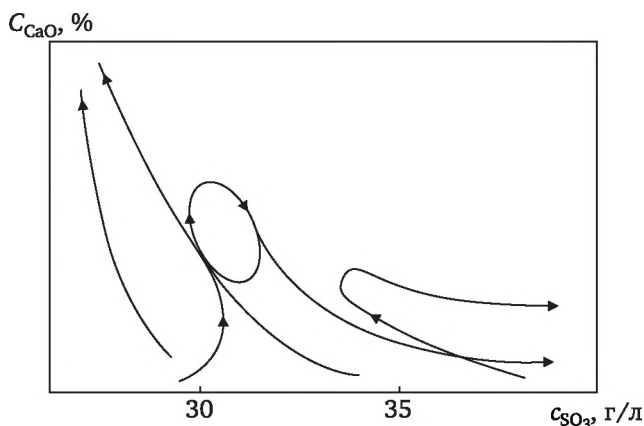


Рис. 4.23. Глобальный фазовый портрет системы для первой технологической схемы

На рис. 4.23 схематически представлены проекции фазовых портретов. Все траектории, начинающие свой путь из интервала концентраций SO_3 , равного 30—35 г/л, проходят через неустойчивый предельный цикл и уходят либо в сторону увеличения концентрации SO_3 и уменьшения концентрации CaO , либо в сторону уменьшения концентрации SO_3 и увеличения концентрации CaO в зависимости от начала траектории — справа или слева от значения концентрации SO_3 , равной 32,5 г/л. Все траектории, начинающи-

еся слева от интервала 30—35 г/л, уходят в сторону уменьшения концентрации SO_3 ; все траектории, начинающиеся справа от этого интервала, уходят в сторону увеличения концентрации SO_3 .

Механизм появления автоколебаний в системе следующий. В системе при разложении апатита выделяются CaO и P_2O_5 . Концентрация CaO повышается в растворе, при этом повышается и пересыщение раствора по дигидрату сульфата кальция. Так как система стремится к равновесию, то в следующий момент времени она стремится избавиться от пересыщения, выкристаллизовывая дигидрат сульфата кальция и тем самым уменьшая в растворе концентрации CaO и SO_3 . При уменьшении концентрации SO_3 кристаллизация затормаживается вследствие уменьшения степени пересыщения раствора по CaO . Возникают условия для роста тонкой и рыхлой сульфатной пленки и тем самым создаются условия для повышения концентрации CaO за счет процесса разложения апатита и для повышения концентрации SO_3 за счет торможения кристаллизации дигидрата сульфата кальция и поступления SO_3 в экстрактор. Возникшее пересыщение по дигидрату сульфата кальция за счет повышения концентрации CaO и SO_3 вызывает рост и образование кристаллов дигидрата сульфата кальция, что приводит к падению концентрации CaO в последующий момент времени. Таким образом, в системе возникает автоколебательный процесс.

В случае высокой концентрации SO_3 (выше 36 г/л) образуются толстые и плотные сульфатные пленки, разложение замедляется, наблюдаются снижение концентрации CaO и рост концентрации серной кислоты; фазовые траектории при этом стремятся к устойчивому положению, к росту концентрации SO_3 и падению концентрации CaO .

В случае низких начальных концентраций SO_3 образуются рыхлые, легкопроходимые сульфатные пленки, наблюдаются резкое ускорение разложения и увеличение концентрации CaO , что в первую очередь приводит к интенсификации процесса кристаллизации дигидрата сульфата кальция; фазовые траектории при этом стремятся к устойчивому состоянию — повышению концентрации CaO и понижению концентрации SO_3 , к так называемому «отрицательному» режиму.

Следует отметить, что когда система проходит состояние неустойчивого предельного цикла, то она находится в этом состоянии примерно 40—60 мин. Следовательно, система управления процессом должна быть такой, чтобы контроль и коррекция параметров осуществлялись в течение часа.

Расчет процесса разложения апатита по второй технологической схеме с рециклом показал, что фазовые траектории лежат на странном аттракторе. На рис. 4.24 приведена фазовая траектория решения системы уравнений математической модели процесса

получения ЭФК в десятисекционном экстракторе. Глобальный фазовый портрет второй технологической схемы напоминает странный аттрактор Лоренца.

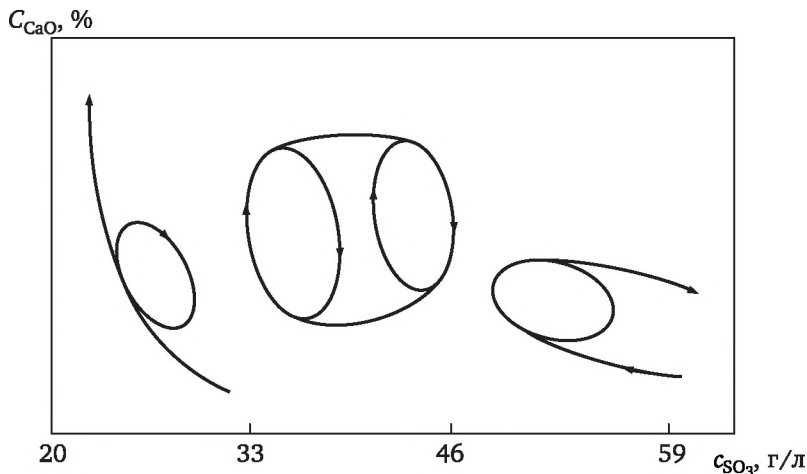


Рис. 4.24. Глобальный фазовый портрет для второй технологической схемы

Из рис. 4.24 следует, что фазовая траектория имеет два неустойчивых предельных цикла. Фазовые траектории, начинающиеся справа, накручиваются на правый предельный цикл, затем через некоторое время, осуществляя автоколебания, сдвигаются влево и накручиваются на левый предельный цикл. Через некоторое время начинается сдвиг вправо, и траектория вновь накручивается на правый предельный цикл и т. д. Наличие рецкла приводит к наложению на собственные автоколебания системы (за счет обратной связи между механизмами разложения апатита и кристаллизации дигидрата сульфата кальция) еще и колебаний, связанных с наличием цикла в экстракторе.

Механизм колебаний за счет обратной связи по кинетике процесса был описан выше. Когда система, пройдя левый предельный цикл, стремится выйти на устойчивое положение — отрицательный режим по SO_3 , рецкл дает повышение концентрации SO_3 , что заставляет систему двигаться вправо, накручиваясь на правый предельный цикл. Затем система, проходя через правый предельный цикл, за счет образования пленки стремится ко второму устойчивому состоянию — повышению концентрации SO_3 и понижению концентрации CaO , но рецкл приводит к понижению концентрации SO_3 , и фазовая траектория сдвигается влево.

Было рассчитано, что странный аттрактор наблюдается при времени цикла в интервале 30—60 мин. При этом увеличение рецкла (время цикла — менее 30 мин) приводит к уменьшению расстоя-

ния между предельными циклами, а уменьшение рецикла (время цикла — более 60 мин) приводит к увеличению этого расстояния. Увеличение рецикла выше заданного предела приводило к потере устойчивости странного аттрактора, трансформируя траекторию в неустойчивый предельный цикл; уменьшение рецикла ниже заданной границы также приводило к неустойчивости траектории, преобразуя ее в неустойчивый предельный цикл.

Следовательно, организуя процесс извлечения ЭФК по второй технологической схеме, необходимо организовать рецикл таким образом, чтобы время одного прохода суспензии через экстрактор находилось в интервале 30—60 мин. Система управления должна быть такова, чтобы контроль и регулировка параметров осуществлялись в течение 1 ч.

Были проведены эксперименты в промышленном десятисекционном экстракторе по второй технологической схеме. В результате эксперимента обнаружены автоколебания с периодом 8 мин, что хорошо согласуется с прогнозом математической модели, в которой период равен 6 мин. В интервале концентраций SO_3 от 28 до 47 г/л наблюдались колебания; ниже $c_{\text{SO}_3} = 28$ г/л наблюдался уход в течение 1 ч в область малых концентраций; выше $c_{\text{SO}_3} = 47$ г/л наблюдался уход режима в сторону резкого возрастания концентрации SO_3 , что хорошо согласуется с предсказаниями математической модели процесса разложения апатита и кристаллизации сульфата кальция.

4.4. Показатели Ляпунова

4.4.1. Определение показателей Ляпунова

Чувствительность к малым флуктуациям, т. е. некоторая исходная неопределенность в начальных условиях (в задании или измерении состояния) имеет решающее значение для характеристики поведения динамической системы. В таких случаях начальная неопределенность экспоненциально возрастает со временем до тех пор, пока следующее состояние системы не становится непредсказуемым. Информация о начальном состоянии утрачивается за конечное время, и по истечении этого времени система становится практически непредсказуемой. Чувствительность к начальным данным может считаться одной из основных характерных особенностей хаоса.

Аттракторы диссипативных динамических систем — устойчивая стационарная точка, предельный цикл, двумерный тор — нечувствительны к возмущениям в начальных условиях. Таким образом, существует принципиальная разница в поведении системы со странными и простыми аттракторами. Поэтому необходимо иметь критерии, позволяющие различать эти аттракторы.

Поскольку хаотичность является следствием неустойчивости фазовых траекторий, так что близкие в фазовом пространстве интегральные кривые с течением времени расходятся, то представляется вполне естественным в качестве такого критерия выбрать именно меру расхождения фазовых траекторий.

Пусть имеется динамическая система

$$\dot{x} = f(x), \quad (4.27)$$

$$x(0) = x_0,$$

где x — N -мерный вектор состояний.

Рассмотрим в фазовом пространстве в начальный момент времени $t = 0$ две близкие фазовые точки $x_1(0)$ и $x_2(0)$, проведем из них траектории и проследим, как при эволюции системы ($t > 0$) будет изменяться расстояние d между этими точками:

$$d(t) = |\vec{\varepsilon}(t)| = |x_2(t) - x_1(t)|.$$

Тогда если режим движения является хаотическим, $d(t)$ с течением времени будет экспоненциально возрастать, так что при больших временах

$$d(t) \approx d(0)e^{kt}.$$

Отсюда найдем среднюю скорость экспоненциального расхождения траекторий:

$$k \approx t^{-1} \ln \left[\frac{d(t)}{d(0)} \right],$$

или, точнее,

$$h = \lim_{d(0) \rightarrow 0, t \rightarrow \infty} \frac{\ln[d(t)/d(0)]}{t}.$$

Величину h называют *энтропией Колмогорова* — *Синая* или *КС-энтропией*. Используя КС-энтропию, можно определить, каким является исследуемый режим — хаотическим или регулярным. В частности, если динамика системы является периодической или квазипериодической, то с течением времени расстояние $d(t)$ не возрастает, так что $h = 0$. Если движению системы отвечает устойчивая стационарная точка, то $d(t) \rightarrow 0$ и $h < 0$. В случае хаотического движения $h > 0$.

Величина h — это максимальный из характеристических показателей Ляпунова. Параметры Ляпунова позволяют судить о скорости, с которой утрачивается информация о начальном состоянии. Спектр показателей Ляпунова позволяет качественно оценить свойства локальной устойчивости аттрактора.

Возьмем фазовую траекторию $x(t)$ динамической системы (4.27), выходящую из точки $x(0)$, а также траекторию, близкую к ней:

$$\tilde{o}_1(t) = x(t) + \tilde{\epsilon}(t).$$

Рассмотрим функцию

$$\lambda[\tilde{\epsilon}(0)] = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\ln[|\tilde{\epsilon}(t)|/|\tilde{\epsilon}(0)|]}{t},$$

определенную на векторах начального смещения $\tilde{\epsilon}(0)$, таких, что $|\tilde{\epsilon}(0)| = \epsilon$, где $\epsilon \rightarrow 0$.

При всевозможных поворотах вектора начального смещения по n направлениям в N -мерном фазовом пространстве функция будет меняться скачками и принимать конечный ряд значений $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$. Эти значения функции λ называются *показателями Ляпунова*. Положительные показатели Ляпунова служат мерой среднего экспоненциального расхождения соседних траекторий, а отрицательные показатели Ляпунова — мерой средней экспоненциальной сходимости траекторий к аттрактору.

Сумма показателей Ляпунова есть средняя дивергенция потока фазовых траекторий, которая для диссипативной системы (т. е. для системы, имеющей аттрактор) всегда должна быть отрицательной. Как показывают численные примеры, у некоторых диссипативных систем показатели Ляпунова инвариантны относительно всех перебранных начальных условий. Поэтому спектр показателей Ляпунова можно считать свойством аттрактора.

Обычно показатели Ляпунова располагают в порядке убывания. Например, символы $(+, 0, -)$ означают, что у некоторого аттрактора в трехмерном пространстве состояний вдоль одного направления происходит экспоненциальное растяжение, вдоль другого фазовый поток обладает нейтральной устойчивостью и вдоль третьего направления траектории претерпевают экспоненциальное сжатие. Важно отметить, что у аттракторов, отличных от устойчивых стационарных точек, всегда имеется по крайней мере один показатель Ляпунова, равный нулю, так как в среднем точки на траектории ограничены компактным множеством и не могут ни расходиться особенно далеко, ни скапливаться.

Рассмотрим связь показателей Ляпунова со свойствами и типами аттракторов:

1) $n = 1$. Аттрактором может быть лишь устойчивая особая точка; существует один показатель Ляпунова $\lambda_1 = (-)$, который является отрицательным;

2) $n = 2$. В двумерных системах существует два типа аттракторов: устойчивые неподвижные точки и предельные циклы. Показатели Ляпунова:

$(\lambda_1, \lambda_2) = (-, -)$ — устойчивая стационарная точка;

$(\lambda_1, \lambda_2) = (0, -)$ — предельный цикл (один из показателей равен нулю);

3) $n = 3$. В трехмерном фазовом пространстве существует четыре типа аттракторов: устойчивые точки, предельные циклы, двумерные торы, странные аттракторы. Показатели Ляпунова:

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (-, -, -)$ — устойчивые неподвижные точки;

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (0, -, -)$ — устойчивый предельный цикл;

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (0, 0, -)$ — устойчивый двумерный тор;

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (+, 0, -)$ — странный аттрактор.

В частности, для системы Лоренца показатели Ляпунова таковы: $\lambda_1 = 1,37$; $\lambda_2 = 0$; $\lambda_3 = -22,37$.

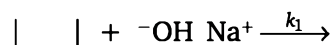
Аналитическое определение показателей Ляпунова для большинства задач не представляется возможным, поскольку для этого необходимо знать аналитическое решение системы дифференциальных уравнений. Однако существуют достаточно надежные алгоритмы, позволяющие найти все показатели Ляпунова с помощью численных методов.

4.4.2. Показатели Ляпунова, производство энтропии при синтезе фосфита натрия

Рассмотрим процесс синтеза фосфита натрия, получаемого из фосфорного шлама и гидроксида натрия. В экспериментальных исследованиях при различных мольных соотношениях $P : NaOH$ (возникающих за счет варьирования расхода приливаемой щелочи или варьирования концентрации щелочи в исходном растворе) определяли во времени концентрацию гипофосфита натрия (в пересчете на фосфор $P(I)$, обозначаемую как $c_{P(I)}$) и концентрацию фосфита натрия (в пересчете на фосфор $P(III)$, обозначаемую как $c_{P(III)}$). В результате экспериментальных исследований выяснилось [77], что отношение $c_{P(III)}/c_{P(I)}$ чрезвычайно чувствительно к варьированию исходной концентрации щелочи, варьированию расхода приливаемой щелочи, изменению числа оборотов мешалки, о чем свидетельствуют экспериментальные кривые, приведенные на рис. 4.25, 4.26.

Рассмотрим, каковы будут показатели Ляпунова при варьировании концентрации и расхода приливаемой щелочи. Однако прежде необходимо построить математическую модель процесса синтеза фосфита натрия.

Математическая модель процесса синтеза фосфита натрия. На основании анализа экспериментальных и литературных данных [78—80] была построена формальная модель, описывающая кинетику образования фосфита и гипофосфита натрия, фосфина и водорода по реакциям, соответствующим следующей схеме:



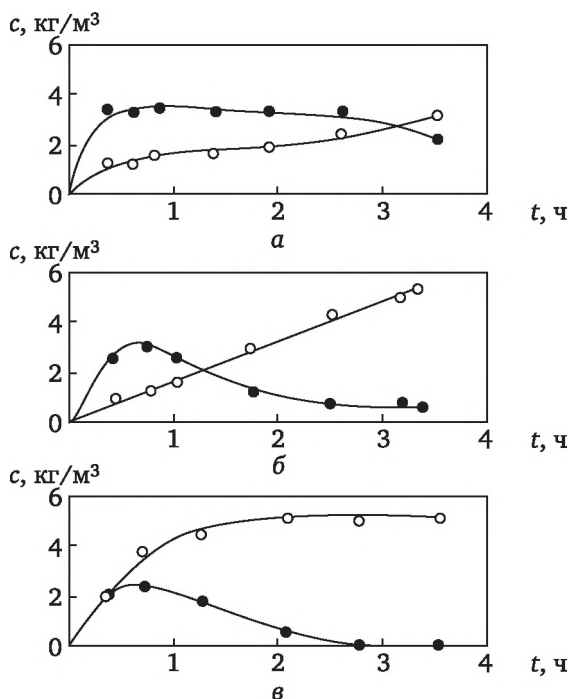
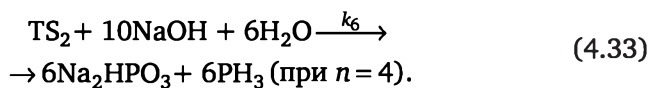
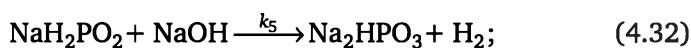
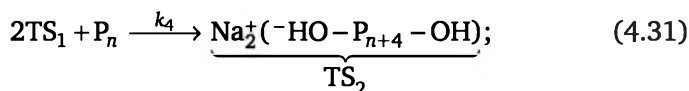
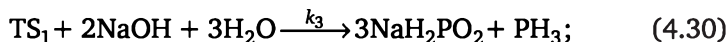
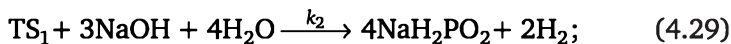
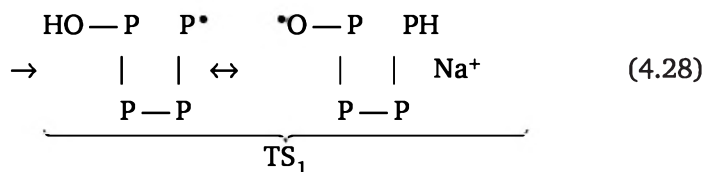


Рис. 4.25. Зависимость концентраций $c_{\text{P(I)}}$ и $c_{\text{P(III)}}$ от времени t синтеза (равномерный прилив раствора NaOH к суспензии шлама в течение 15—20 мин) и соотношений P : NaOH:

a — P : NaOH = 1 : 1; $б$ — P : NaOH = 1 : 2; $в$ — P : NaOH = 2 : 5;
 ● — $c_{\text{P(I)}}$; ○ — $c_{\text{P(III)}}$

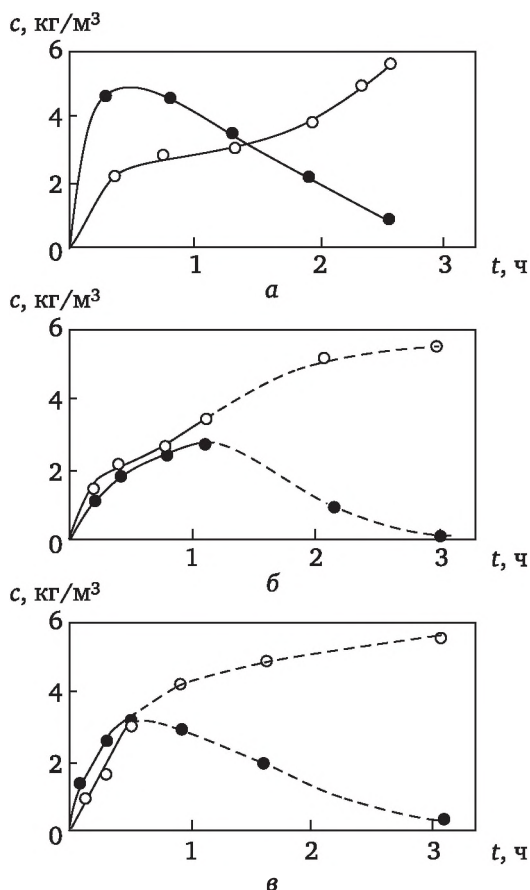


Рис. 4.26. Зависимость концентраций $c_{P(I)}$ и $c_{P(III)}$ от времени t синтеза ($P : NaOH = 1 : 2$) и числа оборотов мешалки:

a — 120 об/мин; $б$ — 350 об/мин; $в$ — 600 об/мин; \bullet — $c_{P(I)}$; \circ — $c_{P(III)}$;
--- изменение концентраций после 100%-ной конверсии фосфора

Образование устойчивого промежуточного соединения $[TS_2]$ по реакции (4.31) соответствует полифосфидному механизму превращения фосфора. Синтез фосфита натрия протекает при наличии двух фаз: твердой, обусловленной присутствием в фосфорном шламе неорганической составляющей, в которой фосфор находится в расплавленном виде, и жидкой.

Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, каждое из которых составлено по веществу, участвующему в процессе синтеза.

Скорости реакций. Запишем выражения для скоростей реакций, протекающих согласно принятой схеме (4.28)—(4.33):

$$W_1 = k_1 S [NaOH]^a;$$

$$W_2 = k_2[TS_1][H_2O_{\text{своб}}];$$

$$W_3 = k_3[TS_1][H_2O_{\text{своб}}];$$

$$W_4 = k_4 S^2[NaOH]^b[TS_1];$$

$$W_5 = k_5[NaOH]^2[NaH_2PO_2];$$

$$W_6 = k_6[TS_1],$$

где $k_1—k_6$ — константы скоростей реакций (4.28)—(4.33); S — площадь межфазной поверхности «фосфор — водный раствор»; a, b — порядки реакций (4.28) и (4.31) по щелочи, принимающие значения от 0 до 3 в зависимости от скорости перемешивания.

В скорости реакции (4.32) W_5 учитывается влияние гидроксида натрия как катализатора, поэтому скорость реакции зависит от концентрации гидроксида натрия во второй степени.

Количественные данные о константах и порядках рассматриваемых реакций в литературе отсутствуют, за исключением реакции (4.32) [81], кинетика которой была исследована в разбавленных растворах и при отсутствии катализатора, что делает возможным использование известного значения $k_5 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$ только в качестве начального приближения.

Объемные концентрации веществ. Введем обозначения объемных концентраций c , $\text{кг}/\text{м}^3$, веществ, участвующих в реакциях (4.28)—(4.33):

$$c_1 — P_4; c_2 — NaOH; c_3 — H_2O_{\text{своб}}; c_4 — NaH_2PO_2;$$

$$c_5 — Na_2HPO_3; c_6 — PH_3; c_7 — H_2; c_8 — TS_1; c_9 — TS_2.$$

Концентрация фосфора. Поскольку белый фосфор практически нерастворим в воде и щелочных растворах, предполагалось, что фосфор переходит из фосфорного шлама в раствор, где и реагирует с гидроксидом натрия.

Рассмотрим частицу фосфорного шлама. Изменение массы фосфора в частице может быть выражено как

$$\frac{dm_1}{dt} = -k_0 S(\bar{c}_{1,T} - \bar{c}_1),$$

где m_1 — масса фосфора в частице шлама, кг ; k_0 — константа массоотдачи, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; S — площадь поверхности частицы шлама, м^2 ;

$$S = 4\pi \left[\left(V_m + \frac{m_1}{\rho_1^0} \right) \frac{3}{4\pi} \right]^{2/3},$$

где V_m — объем минеральной и водной части частицы шлама, м^3 ; ρ_1^0 — плотность фосфора, $\text{кг}/\text{м}^3$; $(\bar{c}_{1,T} - \bar{c}_1)$ — движущая сила процесса

извлечения фосфора, кг/кг; $\bar{c}_{1,T}$ — массовая концентрация фосфора в частице фосфорного шлама, кг/кг;

$$\bar{c}_{1,T} = \frac{m_1}{m_1 + m_m},$$

где m_m — масса минеральной и водной части частицы фосфорного шлама, кг; \bar{c}_1 — массовая концентрация фосфора в растворе, кг/кг.

Объемная концентрация фосфора в растворе c_1 связана с массовой концентрацией \bar{c}_1 соотношением

$$\bar{c}_1 = \frac{c_1}{\rho}, \quad (4.34)$$

где ρ — плотность раствора, кг/м³.

Изменение концентрации фосфора в растворе c_1 можно выразить следующим образом:

$$\frac{dc_1}{dt} = Nk_0S(\bar{c}_{1,T} - \bar{c}_1) - \gamma_{11}W_1 - \gamma_{14}W_4, \quad (4.35)$$

где N — число частиц в единице объема реактора.

Первый член уравнения (4.35) описывает количество фосфора, поступающего из фосфорного шлама в раствор, а второй и третий члены описывают расход фосфора в ходе химических реакций (4.28) и (4.31).

Концентрация гидроксида натрия. Изменение концентрации гидроксида натрия записывается в виде

$$\frac{dc_2}{dt} = -\gamma_{21}W_1 - \gamma_{22}W_2 - \gamma_{23}W_3 - \gamma_{25}W_5 - \gamma_{26}W_6 + \left(\frac{v_q}{V}\right)c_2^0, \quad (4.36)$$

где v_q — расход суспензии, м³/с; V — объем реакционной массы, м³; c_2^0 — концентрация гидроксида натрия в подаваемом водном растворе, кг/м³.

Уравнение (4.36) описывает расход гидроксида натрия по реакциям (4.28)—(4.33) и поступление щелочи.

Концентрация воды. Изменение концентрации воды описывается уравнением

$$\frac{dc_3}{dt} = -\gamma_{32}W_2 - \gamma_{33}W_3 - \gamma_{36}W_6 + \left(\frac{v_q}{V}\right)c_3^0, \quad (4.37)$$

где c_3^0 — концентрация воды в подаваемом водном растворе щелочи, кг/м³.

Концентрация других компонентов. Изменения концентраций остальных компонентов описываются следующими уравнениями:

$$\frac{dc_4}{dt} = \gamma_{42}W_2 + \gamma_{43}W_3 - \gamma_{45}W_5; \quad (4.38)$$

$$\frac{dc_5}{dt} = \gamma_{56}W_6 - \gamma_{55}W_5; \quad (4.39)$$

$$\frac{dc_6}{dt} = \gamma_{63}W_3 - \gamma_{66}W_6; \quad (4.40)$$

$$\frac{dc_7}{dt} = \gamma_{72}W_2 - \gamma_{75}W_5; \quad (4.41)$$

$$\frac{dc_8}{dt} = \gamma_{81}W_1 - \gamma_{82}W_2 - \gamma_{83}W_3 - \gamma_{84}W_4; \quad (4.42)$$

$$\frac{dc_9}{dt} = \gamma_{94}W_4 + \gamma_{96}W_6. \quad (4.43)$$

Расчет коэффициентов γ_{ij} . В математической модели коэффициенты γ_{ij} (где $i = 1 \div 9$ — номер, соответствующий индексу вещества; $j = 1 \div 6$ — номер реакции) находили из материального баланса образования и расходования всех компонентов, участвующих в реакции. Полученные значения приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Значения коэффициентов γ_{ij}

Номер реакции j	Значения γ_{ij}								
	Вещество i , участвующее в реакциях								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,756	0,244	0	0	0	0	0	1,0	0
2	0	0,377	0,202	0,989	0	0	0,011	0,461	0
3	0	0,268	0,182	0,886	0	0,114	0	0,550	0
4	0,431	0	0	0	0	0	0	0,569	1,0
5	0	0,313	0	0,687	0,984	0	0,016	0	0
6	0	0,417	0,113	0	0,787	0,213	0	0	0,470

Очевидно, что коэффициенты γ_{ij} отражают не только массовую долю, вносимую каждым компонентом в реакцию, но и полностью согласуются со стехиометрией реакций. Материальный баланс системы уравнений (4.28)—(4.33) с использованием рассчитанных коэффициентов γ_{ij} полностью сохраняется:

$$\sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^9 \frac{dc_i}{dt} = \frac{v_q}{V} (c_2^0 - c_3^0).$$

Начальные условия системы:

$$m_1(t_0) = m_1; \quad c_1(t_0) = c_1^0; \quad c_i(t_0) = 0, \quad i = 2, 9.$$

Расчет кинетических констант. Для решения уравнений математической модели (4.34)—(4.43) применяли устойчивую неявную разностную схему. К тому же систему уравнений (4.34)—(4.43) приводили к безразмерному виду, используя следующие соотношения:

$$t' = \frac{t}{t_0}; \quad c_i' = \frac{c_i}{c_0}; \quad N' = \frac{N}{N_0}; \quad S' = \frac{S}{S_0};$$

$$k_i' \frac{k_i}{k_0}; \quad m' = \frac{m}{m_0}; \quad V' = \frac{V}{V_0}; \quad v_q' = \frac{v_q}{v_{q0}},$$

где параметры с индексом 0 соответствуют характерным значениям параметров процесса.

В качестве характерных выражений для кинетических констант взяты следующие:

$$k_{10} = (c_0^{a-1} S_0 t_0)^{-1}; \quad k_{20} = (c_0 t_0)^{-1}; \quad k_{30} = (c_0 t_0)^{-1};$$

$$k_{40} = (c_0^{b-1} S_0^2 t_0)^{-1}; \quad k_{50} = (c_0^2 t_0)^{-1}; \quad k_{60} = t_0^{-1}.$$

Для поиска кинетических констант использовали систему дифференциальных уравнений (4.34)—(4.43), приведенная к безразмерному виду. Константы математической модели искали стандартным методом случайного поиска. При поиске использовали экспериментальные данные 28 синтезов. Температура синтезов поддерживалась в интервале $T = 95 \div 100$ °C; использовался шлам, содержащий 71 % фосфора.

Для расчетов кинетических констант математической модели была составлена функция рассогласования следующего вида (индексы: «э» — эксперимент, «р» — расчет):

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{c_4^{\text{э}i} - c_4^{\text{р}i}}{c_4^{\text{э}i}} \right)^2 + \left(\frac{c_5^{\text{э}i} - c_5^{\text{р}i}}{c_5^{\text{э}i}} \right)^2 \right]. \quad (4.44)$$

Как следует из функции рассогласования (4.44), константы математической модели определяли, приводя в соответствие расчетные и экспериментальные значения концентраций двух компонентов в растворе — гипофосфита и фосфита натрия.

В результате расчетов получен следующий набор констант (в безразмерном виде), приводящий функцию рассогласования (4.44) к минимуму:

$$k_0' = 0,3 \cdot 10^{-8}; \quad k_1' = 0,0009; \quad k_2' = 2,0;$$

$$k_3' = 0,05; \quad k_4' = 4,0; \quad k_5' = 0,5; \quad k_6' = 0,1.$$

Показатели Ляпунова. На втором этапе исследования решался вопрос о чувствительности фазовых траекторий к начальным данным. Вопрос о чувствительности реальной системы возник при анализе многочисленных экспериментальных кривых [77], указывающих на значительные изменения выхода по фосфору и отношения $c_{P(III)}/c_{P(I)}$ в продукте при незначительном варьировании расхода и концентрации вводимой щелочи.

В качестве критерия чувствительности используем показатели Ляпунова λ , которые рассчитывались как натуральный логарифм отношения нормы расхождения значений исследуемого параметра к норме вариации управляющего параметра:

$$\lambda = \ln \left[\frac{|E(t)|}{|E(t_0)|} \right]. \quad (4.45)$$

Отрицательное значение показателя Ляпунова свидетельствует о том, что значения данного исследуемого параметра устойчивы к незначительным изменениям рассматриваемого управляющего параметра. В случае положительного показателя Ляпунова значения исследуемого параметра сильно изменяются при незначительных изменениях управляющего параметра, т. е. динамика исследуемого параметра неустойчива.

В качестве нормы расхождения значений параметра был взят модуль его относительного изменения $E(t)$, выраженное в процентах, т. е. отношения разности значений параметра в текущем эксперименте и эксперименте, принятом за стандартный (или оптимальный), к значению параметра в стандартном эксперименте:

$$E(t) = \frac{(c_{ст} - c_{тек})}{c_{ст}} \cdot 100 \%. \quad (4.46)$$

Из выражения (4.46) следует, что модуль относительного изменения параметра обладает всеми свойствами нормы:

- 1) $|E(t)| \geq 0$;
- 2) $k > 0, |kE(t)| = k |E(t)|$;
- 3) $|E'(t) + E''(t)| \leq |E'(t)| + |E''(t)|$.

В качестве управляющих параметров рассмотрим концентрацию c_2^0 и расход щелочи v_q , в качестве исследуемых параметров — конечные концентрации фосфита $c_{P(III)}$ и гипофосфита натрия $c_{P(I)}$.

Отклонение от стандартных значений для управляющих параметров было принято 5 %, стандартные значения составляли: $c_2^0 = 0,66 \text{ г/см}^3$, $v_q = 2,97 \text{ см}^3/\text{мин}$. Результаты расчета показателей Ляпунова приведены в табл. 4.6.

Из табл. 4.6, следует, что конечная концентрация гипофосфита натрия $c_{P(I)}$ чувствительна к незначительным изменениям концентрации и расхода вводимого NaOH, концентрация же фосфита на-

трия устойчива к вариациям этих параметров. Это приводит к чувствительности отношения $c_{P(III)}/c_{P(I)}$ в продукте и выхода по фосфору к вариациям управляющих параметров, что и наблюдалось в экспериментах [77].

Таблица 4.6

Чувствительность конечных концентраций $c_{P(III)}$ и $c_{P(I)}$ к вариациям концентрации и расхода вводимой щелочи

Параметры процесса		c_2^0 , г/см ³		v_q , см ³ /мин	
		0,63	0,69	2,82	3,12
$E(t_0)$, %		–5	+5	–5	+5
$c_{P(I)}$	$E(t)$, %	39,5	37,5	11,0	3,9
	λ	2,1	1,8	0,8	–0,3
$c_{P(III)}$	$E(t)$, %	4,4	2,6	2,8	0,2
	λ	–0,1	–0,6	–0,6	–3,2

Избыточное производство энтропии. Рассмотрим, как ведет себя производная термодинамической функции Ляпунова на протяжении всего синтеза при 5%-ном отклонении управляющих параметров от стандартных значений. С этой целью сначала запишем для кинетической схемы (4.28)–(4.33) в явном виде производную термодинамической функции Ляпунова согласно методике, приведенной в главе 2.

Поскольку нас интересует только устойчивость концентрационных режимов, производная термодинамической функции Ляпунова для схемы (4.28)–(4.33) будет состоять из двух слагаемых: первое связано с подводом вещества в систему, второе является избыточным производством энтропии и представляет сумму произведений вариаций скоростей реакций на вариации движущих сил (химическое средство).

Формула для производной термодинамической функции Ляпунова имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dt} (\delta^2 S) = & \left(\frac{\delta c_2}{c_2} \right)^2 (aW_1 + 2W_5) + \left(\frac{\delta c_3}{c_3} \right)^2 (4W_2 + 3W_3) + \left(\frac{\delta c_4}{c_4} \right)^2 W_5 + \\ & + \left(\frac{\delta c_8}{c_8} \right)^2 (W_2 + W_3 + 2W_4) + \left(\frac{\delta c_9}{c_9} \right)^2 W_6 + \frac{\delta c_1}{c_1} \frac{\delta c_2}{c_2} (aW_1 + W_4) + \\ & + \frac{\delta c_1}{c_1} \frac{\delta S}{S} (W_1 + 2W_4) + \frac{\delta c_1}{c_1} \frac{\delta c_8}{c_8} W_4 + \frac{\delta c_2}{c_2} \frac{\delta S}{S} W_1 + \frac{\delta c_2}{c_2} \frac{\delta c_3}{c_3} (3W_2 + 2W_3) + \\ & + \frac{\delta c_2}{c_2} \frac{\delta c_4}{c_4} 3W_5 + \frac{\delta c_3}{c_3} \frac{\delta c_4}{c_4} (-4W_2 - 3W_3) + \frac{\delta c_4}{c_4} \frac{\delta c_5}{c_5} (-W_5) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\delta c_2}{c_2} \frac{\delta c_5}{c_5} (-2W_5) + \frac{\delta c_3}{c_3} \frac{\delta c_8}{c_8} (5W_2 + 4W_3) + \frac{\delta c_2}{c_2} \frac{\delta c_8}{c_8} (-aW_1 + 3W_2 + \\
 & + 2W_3 + 2W_4) + \frac{\delta c_8}{c_8} \frac{\delta S}{S} (-W_1 + 4W_4) + \frac{\delta c_4}{c_4} \frac{\delta c_8}{c_8} (-4W_2 - 3W_3) + \\
 & + \frac{\delta c_9}{c_9} \frac{\delta S}{S} (-2W_4) + \frac{\delta c_9}{c_9} \frac{\delta c_8}{c_8} (-W_4) + \frac{\delta c_2}{c_2} \frac{\delta c_9}{c_9} (-W_4 + 10W_6) + \\
 & + \frac{\delta c_3}{c_3} \frac{\delta c_9}{c_9} 6W_6 + \frac{\delta c_5}{c_5} \frac{\delta c_9}{c_9} (-W_6) - \frac{\nu_q}{V} \left(\frac{\delta c_2^0}{c_2^0} \right)^2 c_2^0. \quad (4.47)
 \end{aligned}$$

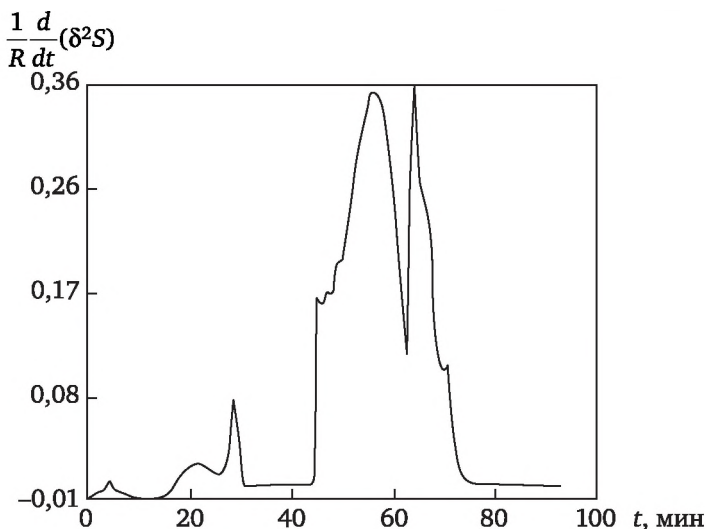


Рис. 4.27. Изменение $\frac{1}{R} \frac{d}{dt} (\delta^2 S)$ во времени (продолжительность синтеза — 100 мин, прилива щелочи — 60 мин)

На рис. 4.27 представлено изменение производной термодинамической функции Ляпунова на протяжении всего синтеза фосфита натрия. Сначала с помощью математической модели (4.34)—(4.43) просчитывался стандартный режим (при $c_2^0 = 0,66$ г/см³, $\nu_q = 2,97$ см³/мин) и запоминалась динамика всех концентраций. Затем брали 5%-ное отклонение от стандартных значений управляющих параметров и просчитывали весь эксперимент сначала. Вариации концентраций рассчитывали как разность между соответствующими значениями в стандартном режиме и в режиме с отклонениями управляющих параметров.

Из рис. 4.27 следует, что термодинамическая функция Ляпунова знакопеременна. Из анализа термодинамической функции Ляпунова

следует, что неустойчивость, возможно, зарождается в первые 20 мин синтеза, когда в основном идут реакции (4.28)—(4.31), (4.33).

Таким образом, анализ производной термодинамической функции Ляпунова также свидетельствует в пользу гипотезы о чувствительности конечной концентрации гипофосфита натрия к начальным данным.

Производство энтропии. Проанализируем, как изменяется производство энтропии на протяжении синтеза.

Известно (см. главу 1), что производство энтропии системы представляет собой сумму произведений термодинамических потоков на термодинамические движущие силы, т. е. для схемы (4.28)—(4.33) производство энтропии представимо в виде

$$\sigma = \sum_{i=1}^n W_i \frac{A_i}{T}, \quad (4.48)$$

где n — число химических реакций в системе (в данном случае $n = 6$); A_i — сродство i -й реакции.

Сродство химической реакции рассчитывается по формуле

$$A = RT \left(\ln \frac{\Pi x_j^f}{\Pi y_k^f} + \ln K_i^* \right), \quad (4.49)$$

где R — универсальная газовая постоянная; Πx_j^f — произведение текущих значений концентраций исходных компонентов i -й реакции; Πy_k^f — произведение текущих значений концентраций продуктов i -й реакции; f — стехиометрический коэффициент соответствующего компонента i -й реакции; K_i^* — константа равновесия реакции, рассчитываемая из условия $A(t_k) = 0$, где t_k — время окончания синтеза.

Величина K_i^* подчиняется соотношению

$$\ln K_i^* = - \ln \frac{\Pi x_j^f(t_k)}{\Pi y_k^f(t_k)}. \quad (4.50)$$

Производство энтропии для кинетической схемы (4.28)—(4.33) в явном виде выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma = \sum_{i=1}^6 W_i \frac{A_i}{T} = R \left[k_1 S c_2^a \left(\ln K_1^* + \ln \frac{c_1 c_2}{c_8} \right) + k_2 c_8 c_3 \left(\ln K_2^* + \ln \frac{c_8 c_2^3 c_3^4}{c_4^4 c_7^4} \right) + \right. \\ \left. + k_3 c_8 c_3 \left(\ln K_2^* + \ln \frac{c_8 c_2^2 c_3^3}{c_4^3 c_6} \right) + k_4 S^2 c_2^b c_8 \left(\ln K_4^* + \ln \frac{c_1 c_8^2}{c_9} \right) + \right. \\ \left. + k_5 c_2^2 c_4 \left(\ln K_5^* + \ln \frac{c_2 c_4}{c_5 c_7} \right) + k_6 c_9 \left(\ln K_6^* + \ln \frac{c_9 c_2^{10} c_3^6}{c_5^6 c_6^6} \right) \right]. \quad (4.51) \end{aligned}$$

Выясним, как будет вести себя во время синтеза энтропия системы, связанная только с необратимыми реакциями (интеграл от производства энтропии $I = \int_{t_0}^t \sigma dt$). На рис. 4.28 представлено изменение энтропии за счет необратимых реакций.

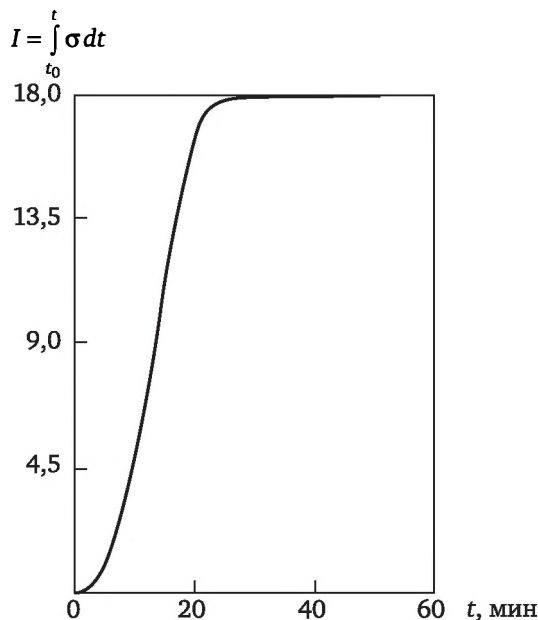


Рис. 4.28. Изменение $I = \int_{t_0}^t \sigma dt$ во времени

(продолжительность синтеза — 100 мин, прилива щелочи — 60 мин)

Из рис. 4.28 следует, что максимальный прирост энтропии происходит именно в первые 20 мин синтеза, когда в основном идут реакции (4.28)—(4.31), (4.33). Далее энтропия почти не меняется и выходит на стационарное значение после 40 мин синтеза.

Таким образом, первые 20 мин синтеза играют основную роль в ходе химических реакций схемы (4.28)—(4.33).

4.5. Анализ временных рядов

4.5.1. Понятия «автокорреляционная функция», «мощность спектра», «перемежаемость» и «фликкер-шум»

Автокорреляционная функция и спектр мощности. Чтобы отличить от хаоса сложное, но все же периодическое движение, кроме показателей Ляпунова часто используются автокорреляционная функция и спектр мощности, являющиеся достаточно эффективными

характеристиками динамической системы. Так, при периодической или квазипериодической динамике автокорреляционная функция тоже будет периодической или квазипериодической [82]. Но если с течением времени автокорреляционная функция стремится к нулю, а рассматриваемая система не имеет устойчивых стационарных точек, то следует ожидать, что будет наблюдаться хаотический режим движения. Стремление автокорреляционной функции к нулю используется в качестве критерия детерминированного хаоса.

Наряду с автокорреляционной функцией (особенно при экспериментальных исследованиях) для установления хаотичности движения часто применяется спектр мощности, который, как будет показано ниже, тесно связан с автокорреляционной функцией. Характер спектра мощности — один из самых простых и в то же время вполне надежных критериев, используемых при анализе режимов движения. Рассчитав его численно или измерив экспериментально, сравнительно легко определить, каким является поведение системы — хаотическим, периодическим или квазипериодическим. Например, если система демонстрирует периодическую динамику с периодом T_0 , что математически соответствует движению фазовой точки по предельному циклу, то спектр такого движения будет дискретным и состоящим из узких линий, соответствующих частоте движения $f_0 = 2\pi/T_0$ и кратным ей гармоникам $2f_0, 3f_0$ и т. д. Если поведение системы является квазипериодическим с несоизмеримыми частотами f_1, \dots, f_k (чему, как известно [82], отвечает движение по k -мерному нерезонансному тору), то спектр будет состоять из k линий, соответствующих этим частотам и кратным им гармоникам. Иными словами, спектр будет оставаться дискретным, хотя, если число k частот движения достаточно велико, линии в спектре могут быть расположены весьма густо. Для случая же хаотических режимов, когда динамика системы не является регулярной, соответствующий спектр будет сплошным. Это и используется при спектральном анализе движения динамических систем.

Рассмотрим теперь подробнее понятия «автокорреляционная функция» и «спектр мощности» и прежде всего дадим их определения.

Рассмотрим некоторую систему:

$$\dot{x} = F(x), \quad (4.52)$$

$$x(t=0) = x_0.$$

Пусть $x_i(t) = \{x_1(t), \dots, x_n(t)\}$ — решение системы (4.52). Рассмотрим только одну компоненту решения $x_m \equiv x(t)$. Автокорреляционной функцией называется среднее по некоторому временному интервалу T (при $T \rightarrow \infty$) произведений x , взятых в два различных момента времени t и $t + \tau$:

$$g(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt. \quad (4.53)$$

Спектр мощности определяется формулой

$$S(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi T} |X(f)|^2, \quad (4.54)$$

где $X(f)$ — коэффициенты Фурье функции $x(t)$;

$$X(f) = \int_0^T x(t)e^{-ift}dt. \quad (4.55)$$

Автокорреляционная функция и спектр мощности тесно связаны. Действительно, из формулы (4.54) находим [82]

$$S(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\pi^{-1} \int_0^T \cos(f\tau) d\tau T^{-1} \int_0^{T-\tau} x(t)x(t+\tau)dt \right]. \quad (4.56)$$

Теперь, допуская, что имеется возможность перестановки порядка выполнения операций, получим

$$S(f) = \pi^{-1} \int_0^\infty \cos(f\tau)g(\tau)d\tau \quad (4.57)$$

или

$$S(f) = \pi^{-1} \int_0^\infty e^{-if\tau}g(\tau)d\tau. \quad (4.58)$$

Предположим, что $x(t)$ — периодическая функция с периодом T_1 : $x(t) = x(t + T_1)$. Тогда ее можно разложить в ряд Фурье:

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{-in f_1 t}, \quad (4.59)$$

где C_n — коэффициенты Фурье; $f_1 = 2\pi/T_1$.

Получим выражение для автокорреляционной функции для данного случая:

$$\begin{aligned} g(\tau) &= T^{-1} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt = T^{-1} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{n'=-\infty}^{\infty} C_n C_{n'} e^{-in' f_1 \tau} \int_0^T e^{-i(n+n')f_1 t} dt = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n C_{-n} e^{-in f_1 \tau} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 e^{-in f_1 \tau}. \end{aligned} \quad (4.60)$$

Поскольку функция $x(t)$ действительная, то имеет место равенство $C_n = C_{-n}^*$. Следовательно, автокорреляционная функция тоже является периодической с периодом T_1 .

Используя выражение (4.60), из формулы (4.58) найдем спектр мощности периодической функции:

$$S(f) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 \pi^{-1} \int_0^{\infty} e^{-i(nf_1 - f)\tau} d\tau = \sum_{n=-\infty}^{\infty} |C_n|^2 \delta(f - nf_1). \quad (4.61)$$

Таким образом, спектр периодической функции $x(t)$, отвечающей периодическому движению динамической системы (4.52), будет дискретным и содержащим, помимо основной частоты движения f_1 , гармоники nf_1 , $n = 1, 2, \dots$

В качестве иллюстрации приведем примеры спектров в экспериментах по исследованию химической реакции Белоусова — Жаботинского [83]. На рис. 4.29 проиллюстрирована динамика химической реакции Белоусова — Жаботинского [83, 84]: при смешивании реагентов в определенных пропорциях в реакторе непрерывного перемешивания возникают колебания концентрации промежуточных соединений. В замкнутой системе такие колебания с течением времени затухают, однако при непрерывной подаче реагентов в реактор и отводе конечных продуктов колебания будут продолжаться неограниченно долго. В зависимости от концентрации одного из реагентов можно получить периодические или хаотические колебания.

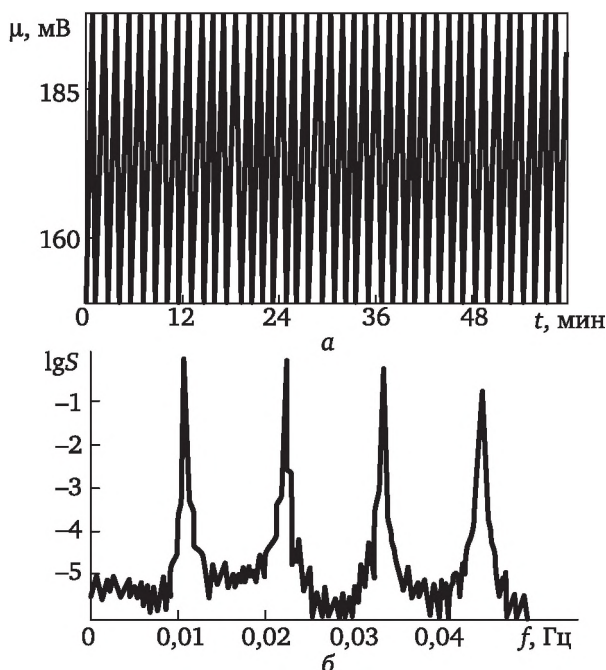


Рис. 4.29. Периодическая динамика реакции Белоусова — Жаботинского:

a — колебания концентраций промежуточных соединений;
б — соответствующий спектр мощности [83]

На рис. 4.29, а показаны концентрационные колебания, возникающие в реакции Белоусова — Жаботинского в проточном реакторе. Соответствующий спектр приведен на рис. 4.29, б, который наглядно демонстрирует периодическую динамику исследуемой системы.

Пусть теперь $x(t)$ — квазипериодическая функция,

$$x(t) = \delta(\varphi_1(t), \dots, \varphi_k(t)), \quad (4.62)$$

где $\varphi_i(t) = f_i t$, $i = 1, 2, \dots, k$, причем $x(t)$ по каждой переменной φ_i имеет период 2π :

$$\delta(\varphi_1 + 2\pi, \dots, \varphi_k + 2\pi) = \delta(\varphi_1, \dots, \varphi_k). \quad (4.63)$$

Для квазипериодичности необходимо, чтобы между частотами f_i не выполнялось рациональных отношений, т. е. не должно существовать такой частоты f_0 , чтобы все f_i были целыми кратными от нее.

Разложим $x(t)$ в многократный ряд Фурье по $\{\varphi_i\}$ [82]:

$$x(t) = \sum_{n_1, \dots, n_k} C_{n_1} \dots C_{n_k} e^{-i(n_1 \varphi_1 + \dots + n_k \varphi_k)}. \quad (4.64)$$

Подставив в выражение (4.64) значение $\varphi_i = f_i t$, получим окончательную формулу [82]

$$x(t) = \sum_{n_1, \dots, n_k} C_{n_1} \dots C_{n_k} e^{-i(n_1 f_1 + \dots + n_k f_k)t}. \quad (4.65)$$

Теперь, используя формулу (4.65), найдем выражения для автокорреляционной функции и спектра мощности [82]:

$$g(\tau) = \sum_{n_1, \dots, n_k} |C_{n_1} \dots C_{n_k}|^2 e^{-i(n_1 f_1 + \dots + n_k f_k)\tau}, \quad (4.66)$$

$$S(f) = \sum_{n_1, \dots, n_k} |C_{n_1} \dots C_{n_k}|^2 \delta(f - n_1 f_1 - \dots - n_k f_k).$$

$$S(f) = \sum_{n_1, \dots, n_k} |C_{n_1} \dots C_{n_k}|^2 \delta(f - n_1 f_1 - \dots - n_k f_k). \quad (4.67)$$

Следовательно, спектр квазипериодической функции содержит всевозможные линейные комбинации $n_1 f_1 + \dots + n_k f_k$. Если число частот движения f_k велико, то линии в спектре будут расположены достаточно тесно, однако спектр будет оставаться дискретным.

Наконец, предположим, что динамика системы (4.52) является хаотической. В этом случае функция $x(t)$ будет аperiодической функцией времени. Следовательно, спектр $x(t)$ будет сплошным (или непрерывным). Проиллюстрируем это на вышеприведенном примере — химической реакции Белоусова — Жаботинского [83, 84], поскольку для этой реакции, помимо регулярных, возможны

и хаотические изменения концентраций промежуточных соединений: при определенных значениях скорости потока реагентов через реактор наблюдается переход от периодических колебаний концентраций (рис. 4.29) к хаотическим со сплошным спектром (рис. 4.30).

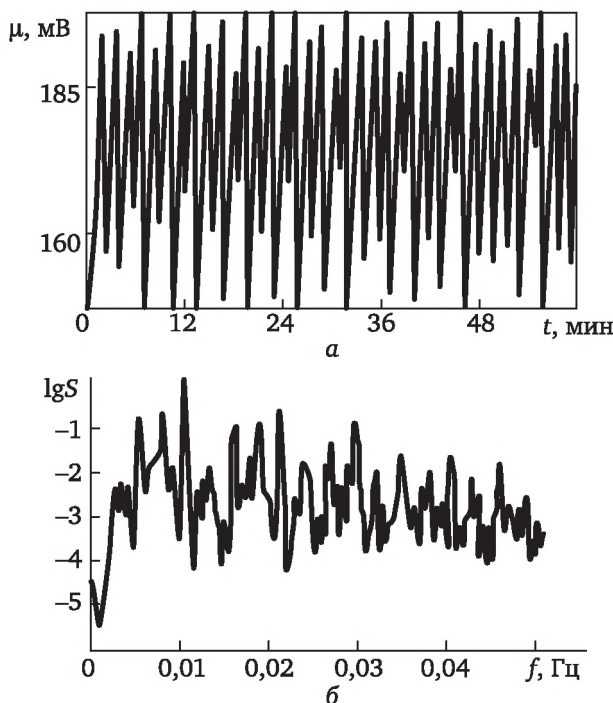


Рис. 4.30. Хаотическая динамика реакции Белоусова — Жаботинского:

а — колебания концентраций промежуточных соединений;
б — соответствующий спектр мощности [83]

Переमेжаемость и фликкер-шум. Кроме описанных критериев детерминированного хаоса — показателей Ляпунова, автокорреляционной функции и спектра мощности — очень часто применяется еще один весьма простой критерий, основанный на использовании отображения Пуанкаре. Предположим, что фазовый поток, порожаемый динамической системой (4.52), пересекается поверхностью Σ . Отметим на этой поверхности точки 1, 2, 3, 4, в которых фазовый поток пересекает Σ в определенном направлении (рис. 4.31).

Пусть фазовое пространство системы является трехмерным. Тогда, если на сечении Σ мы получим конечный набор точек, при эволюции системы последовательно переходящих друг в друга (рис. 4.31, а), в фазовом пространстве этому будет соответствовать движение фазовой точки по предельному циклу, т. е. динамика системы будет периодической. Если точки пересечения потока

с поверхностью Σ образуют инвариантную замкнутую кривую γ , в фазовом пространстве этому соответствует движение по тору (рис. 4.31, б). Следовательно, в этом случае поведение системы будет квазипериодическим.

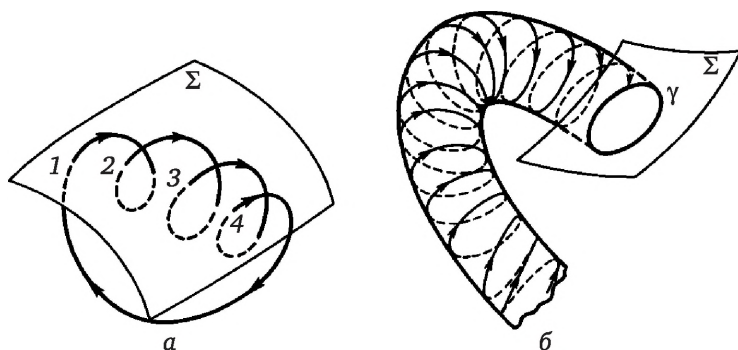


Рис. 4.31. Периодический (а) и квазипериодический (б) режимы движения

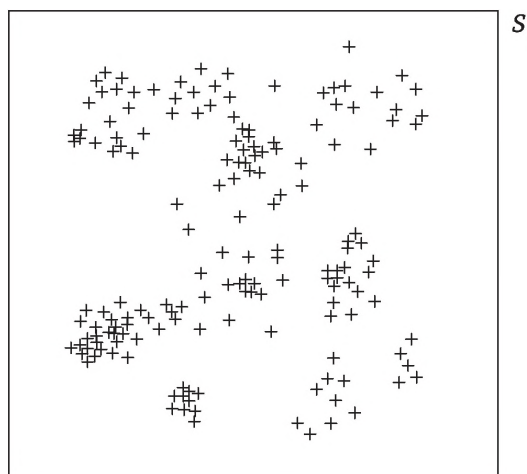


Рис. 4.32. Пример отображения Пуанкаре при хаотическом режиме движения [82]

Когда же траектория динамической системы на поверхности Σ представлена множеством точек, нерегулярным образом заполняющих некоторые области (рис. 4.32), это указывает на присутствие в фазовом пространстве странного аттрактора, т. е. на хаотичность режима движения.

Введем понятие перемежаемости. Под *перемежаемостью* будем понимать такой вид сигнала, в котором случайным образом чередуются длинные регулярные (ламинарные) фазы (так называемые окна) и относительно короткие нерегулярные всплески. Такие сигнала-

лы обнаруживаются во многих экспериментах. Замечено также, что число хаотических всплесков нарастает при увеличении внешнего параметра, а это означает, что перемежаемость представляет собой непрерывный переход от регулярного движения к хаотическому.

Таблица 4.7

Системы, в которых наблюдается фликкер-шум

Система	Вид сигнала
Пленочное (угольное) сопротивление	Ток
Металлическая пленка	
Полупроводник	
Контакт металлов	
Контакт полупроводников	
Сверхпроводник	Поток жидкости
Электронная лампа	Ток
Плоскостной диод	
Диод Шоттки	
Диод Зеннера (стабилитрон)	
Биполярный транзистор	
Полевой транзистор	Напряжение на термопаре
Конвективная ячейка	
Аккумулятор	Напряжение
Процесс коррозии	
Электромембранные системы	
Мембрана нервной клетки	Потенциал
Кварцевый колебательный контур	Частота
Земля (вращение, усредненное за пять дней)	
Источники звука и речи	Громкость
Движение по шоссе	Транспортный поток

Из экспериментальных наблюдений известно [2], что для большого числа разнообразных физических систем (см. табл. 4.7) спектр мощности $S(f)$ расходится на низких частотах по степенному закону $1/f^n$. Такое явление называется *фликкер-шумом*.

4.5.2. Анализ временных рядов на основе фликкер-шумовой спектроскопии

В работах [69, 85—87] предложен подход к анализу временных рядов решений системы уравнений (4.52) или полученных экс-

периментально, описывающих периодическую или хаотическую динамику. Полагается, что измеряемая переменная достаточно хорошо отражает общую динамику системы, а топология аттрактора может быть восстановлена из наблюдений только $x(t)$. При этом допускается, что сигнал $x(t)$ не зависит от значений, принимаемых им же в более поздний момент времени $x(t + \tau)$, где параметр τ называется *запаздыванием*. Это позволяет в качестве фазового пространства выбирать совокупность переменных $x(t)$, $x(t + \tau)$, $x(t + 2\tau)$, ..., $x(t + n\tau)$ (где n — целое число) и выявлять индивидуальные особенности исследуемых процессов по распределению в этом пространстве изображающих точек (*корреляционная размерность*) и по структуре их временного упорядочивания вдоль траектории (коэффициенты Ляпунова, энтропия Колмогорова).

Согласно данной методологии [69, 85—87] в качестве извлекаемых из временных рядов характеристик рассматривается ограниченное число параметров: размерности аттрактора, характеристики сечения Пуанкаре, коэффициенты Ляпунова, энтропия Колмогорова. Использование данных подходов для обработки экспериментально получаемых временных рядов и извлечения содержащейся в них количественной информации иногда сопряжено с трудностями однозначного определения искомых параметров: корреляционной размерности и размерности p пространства, в которое оказывается «вложенным» аттрактор; коэффициентов Ляпунова и динамической энтропии Колмогорова [88]. Поэтому, как правило, в соответствующих работах представляется весьма ограниченное число определяемых параметров, и на этой основе однозначная параметризация анализируемых состояний сложных исследуемых систем вряд ли возможна.

С. Ф. Тимашевым с сотрудниками выполнены работы [36, 88—92], в которых разрабатывается новый динамический подход к анализу временных рядов, названный разработчиками *фликкер-шумовой спектроскопией* [36, 88—92]. В основе развиваемой в [36, 88—92] методологии — системный взгляд на науку о сложном, на процессы эволюции открытых диссипативных систем в условиях нелинейных взаимодействий между элементами систем и подсистем, на динамику образования сложных пространственных структур в условиях прохождения энергетических и массовых потоков через формирующуюся систему с нелинейными взаимодействиями между ее фрагментами различных пространственных масштабов.

Системность данной концепции базируется на двух основных постулатах:

- наличие иерархического порядка (для пространственно-временных уровней внутренней организации системы);
- информационная значимость нерегулярностей измеряемых динамических переменных.

Исходная позиция концепции фликкер-шумовой спектроскопии [36, 88—92] — нерегулярный вид пространственных и временных зависимостей измеряемых динамических переменных, фиксируемый в разнообразных временных рядах для физико-химических и природных процессов, что выражается в резких скачкообразных изменениях их величин при вариации величины скачков в больших диапазонах. При этом каждый из выделенных фрагментов таких эволюционных зависимостей даже при анализе стационарных процессов, будучи увеличенным в масштабе, являет тот же тип нерегулярного поведения. Такой характер эволюции дает основание полагать, что не все точки на пространственной или временной оси информационно равноправны.

Для определенности в [36, 88—92] рассматриваются эволюционные зависимости $V(t)$ (измеряемые переменные) в предположении, что для пространственных рядов $h(x)$ характер всех полученных ниже закономерностей такой же. В [36, 88—92] предполагается, что если рассматривать некоторый i -й пространственно-временный уровень эволюции, то на характерных для этого уровня временах некоторые малые интервалы содержат основную информацию о структурно-энергетическом состоянии анализируемой системы. При этом длительность временных промежутков между указанными интервалами также оказывается информационно значимой, и на каждом из таких промежутков также могут быть зафиксированы содержащие информацию о состоянии системы малые интервалы временного уровня меньшего масштаба и т. д. Внутри каждой из таких анализируемых последовательностей между измеряемыми динамическими переменными существуют корреляционные взаимосвязи разного типа, и параметры, их характеризующие, несут информацию о динамическом состоянии рассматриваемой нелинейной системы. Переход системы из одного информационно значимого состояния в другое, отличающееся от предыдущего структурно-энергетическими характеристиками, отражается в изменении фиксируемого значения динамической переменной $V(t)$ и фиксируется моментом реализации необратимости в данном переходе.

Для того чтобы использовать эти физические идеи в качестве основы для построения методологии анализа временных рядов, авторы [36, 88—92], идеализируя описанный образ, представили все информационно значимые малые интервалы, принадлежащие различным i -м пространственно-временным уровням, в виде точек. При этом каждая такая точка является носителем информации о структурно-энергетическом состоянии системы в этот момент времени, т. е. выступает как маркер нерегулярностей разного типа для рассматриваемой системы. Нулевая длительность каждого мига означает, что значение исследуемой функции в каждой из таких точек с необходимостью должно содержать сингулярность в этой точке, т. е. представляться

в виде суммы обобщенной функции с нулевым носителем (в виде суммы по δ -функциям (всплескам) и их производным) и функций с разрывами разного типа: θ -функции (скачки) Хевисайда и функций с разрывом производной 1-го, 2-го и более высоких порядков. Тем самым в [36, 88—92] предполагается, что вся основная информация об эволюционном процессе содержится лишь в указанных сингулярностях и разрывах этой идеализированной функции, которые и рассматриваются в качестве основных маркеров эволюционного процесса. Постулируется, что наиболее общий вид эволюции динамической переменной $V(t)$ для i -го пространственно-временного уровня характеризуется относительно слабыми изменениями переменной на относительно протяженных временных интервалах — ламинарных фазах — с характерными длительностями T_0^i и резкими прерываниями такой эволюции короткими δ -всплесками длительности τ_0^i ($\tau_0^i \ll T_0^i$). Заметим, что кроме δ -всплесков на тех же характерных временах T_0^i происходят скачкообразные (типа θ -функции) изменения значений динамической переменной длительности τ_0^i , на последующем ламинарном участке сопровождающиеся разрывами производных. Такие θ -скачки и разрывы производных авторы [36, 88—92] отнесли к первому типу θ -скачков и разрывов производных, полагая, что кроме них для переменной $V(t)$ могут быть характерны также скачкообразные изменения ламинарного фона на коротких интервалах τ_1^i . Для характерных интервалов времени между такими θ -скачками (они были отнесены к θ -скачкам второго типа) ввели обозначение T_1^i , полагая, что $\tau_1^i \ll T_1^i$. Принятие гипотезы масштабной инвариантности означает, что общий вид временной эволюции с указанными δ -всплесками и θ -скачками динамической переменной сохраняется для каждого из пространственно-временных масштабов рассматриваемой эволюции.

Представление модельной функции $V(t)$ в виде нерегулярных и ламинарных составляющих позволило в [36, 88—92] получить для нее достаточно простые аналитические выражения для зависимостей, которые рассчитываются для экспериментально получаемых временных рядов, с тем чтобы из сопоставления теоретических и экспериментальных закономерностей извлечь феноменологические параметры изучаемой динамической системы. При этом в [36, 88—92] анализировали спектр мощности — спектральную плотность $S(f)$ (где f — частота) автокоррелятора $g(\tau) = \langle V(t)V(t + \tau) \rangle$ измеряемой динамической переменной:

$$S(f) = 2 \int_0^{\infty} \cos(2\pi f\tau) g(\tau) d\tau,$$

$$g(\tau) = 2 \int_0^{\infty} \cos(2\pi f\tau) S(f) df, \quad (4.68)$$

а также разностные моменты $\vartheta_{(p)}(\tau)$ различного порядка p :

$$\Phi_{(p)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t + \tau)]^p \rangle, \quad (4.69)$$

где величина τ характеризовала временной интервал между двумя анализируемыми значениями $V(t)$.

Известно, что независимость спектральной плотности $S(f)$ от частоты во всем диапазоне частот (белый шум), а разностных моментов $\vartheta_{(p)}(\tau)$ от времени запаздывания τ указывает на отсутствие корреляционных связей между последующими событиями и предшествующими. Однако в каждом конкретном случае надо уточнять и конкретизировать, о корреляции каких качеств эволюционного процесса идет речь. В методологии, развиваемой в [36, 88—92], такие различные качества формируют введенные нерегулярности, и вводимые ниже параметры эволюционных процессов определялись через совокупные свойства моментов времени и амплитуд введенных нерегулярностей, характеризующих скорость потери корреляционных связей в последовательности рассматриваемых маркеров.

Согласно [91], для получения выражения для спектра мощности $S(f)$ удобно представить сигнал $V(t)$ в виде суммы двух слагаемых: сингулярного $V_S(t)$, формирующегося δ -всплесками динамической переменной, и регулярного $V_R(t) = V(t) - V_S(t)$, определяемого той частью зависимости $V(t)$, из которой вычтены δ -всплески, но сохранены θ -скачки динамической переменной. В этом случае в [92] получили

$$S(f) = S_S(f) + S_R(f), \quad (4.70)$$

$$S_R(f) = 2 \int_0^{\infty} \cos(2\pi f \tau) \langle V_R(t) V_R(t + \tau) \rangle d\tau.$$

Первый блок инвариантных параметров. Для соответствующей i -му пространственно-временному уровню зависимости $S_S(f)$, которая формируется сингулярной частью $V_S(t)$, т. е. δ -всплесками динамической переменной $V(t)$, в низкочастотном пределе $2\pi f T_0^i \ll 1$ получили [91]

$$S_S(f) = 2 \int_0^{\infty} \Phi_0^i(\eta) \cos(2\pi f T_0^i \eta) d\eta, \quad (4.71)$$

где введенная функция Φ_0^i характеризует эффективную (с учетом амплитуд δ -всплесков) плотность δ -всплесков в исследуемой эволюции. В соответствии с размерностью $[V^2]$ [с] введенной функции $\Phi_0^i(z)$ ее можно представить в форме

$$\Phi_0^i(\eta) = \frac{k}{4\pi} T_0^i \chi_0(b_0^i \eta). \quad (4.72)$$

Здесь k — константа размерности $[V^2]$; $\chi_0(b_0^i \eta)$ — безразмерная функция; b_0^i — безразмерный масштабный фактор i -го пространственно-временного уровня.

С учетом формулы (4.72) выражение (4.71) принимает вид [91]

$$S_S(f) = \frac{k}{K_0 \pi} \int_0^\infty \chi_0(x) \cos(Zx) dx, \quad (4.73)$$

где $K_0 = \frac{b_0^i}{T_0^i}$, $Z = \frac{2\pi f}{K_0}$.

Введенный масштабно-инвариантный параметр K_0 не зависит от номера пространственно-временного уровня, т. е. K_0 может рассматриваться как инвариант исследуемого процесса. Для функции $\chi(z)$ выбрали аппроксимации, адекватно представляющие возможные типы затянутой во времени неэкспоненциальной, нелинейной релаксации в исследуемых системах, сопровождающейся возможными структурными перестройками [91]:

- фликкер-шумовую аппроксимацию

$$\chi(z) = z^{-\mu}, \quad 0 < \mu < 1; \quad (4.74)$$

- аппроксимацию Леви

$$\chi(z) = \exp[-(\lambda_0 z)^s], \quad 0 < s < 2; \quad (4.75)$$

- модифицированную аппроксимацию Леви

$$\chi(z) = \exp[-(\lambda_0 z)^s - (v_0 z)^q], \quad 0 < s < 2, \quad q > 2, \quad (4.76)$$

где μ , λ_0 , s , v_0 и q — параметры.

Неравенство $0 < s < 2$ в формулах (4.75) и (4.76) обеспечивает положительную определенность величины $S_S(f)$ при отношении $m = v_0/\lambda_0 \sim 1$ и $q \approx 2 \div 4$. В случае (4.74) получили, что $S_S(f) \sim f^{-(1-\mu)}$.

Аппроксимация Леви (4.75) соответствовала случаю, когда спектр мощности не зависел от частоты в пределе $f \ll f_0 \equiv [\lambda_0 K_0 / (2\pi)]$ (случай «потери памяти» на временах, превосходящих $t_M \sim f_0^{-1}$) и падал с ростом частоты по степенному закону f^{-n} , где $n = s + 1$ и $1 < n < 3$ в диапазоне частот $f_0 \ll f \ll K_0/(2\pi)$.

Модифицированное приближение Леви (4.76) также соответствовало случаю, когда спектр мощности не зависел от частоты при $f \rightarrow 0$ и падал с ростом частоты как f^{-n} . Однако в этом случае параметр n превышал вышеупомянутую величину $n = 3$ в пределе высоких частот и мог соответствовать всему возможному диапазону изменений величин n , если $q \approx 2 \div 4$.

Следует указать, что для аппроксимации Леви была получена аналитическая зависимость $S_S(f)$ при $s = 0,5$ и $s = 1$. Безразмерный параметр n характеризовал в [91] степень потери корреляции-

онных связей в последовательности δ -всплесков с учетом их амплитуд на относительно малых временных интервалах ($\Delta t \ll t_M \sim f_0^{-1}$). Случаи (4.75) и (4.76) продемонстрировали новые возможности в описании нерегулярностей эволюционных процессов при введении для них нового типа самоподобия, относящегося к корреляциям среди нерегулярностей лишь одного типа — последовательности δ -всплесков. При этом для описания таких корреляционных связей вводился не один, а несколько (два или более) феноменологических параметров. В [91] также отметили, что $S_S(f) \rightarrow 0$, если в последовательности δ -всплесков нет корреляций, т. е. реализуется распределение Пуассона при $\mu \rightarrow 0$, $s \rightarrow 0$, $\lambda_0 \rightarrow 0$. Очевидно, что по мере уменьшения частоты f неравенство $f \ll 1/(2\pi T_0)$ реализуется для большего числа пространственно-временных уровней.

При решении практических задач нахождения этих феноменологических параметров вместо рассмотрения аппроксимаций (4.74)—(4.76) для общих выражений (4.73) в [91] анализировали интерполяционное выражение

$$S_S(f) \approx S_S(0) \frac{1}{1 + (2\pi f T_0)^n}. \quad (4.77)$$

Здесь наряду с $T_0^{-1} \equiv \lambda_0 K_0$ и n введен эффективный феноменологический параметр процесса $S_S(0)$.

Уравнения (4.73), (4.77) формируют первый блок инвариантных параметров, которые характеризуют самоподобие среди наиболее резких нерегулярностей в эволюционном процессе — последовательности динамических δ -всплесков. Однако для нахождения указанных феноменологических параметров из анализа спектров мощности, рассчитанных на основе экспериментально найденных временных рядов, необходимо вычислить зависимость $S_R(f)$, которая была найдена из выражения для $\vartheta_{(2)}(t)$ [89—91]:

$$S_R(f) = \int_0^{\infty} \cos(2\pi f \tau) [\Phi_2(\infty) - \Phi_2(\tau)] d\tau. \quad (4.78)$$

Второй блок инвариантных параметров. Как показано в [89, 90], зависимости $\vartheta_{(p)}(t)$ формируются лишь θ -скачками динамических переменных $V(t)$. Простейшая интерполяционная зависимость для разностных моментов порядка p в случае, когда вклад θ -скачков второго типа пренебрежимо мал, имеет вид

$$\Phi_{(p)}(t) \approx \Sigma_1(p) \cdot \sigma^p \cdot [1 - \Gamma^{-1}(H_1) \Gamma(H_1, \lambda_1 K_1 t)]^p. \quad (4.79)$$

Здесь $\Sigma_1(p)$ — параметр, характеризующий экспериментально определяемые значения $\vartheta_{(p)}(\infty)$ [$\Sigma_1(2) = 2$]; σ — дисперсия (среднеквадратичное значение) динамической переменной $V(t)$;

$$\sigma^2 = \frac{1}{2} \Phi_{(2)}(\infty);$$

H_1 — константа Хеста; λ_1 — параметр; K_1 — второй масштабнo-инвариантный параметр процесса; $\Gamma(s)$ и $\Gamma(s, x)$ — соответственно гамма-функция и неполная гамма-функция ($s > 0$ и $x \geq 0$).

В частных случаях в [91] получили

$$\Phi_{(p)}(t) \approx \Sigma_1 \Gamma^{-p}(1 + H_1) \cdot \sigma^p (\lambda_1 K_1 t)^{pH_1} \quad (4.80)$$

при $\lambda_1 K_1 t < 1$;

$$\Phi_{(p)}(t) \approx \Sigma_1 \cdot \sigma^p \cdot [1 - \Gamma^{-1}(H_1) \cdot (\lambda_1 K_1 t)^{H_1-1} \exp(-\lambda_1 K_1 t)]^p \quad (4.81)$$

при $\lambda_1 K_1 t > 1$.

В случае когда вкладом θ -скачков второго типа пренебречь нельзя, при анализе использовали более общую интерполяционную зависимость

$$\Phi_{(p)}(t) \approx \Sigma_1(p) \cdot \sigma_1^p \cdot [G(H_1, T_{11}^{-1}t) + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1} G(H_2, T_{12}^{-1}t)]^p, \quad (4.82)$$

где

$$G(H_j, LT_{1j}^{-1}t) = 1 - \Gamma^{-1}(H_j) \cdot \Gamma(H_j, T_{1j}^{-1}t), \quad j = 1, 2,$$

где индексы $j = 1, 2$ характеризуют параметры, ассоциированные с θ -скачками первого и второго типа; H_j — константа Хеста, характеризующая среднюю скорость изменения величины динамической переменной за счет реализации θ -скачков второго типа на временных интервалах, меньших времени корреляции T_{1j} ; σ_j — дисперсия динамической переменной $V(t)$, связанная с вариацией θ -скачков j -го типа [$\Phi_{(2)}(\infty) = 2(\sigma_1 + \sigma_2)^2$]; γ — параметр, характеризующий относительный вклад θ -скачков второго типа.

Уравнения (4.79)—(4.82) могут быть использованы для получения информации о феноменологических параметрах H_1 и $\lambda_1 K_1$ исследуемой системы на основе сопоставления этих зависимостей с соответствующими выражениями, полученными из экспериментально измеренных временных рядов. Тета-скачки (θ -скачки) второго типа дают вклад в зависимости $\Phi_{(p)}(t)$ на больших временных интервалах, когда $t \gg T_1$. В этом случае должны быть введены добавочные параметры H_2 и $\lambda_2 K_2$.

Уравнения (4.79)—(4.82) формируют второй блок инвариантных параметров, которые характеризуют самоподобие в динамике «потери памяти» о значениях переменной $V(t)$ в некоторые фиксированные моменты времени в ходе эволюции. Эта динамика полностью реализуется через θ -скачки динамической переменной.

Соответствующие феноменологические параметры находятся из сопоставления разностных моментов различных порядков, рассчитанных на основе экспериментально найденных временных рядов (4.79)—(4.82).

Параметр $S_R(f)$. Очевидно, что зависимость $S_R(f)$, получаемая при подстановке (4.79) в (4.78), функционально может быть аппроксимирована зависимостью [92]

$$S_R(f) \approx S_R(0) \frac{1}{1 + (2\pi f T_1)^{2H+1}}, \quad (4.83)$$

но с параметрами, отличающимися в общем случае от соответствующих параметров выражения (4.77):

$$S_R(0) \neq S_S(0), \quad T_1^{-1} \equiv \lambda_1 K_1 \neq \lambda_0 K_0, \quad 2H_1 \neq n-1. \quad (4.84)$$

Параметр $S_R(0)$ оценивали [91], анализируя полученные из эксперимента зависимости $\vartheta_{(2)}(t)$ с использованием (4.78)—(4.79):

$$S_R(0) = 4\sigma^2 H_1 T_1 - \frac{2\sigma^2}{\Gamma^2(H_1)} \int_0^\infty d\tau \Gamma^2\left(H_1, \frac{\tau}{T_1}\right) \leq 4\sigma^2 H_1 T_1. \quad (4.85)$$

Суммарный спектр мощности $S(f)$. При сопоставлении спектров мощности, определяемых на основе экспериментально найденных временных рядов, с общими феноменологическими соотношениями удобно, в соответствии с (4.70), представлять суммарный спектр $S(f)$ в виде суммы интерполяционных выражений (4.77) и (4.83). Соответствующий анализ позволил авторам [36, 88—92] в каждом конкретном случае выделять вклады в $S(f)$, обусловленные различными нерегулярностями — δ -всплесками и θ -скачками динамической переменной, и определять величины введенных выше параметров.

Для ориентировки в величинах параметров, получаемых при сопоставлении (4.77)—(4.81) с соответствующими зависимостями, построенными на основе экспериментально найденных временных рядов, приведем значения параметров, полученных авторами [36, 88—92], для хорошо известных частных случаев:

а) диффузия Фика:

$$2H = 1; \quad n = 2H + 1 = 2;$$

б) диффузия Леви:

$$2H = s; \quad n = s + 1; \quad 0 < s < 2;$$

$0,5 < H < 1$ — «усиленная» диффузия;

$H < 0,5$ — диффузия с «геометрическими стеснениями»;

в) модифицированное приближение Леви:

$$H > 2; \quad n = 2H + 1 > 3;$$

г) полностью развитая турбулентность (закон Колмогорова — Обухова):

$$2H = 2/3; \quad n = 2H + 1 = 5/3;$$

д) турбулентная диффузия (расстояние между двумя пассивными частицами в турбулентном потоке):

$$2H = 3; \quad n = 2H + 1 = 4.$$

Сопоставление величин параметров, получаемых из анализа временных рядов, с определяемыми для указанных частных случаев позволяет качественно представить характер тех сложных процессов, которые обуславливают исследуемую эволюцию.

Для анализируемых процессов выражения как для спектров мощности, так и для структурных функций оказываются одинаковыми (инвариантными) для каждого из пространственно-временных уровней рассматриваемой системы. Вводимые при этом соответствующие феноменологические параметры достаточно полно и однозначно характеризуют состояние эволюционирующей системы, выступая, по выражению авторов этой методологии, как ее «паспортные данные» и характеризуя скорость потери корреляционных связей между нерегулярностями первого типа (δ -всплесками динамической переменной), а также динамику «потери памяти» о значении динамической переменной в некой точке с течением времени.

Использование фликкер-шумовой спектроскопии для получения информации о электромембранной системе было проведено Е. Будниковым [37]. Схема измерительной установки и результаты измерений флуктуаций разности потенциалов электромембранной системы приведены на рис. 4.2—4.5. Полученный в [37] спектр мощности флуктуаций мембранного потенциала при плотности тока, превышающей предельную в 7 раз, представлен на рис. 4.33.

Показатель степени n , определяемый в [37], согласно соотношению (4.77) зависит от величины тока, протекающего через мембрану. На рис. 4.34 приведены зависимости, полученные для n в [37], при различной вязкости электролита. Показатель n достигает предельного значения $n = 3$ при плотности тока, превышающей предельную в 5—7 раз. Следуя методологии фликкер-шумовой спектроскопии, значение $n = 3$ может быть интерпретировано как указание на наличие процесса диффузии, ускоренной по сравнению с молекулярной.

Величина $f_0 = 1/(2\pi T_0)$, характеризующая положение области «запределивания» $S(f)$ при низких частотах, зависит от плотности тока (рис. 4.35) [37]. Предельное значение $f_0 = 0,2$ Гц достигается при плотности тока, превышающей предельную в 5—7 раз. В рамках концепции фликкер-шумовой спектроскопии [36, 88—92] величина $1/f_0$ имеет смысл времени корреляции во временной последовательности анали-

зируемой динамической переменной $V(t)$. Возрастание f_0 при увеличении плотности тока указывает на хаотизацию динамики системы.

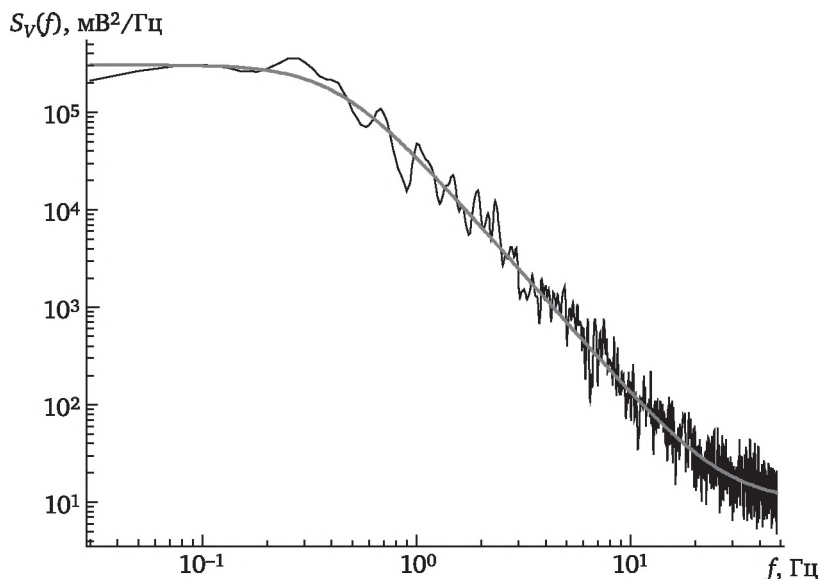


Рис. 4.33. Спектр мощности флуктуаций мембранного потенциала, измеренный для круглой мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl (вязкость относительно воды — 1,17, частота дискретизации — 100 Гц) при плотности тока, превышающей предельную в 7 раз:

гладкая кривая — аппроксимация спектра соотношением (4.78) с параметрами $S_0 = 3,4 \cdot 10^7 \text{ мВ}^2/\text{Гц}$, $f_0 = 1/(2\pi T_0) = 0,44 \text{ Гц}$, $n = 2,4$

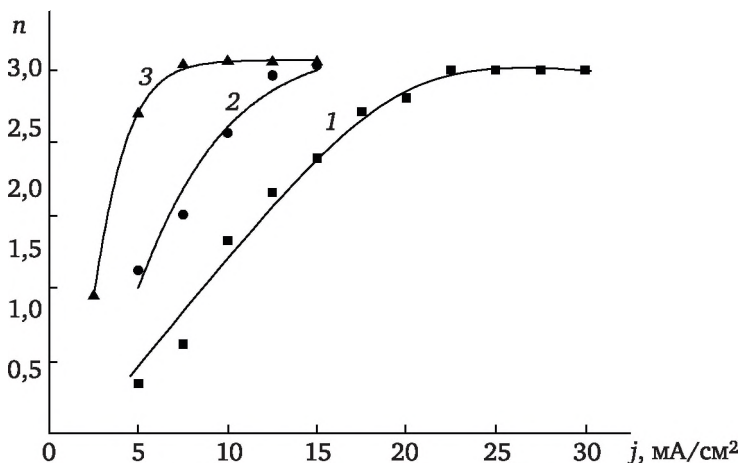


Рис. 4.34. Зависимость параметра n (согласно (4.77)) от плотности тока при различной вязкости раствора (относительно воды):

1 — 1; 2 — 1,17; 3 — 1,22

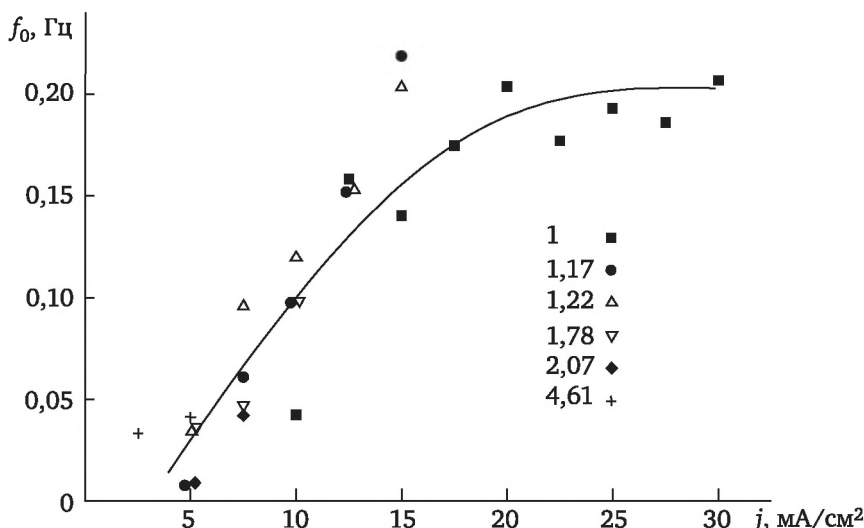


Рис. 4.35. Зависимость параметра $f_0 = 1/(2\pi T_0)$ (согласно (4.78)) от плотности тока для растворов с различной вязкостью относительно воды (указано рядом с соответствующим символом)

Примеры использования фликкер-шумовой спектроскопии для получения информации о динамике сложных открытых диссипативных систем приведены в работах [91—93].

Контрольные вопросы и задания

- 4.1. Дайте определение понятию «детерминированный хаос». Приведите примеры хаотического поведения в химических системах.
- 4.2. Объясните явление перехода к хаосу через бифуркации удвоения периода на примерах процесса кристаллизации и модели Ресслера.
- 4.3. Дайте определение понятию «показатели Ляпунова».

Список литературы

1. Анищенко, В. С. Детерминированный хаос / В. С. Анищенко // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 6. — С. 70—76.
2. Шустер, Г. Детерминированный хаос / Г. Шустер. — М. : Мир, 1988. — 236 с.
3. Grossmann, S. Invariant Distributions and Stationary Correlation Functions of One-Dimensional Discrete Processes / S. Grossmann, S. Thomae // Z. Naturforsch. — 1977. — Vol. 32A. — P. 1953.
4. Feigenbaum, M. J. Quantitative Universality for a Class of Nonlinear Transformations / M. J. Feigenbaum // J. Stat. Phys. — 1978. — Vol. 19. — № 1. — P. 25—52.
5. Coullet, P. Iterations d'Endomorphismes et Groupe de Renormalisation / P. Coullet, J. Tresser // C. R. Acad. Sci. Paris. — 1978. — Ser. A287. — P. 577—588.

6. *Manneville, P.* Intermittency and the Lorenz Model / P. Manneville, Y. Pomeau // *Phys. Lett.* — 1979. — Vol. 75A. — № 1—2.
7. *Ruelle, D.* On the Nature of Turbulence / D. Ruelle, F. Takens // *Commun. Math. Phys.* — 1971. — Vol. 20. — P. 167—192.
8. *Newhouse, S.* Occurrence of Strange Axiom — A Attractors near Quasiperiodic How on T^m , $m \geq 3$ / S. Newhouse, D. Ruelle, F. Takens // *Commun. Math. Phys.* — 1978. — Vol. 64. — № 1. — P. 35—40.
9. *Ландау, Л. Д.* К проблеме турбулентности / Л. Д. Ландау // *ДАН СССР.* — 1944. — Т. 44. — С. 339—342.
10. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика : в 10 т. Т. 6. Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 3-е изд. — М. : Наука, 1986. — 736 с.
11. *Newitt, D.* The Oxidation of Propane / D. Newitt, L. Tchornes // *J. Chem. Soc.* — 1937. — Vol. 57. — P. 1657.
12. *Emeleus, H. J.* The Spectra of the phosphorescent Flames of CS_2 and Ether / H. J. Emeleus // *J. Chem. Soc.* — 1926. — Vol. 48. — P. 2948.
13. *Kondratiev, V.* Spectrum of the cold Flame of Ether / V. Kondratiev // *Acta Physicochim.* — 1936. — Vol. 4. — P. 556.
14. *Гриффитс, Дж.* Термокинетические колебания при гомогенном газофазном окислении / Дж. Гриффитс // *Колебания и бегущие волны в химических системах : сб. науч. тр.* — М. : Мир, 1988. — 720 с.
15. *Bailey, J.* Cyclic Operation of Reaction Systems: Effects of Heat and Mass Transfer Resistane / J. Bailey, F. Norn, R. Lin // *AIChE J.* — 1971. — Vol. 17. — P. 818.
16. *Halstead, M.* A mathematical model of the cool- flame oxidation of acetaldehyde / M. Halstead, A. Prothero, C. Quinn // *Proc. Roy. Soc.* — 1971. — Ser. A. — Vol. 322. — P. 377—403.
17. *Halstead, M.* Modelling the ignitcon and cool-flame limits of acetaldehyde oxidation / M. Halstead, A. Prothero, C. Quinn // *Combust Flame.* — 1973. — Vol. 20. — № 2. — P. 211—221.
18. *Ross, J.* Same new topics in Chemicals / J. Ross // *J. Chem. Phys.* — 1985. — Vol. 82. — № 4. — P. 1924—1936.
19. *Pugh, S. A.* Effects of two periodic perturbations on the oscillatory combustion of acetaldehyde / S. A. Pugh, B. De Kock, J. Ross // *J. Chem. Phys.* — 1986. — Vol. 85. — № 2. — P. 879—887.
20. *Pugh, S. A.* Measurements of $[OH]$, $[CH_3CHO]$ oscillations and phase relations in the combustion of CH_3CHO / S. A. Pugh, H. Kim, J. Ross // *J. Chem. Phys.* — 1987. — Vol. 86. — № 2. — P. 776—784.
21. *Harding, R. H.* Complex oscillations in the combustion of acetaldehyde / R. H. Harding, H. Sevciova, J. Ross // *J. Chem. Phys.* — 1988. — Vol. 89. — № 8. — P. 4737—4742.
22. *Roelofs, M. G.* Heat production in steady states and oscillations / M. G. Roelofs // *J. Chem. Phys.* — 1988. — № 9. — P. 5516—5524.
23. *Noyes, R. M.* Mathematical Model of the Bray-Liebhaafsky Oscillations / R. M. Noyes, L. V. Kalachev, R. J. Field // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 99. — № 11. — P. 3514—3521.
24. *Гервард, Ю. Г.* Периодические реакции и механизм окисления углеводородов / Ю. Г. Гервард, Д. А. Франк-Каменецкий // *Изв. АН СССР.* — 1942. — С. 210.
25. *Dutton, J.* A Study of Oscillatory Processes in a Continuons System / J. Dutton // *Ph. D. Thesis.* — London, 1968.

26. Gray, B. On the Unification of the Thermal and Chain Theories of Explosion Limits / B. Gray, C. Jang // J. Phys. Chem. — 1965. — Vol. 69. — № 8. — P. 2747—2750.

27. Albahadily, F. N. An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid / F. N. Albahadily, M. Schell // J. Chem. Phys. — 1988. — Vol. 88. — № 7. — P. 4312—4319.

28. Bassett, M. R. Experimental evidence of period doubling of tori during an electrochemical reaction / M. R. Bassett, J. L. Hudson // Physica D. — 1989. — Vol. 35. — P. 289—298.

29. Loto, C. A. Electrochemical noise generation during SCC of high strength aluminium alloy / C. A. Loto, R. A. Gottis // Corrosion. — 1989. — Vol. 45. — № 2. — P. 136—141.

30. Gottis, R. A. Electrochemical noise generation during stress corrosion cracking of high strength carbon steel / R. A. Gottis, C. A. Loto // Corrosion. — 1990. — Vol. 46. — № 1. — P. 12—18.

31. Green, M. E. A Study of the noise generated during ion transport across membranes / M. E. Green, M. Yafuso // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 72. — № 12. — P. 4072—4078.

32. Fang, Y. Noise spectra of transport at an anion membrane-solution interface / Y. Fang, Q. Li, M. E. Green // J. Colloid Interface Sci. — 1982. — Vol. 86. — № 1. — P. 185—190.

33. Li, Q. Turbulent light scattering fluctuation spectra near cation electrodialysis membrane / Q. Li, Y. Fang, M. E. Green // J. Colloid Interface Sci. — 1983. — Vol. 91. — № 2. — P. 412—417.

34. Maletski, F. Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different condition of free convection / F. Maletski, H. W. Rosler, E. Staude // J. Membr. Sci. — 1992. — Vol. 71. — P. 105—115.

35. Колюбин, А. В. Использование фликкер-шумовой спектроскопии для изучения механизма запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / А. В. Колюбин, А. В. Максимычев, С. Ф. Тимашев // Электрохимия. — 1996. — Т. 32. — № 2. — С. 227—234.

36. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е. Ю. Будников [и др.] // Журн. физ. хим. — 1999. — Т. 73. — № 2. — С. 198—213.

37. Будников, Е. Ю. Анализ флуктуационных явлений в области запредельных токов в электромембранной системе : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.17.18 / Будников Егор Юрьевич. — М., 2000. — 115 с.

38. Myerson, A. S. Crystallization in the 1990s. An overview / A. S. Myerson // Crystallization as a separation process. ACS Symposium series. — 1990. — № 438. — P. 1—14.

39. Mullin, J. W. Evidence of molecular cluster formation in supersaturation solutions of citric acid / J. W. Mullin, C. L. Leci // The Philosophical Magazine. — 1969. — Vol. 19. — № 157—163. — P. 1075—1077.

40. Athermal concentration gradients in supersaturated solutions of sucrose / A. T. Allen [et al.] // Nature Physical Science. — 1972. — Vol. 235. — № 53—61. — P. 36—37.

41. Larson, M. A. Solute clustering in supersaturated solutions / M. A. Larson, J. Garside // Chemical Engineering Science. — 1986. — Vol. 41. — № 5. — P. 1285—1289.

42. Lo, P. Y. PhD Dissertation / P. Y. Lo. — New York : Polytechnic University, 1989.
43. Khamskii, E. V. Crystallization from solutions / E. V. Khamskii. — New York : Consultants Bureau, 1969.
44. Hussman, G. A. Characterization of solution structure near the surface of a growing crystal by Raman spectroscopy / G. A. Hussman, M. A. Larson, K. A. Berglund // Industrial Crystallization. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — 1984. — P. 21—26.
45. McMahon, P. M. Raman spectroscopic studies of the structure of super-saturated KNO_3 solutions / P. M. McMahon, K. A. Berglund, M. A. Larson // Industrial Crystallization. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — P. 229.
46. Rustli, I. T. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system — solute clustering in supersaturated solutions / I. T. Rustli, G. L. Schrader, M. A. Larson // Journal of Crystal Growth. — 1989. — Vol. 97. — P. 345—351.
47. Fung K. H., Tang I. N. // Chemical Physics Letters. — 1988. — Vol. 147. — P. 509.
48. Cerreta M. K., Berglund K. A. // Industrial Crystallization. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — P. 233.
49. Fourier Transform Infrared Spectrometer for a Single Aerosol Particle / G. S. Grader [et al.] // Rev. Sci. Instrum. — 1987. — Vol. 58. — № 4. — P. 584—587.
50. Fourier Transform Infrared Spectroscopy of a Single Aerosol Particle / G. S. Grader [et al.] // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 86. — № 11. — P. 5897—5903.
51. Sorell, L. Diffusivity of urea in concentrated saturated and supersaturated solutions / L. Sorell, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1982. — Vol. 28. — P. 772.
52. Chang Y. C., Myerson A. S. // AIChE Journal. — 1984. — Vol. 30. — P. 820.
53. Chang, Y. C. The diffusivity of potassium chloride and sodium chloride near the surface / Y. C. Chang, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1985. — Vol. 31. — P. 980.
54. Chang, Y. C. Diffusional separation in ternary systems / Y. C. Chang, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1986. — Vol. 32. — P. 1747—1749.
55. Chang, Y. C. Cluster diffusion in metastable solutions / Y. C. Chang, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1987. — Vol. 33. — № 4. — P. 697—699.
56. Myerson, A. S. Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions / A. S. Myerson, P. Y. Lo // Journal of Crystal Growth. — 1990. — Vol. 99. — P. 1048—1052.
57. Myerson A. S., Lo P. Y. // J. Crystal Growth. — 1990. — Vol. 110. — P. 20.
58. Kim, S. Diffusion and cluster formation in aqueous solutions of potassium aluminium sulfate / S. Kim, A. S. Myerson, M. Kohl // Journal of Crystal Growth. — 1997. — Vol. 181. — № 1/2. — P. 61—69.
59. Larson, M. A. Solute clustering and interfacial tension / M. A. Larson, J. Garside // Journal of Crystal Growth. — 1986. — Vol. 76. — P. 88—92.
60. Буянов, Р. А. Изучение механизма зарождения и роста кристалла гидроокиси и окиси железа в маточных растворах / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко, И. А. Рыжак // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. XIII. — Вып. 2. — С. 470—478.
61. Kight, A. E. W. Cluster: A fifth state of matter? / A. E. W. Kight // Chemistry in Australia. — 1991. — Vol. 58. — № 8. — P. 328.
62. The effect of solvent-solute and interactions on the rate of a Michael addition in supercritical fluoform and ethane / T. Rhodes [et al.] // Journal of Physical Chemistry. — 1995. — Vol. 99. — № 24. — P. 9903—9908.

63. Свидерский, В. А. Перколяционно-кластерный механизм образования алкоксидных гелей / В. А. Свидерский, В. С. Клименко, С. В. Клименко // Коллоидный журнал. — 1995. — Т. 57. — № 1. — С. 126—128.

64. Михеева, И. Е. Иерархическая структура полугидрата сульфата кальция в условиях, моделирующих получение фосфорной кислоты полугидратным способом : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Михеева Ирина Евгеньевна. — М., 1987. — 156 с.

65. Петров, Ю. М. Кластеры и малые частицы / Ю. М. Петров. — М. : Наука, 1986.

66. Новиков, Д. В. Кластерная структура поверхности триацетилцеллюлозных пленок с малыми добавками поливинилбутираля / Д. В. Новиков, А. В. Варламов // Коллоидный журнал. — 1997. — Т. 59. — № 3. — С. 355—360.

67. Markworth, A. J. Deterministic chaos theory and its application to materials science / A. J. Markworth, J. Stringer, R. W. Rollins // Mrs. Bulletin. — July 1995. — P. 20—28.

68. Kirkaldy, J. S. Deterministic chaos and eutectoid phase transformations / J. S. Kirkaldy // Scripta metallurgica et materialia. — 1990. — Vol. 24. — P. 179—184.

69. Берже, П. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности / П. Берже, И. Помо, К. Видаль. — М. : Мир, 1991. — 368 с.

70. Явление, механизм и энергетические уровни образования дисперсных систем / А. В. Нехорошев [и др.] // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 258. — № 1. — С. 149—153.

71. Свойство коллоидных систем генерировать низкочастотный переменный ток / Н. М. Жаворонков [и др.] // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 270. — № 1. — С. 124—126.

72. Фейгенбаум, М. Универсальность в поведении нелинейных систем / М. Фейгенбаум // Успехи физических наук. — 1983. — Т. 141. — Вып. 2. — С. 341—374.

73. Rossler, O. E. An Equation continuous chaos / O. E. Rossler // Phys. Lett. — 1976. — Vol. 57A. — № 5. — P. 397—398.

74. Гарел, Д. Колебательные химические реакции / Д. Гарел, О. Гарел. — М. : Мир, 1986. — 148 с.

75. Gurel, O. Decomposed partial peeling and limit bundles / O. Gurel // Phys. Lett. — 1977. — Vol. 61A. — № 4. — P. 219—223.

76. Кольцова, Э. М. Математическое моделирование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты / Э. М. Кольцова, Б. А. Максименко, А. В. Гриневич // Теоретические основы хим. технол. — 1991. — Т. 25. — № 5. — С. 686—695.

77. Кольцова, Э. М. К вопросу о механизме синтеза фосфита натрия из фосфорного шлама / Э. М. Кольцова, Г. Г. Ларин, А. Ю. Стругацкая // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т. 67. — № 7. — С. 1065—1070.

78. Системы элементарный фосфор — сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений / Б. А. Трофимов [и др.] // Усп. хим. — 1991. — Т. 60. — № 12. — С. 2619—2632.

79. Электрохимически индуцированные процессы образования производных кислот фосфора. 1. Синтез триалкилфосфатов из белого фосфора / А. С. Ромахин [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 6. — С. 1322—1328.

80. Епифанова, В. С. Об окислении гипофосфита натрия в водных растворах / В. С. Епифанова, Ю. В. Прусов, В. Н. Флеров // Электрохимия. — 1977. — Т. 13. — Вып. 12. — С. 1866—1868.

81. Романова, Н. В. Фосфорноватистая кислота и ее соли / Н. В. Романова, Н. В. Демиденко // Усп. хим. — 1975. — Т. 44. — № 12. — С. 2150.

82. Лоскутов, А. Ю. Введение в синергетику / А. Ю. Лоскутов, А. С. Михайлов. — М. : Наука, 1990. — 269 с.

83. Alternating periodic and chaotic regimes is a chemical reaction — experiment and theory / J. S. Turner [et al.] // Phys. Lett. — 1981. — Vol. 85A. — № 1. — P. 9—12.

84. Видаль, К. Синергетика / К. Видаль. — М. : Мир, 1984. — С. 109—125.

85. Kantz, H. Nonlinear Time Series Analysis / H. Kantz, T. Schreiber. — Cambridge : Cambridge University Press, 1997. — 304 p.

86. Hegger, R. Practical implementation of nonlinear time series methods: the TISEAN package / R. Hegger, H. Kantz, T. Schreiber // Chaos. — 1999. — Vol. 9. — № 2. — P. 413—435.

87. The Analysis of Observed Chaotic Data in Physical Systems / H. Abarbanel [et al.] // Rev. of Modern Phys. — 1993. — Vol. 65. — № 4. — P. 1331—1392.

88. Тимашев, С. Ф. «Новый диалог» с Природой: о законе эволюции природных систем, «стреле времени» и копенгагенской интерпретации квантовой механики / С. Ф. Тимашев // Журн. физ. хим. — 2000. — Т. 74. — № 1. — С. 16—30.

89. Тимашев, С. Ф. Фликкер-шум как индикатор «стрелы времени». Методология анализа временных рядов на основе теории детерминированного хаоса / С. Ф. Тимашев // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 1997. — Т. 41. — № 3. — С. 17—29.

90. Timashev S. F. Complexity and Evolutionary Law for Natural Systems: A «New Dialogue» with Nature — In Looking for a Language as a Means of Intercourse with Nature / S. F. Timashev // Annals of the New York Academy of Sciences. — 1999. — Vol. 879. — June 30. — P. 129—142.

91. Evolution of dynamical dissipative systems as a temporal «colour» fractal / S. F. Timashev [et al.] // Mathematical Models of Non-Linear Excitations, Transfer, Dynamics and Control in Condensed Systems and Other Media. — New York : Plenum Publishing Corporation, 1999. — P. 17—50.

92. Методология анализа временных рядов на основе теории детерминированного хаоса / С. Ф. Тимашев [и др.] // Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. — М. : Научный мир, 1998. — Гл. 38. — С. 386—397.

93. Анализ флуктуационных явлений в процессе электрохимического выделения водорода на платине / Е. Ю. Будников [и др.] // Журн. физ. хим. — 1999. — Т. 73. — № 3. — С. 530—537.

Глава 5

УПРАВЛЕНИЕ ХАОСОМ

Под *стабилизацией хаотического поведения динамических систем* подразумевается искусственное создание в изучаемой системе устойчивых (периодических) колебаний посредством внешнего воздействия. Стабилизация хаотического поведения динамических систем может быть осуществлена двумя различными способами:

- первый способ обеспечивает выведение системы из хаотического на регулярный режим посредством внешних возмущений, реализованных без обратной связи. Этот метод не учитывает текущее состояние динамических переменных системы. Данный способ стабилизации хаотической динамики называется *подавлением хаоса* [1] или *контролированием (управлением) хаотической динамики без обратной связи*;

- второй способ реализуется посредством корректирующего воздействия в соответствии с требуемым значением динамических переменных и, таким образом, вовлекает обратную связь как необходимую компоненту системы. Такой способ стабилизации хаотической динамики называется *контролированием хаоса с обратной связью*.

5.1. Управление без обратной связи. Дестохастизация

5.1.1. Подавление хаотических колебаний в системах, описываемых квадратичным отображением

Рассмотрим семейство однопараметрических квадратичных отображений вида

$$F_{\lambda} : x_{n+1} = \lambda x_n(1 - x_n), \quad (5.1)$$

где λ — управляющий параметр.

В зависимости от значений параметра λ отображение (5.1) имеет два различных типа поведения: регулярный и хаотический. Обозначим множество значений параметра λ , отвечающее хаотическому поведению отображения F_{λ} через A_S . Допустим, что на отображение F_{λ} при $\lambda \in A_S$, от итерации к итерации действует параметрическое возмущение с периодом $T = 2$, такое, что $g^{(1)}(\lambda) \equiv \lambda_1$, $g^{(2)}(\lambda) \equiv \lambda_2$.

А. Ю. Лоскутовым и А. И. Шишмаревым была доказана следующая теорема [2].

Теорема 5.1. *Существует такое подмножество A_d множества A_S , состоящее из пар $\lambda_1^{dj}, \lambda_2^{dj}, j = 1, 2, \dots \in A_d \in A_S$, что отображение*

$$\begin{aligned} F_\lambda : x_{n+1} &= \lambda x_n(1 - x_n), \\ G : \lambda_{n+1} &= g(\lambda_n), \\ G : \lambda &\rightarrow g(\lambda) \end{aligned} \quad (5.2)$$

порождает устойчивые циклы конечного периода.

Смысл этой теоремы заключается в том, что определенное периодическое параметрическое возмущение квадратичного отображения (5.2) переводит его из семейства хаотических отображений в семейство регулярных, т. е. происходит подавление хаотических колебаний.

Поскольку многие физико-химические системы (или их отображения на сечении Пуанкаре) описываются отображениями типа (5.1), приводим доказательство теоремы так, как это было сделано в работе [2].

Доказательство теоремы 5.1 [2]. Для доказательства достаточно указать в отображении (5.2) хотя бы одну пару параметров λ_1^d, λ_2^d из множества A_S , удовлетворяющих условию теоремы.

Запишем отображение (5.2) в виде

$$\begin{aligned} x_{2n+1} &= f_1(x_{2n}, \lambda_1) = \lambda_1 x_{2n}(1 - x_{2n}), \\ x_{2n+2} &= f_2(x_{2n+1}, \lambda_2) = \lambda_2 x_{2n+1}(1 - x_{2n+1}), \end{aligned} \quad (5.3)$$

где $\lambda_1, \lambda_2 \in A_S$.

Рассмотрим следующие функции:

$$\begin{aligned} f_1(f_2) &= \varphi_1(x, \lambda_1, \lambda_2), \\ f_2(f_1) &= \varphi_2(x, \lambda_1, \lambda_2). \end{aligned}$$

Легко проверить, что φ_1 порождает нечетные номера итераций, генерируемых отображением (5.3), а φ_2 порождает четные итерации. Поэтому, определив начальное значение x_0 и первую итерацию, $x_1 = f_1(x_0)$, отображение (5.3) представим в виде

$$x_{2n+1} = \varphi_1(x_{2n-1}, \lambda_1, \lambda_2), \quad (5.4a)$$

$$x_{2n+2} = \varphi_2(x_{2n}, \lambda_1, \lambda_2). \quad (5.4b)$$

Каждое из отображений φ_1 и φ_2 , начиная со второй итерации, совершает преобразование независимо друг от друга. Поэтому отображение (5.3) состоит из двух последовательно выполняемых итераций (5.4а) и (5.4б). Следовательно, любой цикл периода 2τ отображения (5.3), будет циклом периода τ и отображения (5.4а) и (5.4б). Каждый из циклов периода τ будет неподвижной точкой $\tilde{x}_i^{(1)}$ отображения $\varphi_1^{(\tau)}$ и неподвижной точкой $\tilde{x}_i^{(2)}$ отображения $\varphi_2^{(\tau)}$. Обратное, вообще говоря, неверно, неподвижными точками функций $\varphi_1^{(\tau)}$ и $\varphi_2^{(\tau)}$ являются не только циклы периода τ , но и циклы периодов $i = \tau/j, j = 2, 3, \dots, \tau$, где i — целое число. Однако поскольку отображение со стохастическим поведением обладает только неустойчивыми циклами, то существование устойчивых неподвижных точек $\tilde{x}_i^{(1)}$ и $\tilde{x}_i^{(2)}$ у отображений $\varphi_1^{(\tau)}$ и $\varphi_2^{(\tau)}$ соответственно, означает, что отображение (5.4), а следовательно и отображение (5.3), имеет регулярную динамику, обусловленную устойчивым циклом какого-либо из периодов $i = 2\tau/j, j = 1, 2, \dots, \tau$, где i — целые числа. Следовательно, необходимо найти величины $\lambda_1 = \lambda_1^d \in A_S, \lambda_2 = \lambda_2^d \in A_S$, при которых отображения $\varphi_1^{(\tau)}$ и $\varphi_2^{(\tau)}$, $\tau < \infty$, имеют устойчивые неподвижные точки.

В [2] были рассмотрены следующие значения параметров для отображения (5.3)—(5.4): $\lambda_1 = 3,67857336\dots, \lambda_2 = 3,97459125\dots$. При $\lambda = \lambda_1$ критическая точка $x_c = 1/2$ квадратичного отображения после трех итераций приходит в неустойчивую неподвижную точку, при $\lambda = \lambda_2$ точка x_c спустя четыре итерации попадает на неустойчивый цикл периода 2. Квадратичное отображение (5.1) обладает хаотическим поведением, когда его критическая точка $x_c = 1/2$ за конечное число итераций попадает на неустойчивый цикл любого периода. Следовательно, $\lambda_1 \in A_S, \lambda_2 \in A_S$. Причем λ_1 и λ_2 образуют одну из пар $\lambda_1 = \lambda_1^d, \lambda_2 = \lambda_2^d$, составляющих подмножество $A_d \in A_S$ и удовлетворяющих условию теоремы: при $\tau = 3$ отображение $\varphi_1^{(3)}$ имеет устойчивые неподвижные точки $\tilde{x}_1^{(1)} = 0,02322532\dots, \tilde{x}_2^{(1)} = 0,30177944\dots, \tilde{x}_3^{(1)} = 0,50067908\dots$, а отображение $\varphi_2^{(3)}$ — точки $\tilde{x}_1^{(2)} = 0,09016720\dots, \tilde{x}_2^{(2)} = 0,83748058\dots, \tilde{x}_3^{(2)} = 0,99364594\dots$. Эти точки образуют в отображении (5.3) устойчивый цикл периода $i = 6$. ■

Существует много других пар чисел, принадлежащих множеству A_d , которые можно определить из численного эксперимента.

Подавление хаоса варьированием частотой периодического воздействия. Теорема 5.1 позволяет понять, что существуют пути управления хаосом, не связанные с обратной связью системы. А понимание того, что имеются области параметров, где возможен контроль над хаосом без привлечения обратной связи, позволяет искать закономерности для представления управляющего параметра таким образом, чтобы подавить хаотические колебания. Чаще всего используют закономерность:

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \sin \omega t, \quad (5.5)$$

где $\lambda_0 \in A_S$; $|\lambda_1| \leq \lambda_0$; ω — определенная частота.

При $\lambda_1 = 0$ параметр $\lambda_0 = \lambda$, система характеризуется хаотическим поведением. Пусть область хаотичности для параметра λ характеризуется интервалом

$$\lambda' \leq \lambda \leq \lambda''. \quad (5.6)$$

Тогда чаще всего параметры λ_0 и λ_1 определяются по соотношениям

$$\lambda_0 = \frac{\lambda' + \lambda''}{2}, \quad |\lambda_1| \leq \frac{\lambda'' - \lambda'}{2}.$$

Для подавления хаоса варьируют частотой периодического воздействия, представленного зависимостью (5.5). Так, в работе [3] рассматривалось подавление хаотических колебаний в системах с квадратичным отображением (5.1) представлением параметра (5.5) логистического отображения в виде

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \cos \left(\frac{2\pi k}{\tau} \right) \quad (5.7)$$

с периодом T , соответствующим окну перемежаемости в хаосе.

В [3] исследованы резонансные свойства логистических отображений численными методами на основе анализа итераций $x_{n+1} = f(x_n, \lambda)$ для периодического возмущенного внешнего параметра, представленного зависимостью (5.7). Вводилось понятие характеристического цикла, являющегося наименьшим в окне перемежаемости. Было показано, что для периода возмущения T , соответствующего периоду характеристического цикла в окне перемежаемости происходит перестройка Фурье-спектра системы: в нем из множества гармоник, характеризующих стохастическое поведение, остается одна выделенная гармоника с периодом, равным периоду возмущения. На рис. 5.1 приведены Фурье-спектры невозмущенного (а) и возмущенного (б) логистического отображения при $\lambda_0 = 3,8$, $\lambda_1 = 0,03$, $T = 3$ для окна $3,828427 < \lambda < 3,856801$ с характеристическим циклом периода $T = 3$ (s^3). Этот эффект представляет собой дестоксификацию системы и носит резонансный характер.

В [3] численными расчетами было также показано, что при фиксированных значениях λ_0 , T и варьировании амплитудой λ_1 возмущение (5.7) диаграммы (x_n, λ_1) имеет характер бифуркационной диаграммы и топологически подобна бифуркационной диаграмме (x_n, λ) для невозмущенного логистического отображения в окрестности рассматриваемого окна перемежаемости (рис. 5.2).

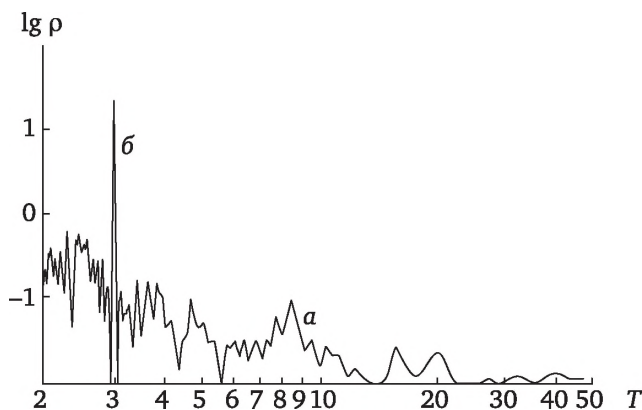
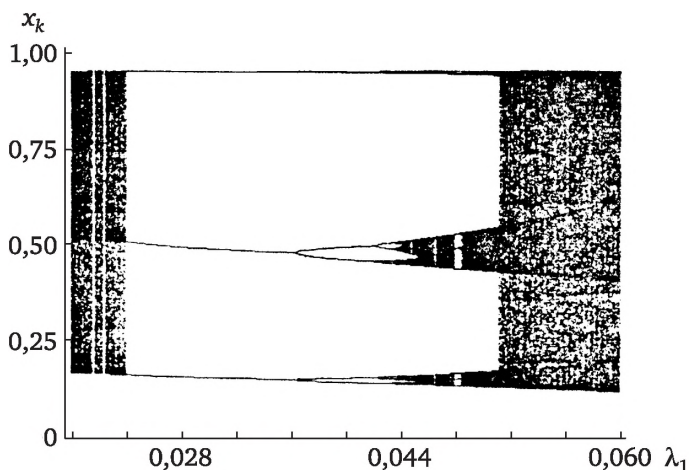


Рис. 5.1. Фурье-спектры логистического отображения при наличии резонанса (условия расчета: $T = 3$ (с³); $3,828 < \lambda < 3,857$; параметры возмущения: $\lambda_0 = 3,8$; $T = 3$; $\lambda_1 = 0,03$):

ρ — спектральная плотность; T — период; a — невозмущенное логистическое отображение; b — возмущенное логистическое отображение



**Рис. 5.2. Бифуркационная диаграмма (x_n, λ_1) возмущенного логистического отображения в окрестности окна с характеристическим периодом $T = 3$ (с³).
Условия расчета: $\lambda_0 = 3,8$; $T = 3$**

5.1.2. Подавление хаоса в биологических системах

Рассмотрим способ подавления хаоса в биологических системах, разработанный А. Ю. Лоскутовым [1, 2] (аналогичный рассмотренному выше), при помощи которого посредством периодического параметрического воздействия на биосистему с хаотическим поведением удастся вывести ее на регулярный режим поведения.

В [4] рассматривается система, моделирующая биогеоценоз, состоящий из N видов микроводорослей и h специализированных зоопланктеров:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_1^{(h)}}{dt} &= -\varepsilon_1^{(h)}\mu_1^{(h)} - \gamma_1^{(h)} \frac{\mu_1^{(h)}\mu_2^{(h)}}{1+a^{(h)}\mu_1^{(h)}} + \beta^{(h)} \frac{\mu_1^{(h)}\mu_0}{1+b^{(h)}\mu_0}, \\ \frac{d\mu_2^{(h)}}{dt} &= -\varepsilon_2^{(h)}\mu_2^{(h)} + \gamma_2^{(h)} \frac{\mu_1^{(h)}\mu_2^{(h)}}{1+a^{(h)}\mu_1^{(h)}}, \\ \sum_{h=1}^N (\mu_1^{(h)} + \mu_2^{(h)}) + \mu_0 &= \mu = \text{const},\end{aligned}\quad (5.8)$$

где μ_1 и μ_2 — биомассы видов соответственно первого и второго трофических уровней; μ_0 — биомасса лимитирующего биогенного элемента (предполагается, что лимитирование всех процессов происходит одним веществом), $\mu_0 \geq 0$; μ — общая биомасса системы в единицах лимитирующего биогенного элемента, $\mu > 0$; $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — коэффициенты распределения биомассы в минеральные компоненты; γ_1 и γ_2 — коэффициенты, характеризующие интенсивность потребления и утилизации видами второго трофического уровня видов первого уровня, $\gamma_1 > \gamma_2 > 0$; a, b — коэффициенты насыщения взаимодействия; β — коэффициент фотосинтеза, $\beta > 0$.

В [3] рассматривается случай, когда $N = 2$. Тогда фазовым пространством системы (5.8) является ограниченная гиперплоскостями

$$\Pi_i = \{x | x_i = 0\}, \quad i = 1, 2, 3, 4; \quad \Pi = \{x | \mu_0 = 0\} \quad (5.9)$$

область четырехмерного евклидова пространства, в котором $x_i \geq 0$, $\mu_0 \geq 0$.

Авторы [4] показали, что система, описываемая уравнениями (5.8), имеет устойчивую точку равновесия в пространстве (5.9) при определенных ограничениях на параметры модели. В [4] численно исследовалась система (5.8) при значениях параметров модели

$$\begin{aligned}\varepsilon_1^{(1)} = \varepsilon_2^{(1)} = \gamma_2^{(1)} = \gamma_2^{(2)} = 1; \quad \gamma_1^{(1)} = \varepsilon_1^{(2)} = \gamma_1^{(2)} = \varepsilon_2^{(2)} = 2; \\ \beta^{(1)} = \beta^{(2)} = \beta; \quad a^{(1)} = a^{(2)} = b = a.\end{aligned}$$

Систему, описываемую уравнениями (5.8), назовем системой I . Система I определяется точкой в трехмерном пространстве параметров $\{\mu, a, \beta\}$. Фрагменты областей, где она устойчива, представлены на рис. 5.3 [4].

Изменим параметры системы I таким образом, чтобы она вышла за пределы устойчивости. Численные исследования [4] показали, что при изменении параметров неподвижная точка теряет устойчивость, возникает устойчивый цикл (т. е. происходит бифуркация Андронова — Хопфа), а также обнаруживаются два типа бифурка-

ций, приводящих систему I к хаотическим режимам: бифуркация удвоения периода и бифуркация рождения двумерного тора. Как показали подробные численные исследования [4—6], если $\beta < 1,4$, то с удалением от устойчивой области устойчивый предельный цикл, претерпевая бифуркации удвоения периода, превращается в странный аттрактор. В пространстве $\{\mu, a, b\}$ были определены области, где система I имела хаотическое поведение. Сечение этих областей плоскостью $a = 0,225$ показано на рис. 5.4.

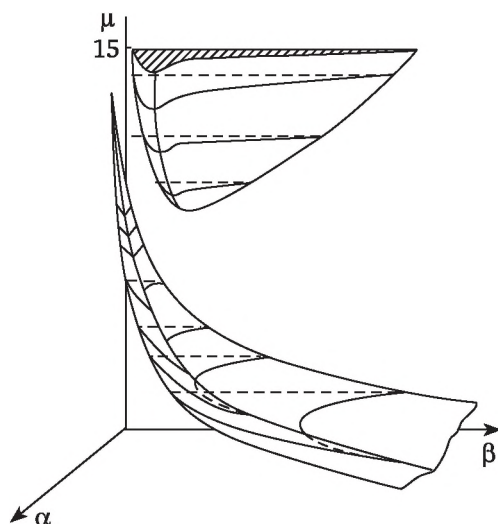


Рис. 5.3. Фрагмент области устойчивости системы

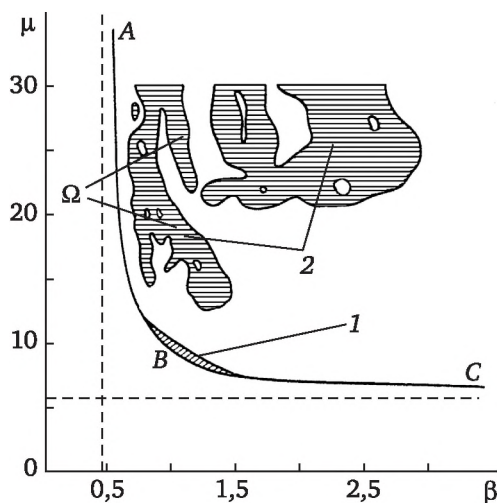


Рис. 5.4. Пространство параметров системы I при $a = 0,225$:

область выше кривой ABC — область существования решений системы I ;
 1 — область устойчивости; 2 — области хаотичности

Анализ спектров режимов поведения системы I позволил заключить [4], что в ряде случаев (на рис. 5.4 в области Ω) ее динамическое поведение может быть описано как периодические колебания фазовой точки с наложенным на них шумом со сплошным спектром (*спиральный хаос*). То есть можно ожидать, что в области спирального хаоса к частотам, близким к частоте таких колебаний или к кратным ей, система I будет чрезвычайно чувствительна. Поэтому дальнейшее исследование системы I проводили [4] только в области спирального хаоса. В качестве параметров управления был выбран коэффициент β , ответственный за интенсивность фотосинтеза. Параметр β возмущали периодическим образом по зависимости (5.5):

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 \sin \omega t. \quad (5.10)$$

Области спирального хаоса соответствуют следующие значения параметров:

$$a = 0,225; \mu = 18; \beta' = 0,99 \leq \beta \leq 1,26 = \beta''.$$

Поэтому в качестве параметров β_0, β_1 брались следующие значения:

$$\beta_0 = \frac{\beta'' + \beta'}{2} = 1,125, \quad |\beta_1| \leq \frac{\beta'' - \beta'}{2} = 0,135. \quad (5.11)$$

Для нахождения эффекта дестохастизации (подавление хаоса без обратной связи) осталось лишь определить частоту ω периодического воздействия управляющего параметра β . Численный анализ показал [4], что если в соотношении (5.9) выбрать величины ω близкие к кратным частотам регулярных колебаний фазовой точки, то наблюдается выход системы из хаотического режима на регулярный, что продемонстрировано на рис. 5.5. При $\beta_1 = 0$ поведение системы имеет характерный хаотический вид (рис. 5.5, а), а при значениях параметров $\beta_1 = -0,105$ и $\omega = 1,275$ в фазовом пространстве наблюдается двукратный предельный цикл (рис. 5.5, б). Численный анализ показал, что для выхода системы I на регулярный периодический режим ей необходимо определенное время, причем чем меньше амплитуда возмущения $|\beta_1|$, тем большее время требуется для переходного периода.

Авторами [3] были определены области дестохастизации (рис. 5.6) в пространстве $(f = \omega/2\pi, \beta_1)$. Эти области занимают малую часть пространства параметров и представляют собой подобие гребенки из узких пиков. Причем система I из области дестохастизации (изменение β_1 и ω таким образом, что параметрическая точка выйдет из заштрихованных зон) проходит через режим, подобный режиму с перемежаемостью [4]: в некоторый момент времени система захватывается периодическим возмущением в регулярный

режим движения, однако полного захвата не происходит, наблюдается срыв и система вновь начинает себя вести хаотически.

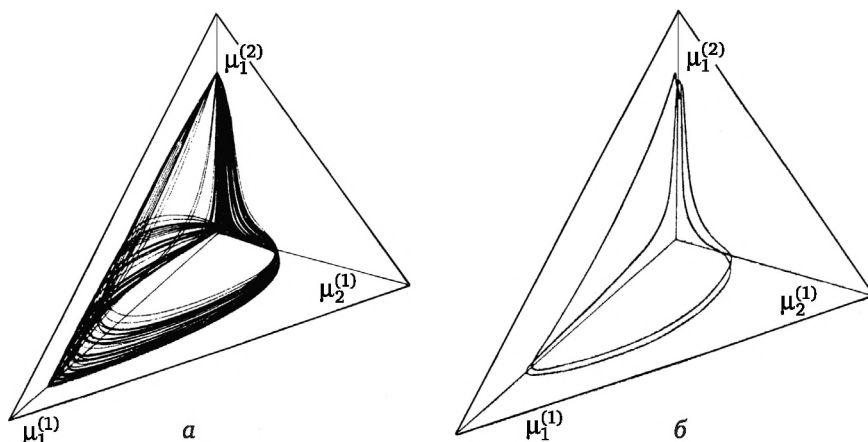


Рис. 5.5. Выход системы из хаотического режима на регулярный:

а — характерный хаотический вид поведения системы при $b_1 = 0$ и величине ω близкой к кратным частотам регулярных колебаний фазовой точки;
б — двукратный предельный цикл при $b_1 = -0,105$ и $\omega = 1,275$

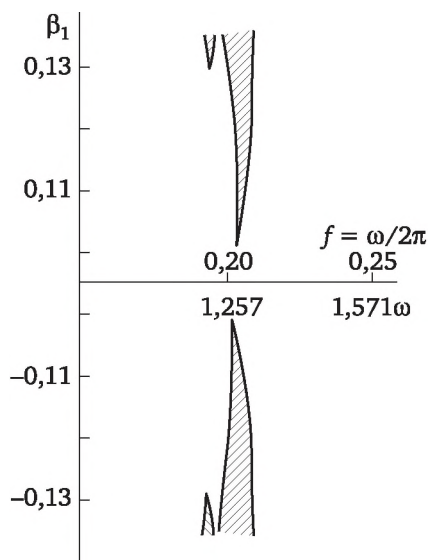


Рис. 5.6. Область параметрической дестохастизации системы /
($\mu = 18, a = 0,225$)

5.1.3. Подавление хаоса в колебательной химической реакции

Рассмотрим алгоритм подавления хаоса, приведенный в подпараграфе 5.1.1, на примере математической модели химической колебательной реакции, разработанной О. Э. Ресслером [7—8].

Уравнения математической модели колебательной реакции имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -x_2 - x_3, \\ \frac{dx_2}{dt} &= -x_1 - ax_2, \\ \frac{dx_3}{dt} &= -\mu x_3 - x_1 x_3 - b,\end{aligned}\tag{5.12}$$

где a, b, μ — параметры модели; x_i — концентрация i -го реагента ($i = 1, 2, 3$).

Детальный численный анализ показывает, что при значениях параметров $a = b = 0,2$ и изменении параметра μ (взятого в качестве управляющего) в области $0 < \mu < 4,7$ хаотический режим рождается путем бифуркаций удвоения периода, а непосредственно наблюдается в области

$$\mu' = 4,22 \leq \mu \leq 4,64 = \mu''.\tag{5.13}$$

В [9] авторы использовали алгоритм управления хаосом без обратной связи (приведенный в 5.1.1) для системы, описываемой уравнениями (5.12), и нахождения параметра μ в области (5.13) хаотического поведения этой системы. Динамическое поведение системы (5.12) в области (5.13) является спирально хаотическим, т. е. может быть представлено как регулярное вращение фазовой точки с наложенным на это вращение шумом. Поэтому возмущенное поведение параметра μ представляли в виде [9]

$$\mu = \mu_0 + \mu_1 \sin \omega t,\tag{5.14}$$

где $\mu_0 = 4,46$, $|\mu_1| \leq 0,23$, а частоту ω периодического возмущения параметра μ подбирали [9] вблизи значения, кратного частоте вращения фазовой точки или близкого к ней.

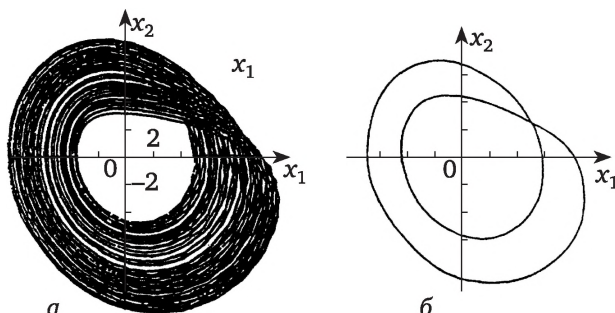


Рис. 5.7. Траектория системы (5.12):

a — без режима управления; b — с режимом управления

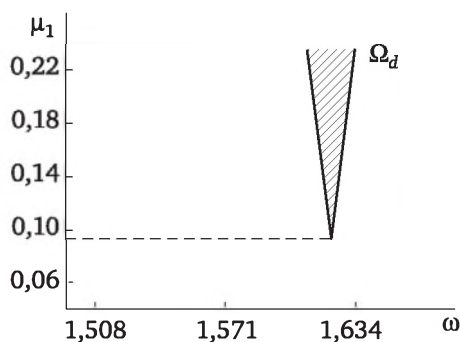


Рис. 5.8. Область параметрического контроля без обратной связи

При $\mu_1 = 0,23$ и $\omega = \omega_d = 1,62106$ хаотическое поведение системы (5.12), представленное на рис. 5.7, а, преобразуется в регулярное (рис. 5.7, б). То есть вместо характерной хаотической траектории (рис. 5.7, а) в фазовом пространстве наблюдается устойчивый предельный цикл (рис. 5.7, б). При этом найденная частота $\omega = \omega_d = 1,62106$ кратна частоте спирального вращения $\omega_d = 3\omega_s$, при $\mu_1 = 0$ и $\omega_s = 0,53134$. Численный анализ [9] позволил выделить в пространстве (μ_1, f) , где $f = \omega/2\pi$, область дестоксизации, в которой возможно осуществить параметрический контроль (рис. 5.8).

5.1.4. Подавление хаоса в процессах кристаллизации малорастворимых веществ

В главе 4 было показано, что в процессах кристаллизации малорастворимых веществ (например, в процессе кристаллизации двухосновного фосфита свинца, см. параграф 4.2.1) в зависимости от изменения бифуркационного параметра (скорости протока реагентов) могут возникать хаотические колебания концентраций с окнами перемежаемости. Изменение периодов колебаний концентрации двухосновного фосфита свинца в зависимости от скорости протока реагентов (см. в табл. 4.2).

В главе 4 также показано, что уравнения изменения концентрации и числа кластеров кристаллизующегося вещества являются осцилляторами, описываемыми логистическими отображениями вида (5.1), только с переменными параметрами λ [10]:

$$\lambda = 1 + \Delta t \sqrt{\left(\frac{v_q}{V}\right)^2 + \frac{4\rho_3^0 k_0 r_0}{c_s} \left(\frac{k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j}{c_s} - \frac{v_q}{V}\right)}, \quad (5.15)$$

зависящими от скорости протекающей реакции (в результате которой кристаллизуется двухосновный фосфит свинца) и скорости протока реагентов (обозначения такие же, как и в параграфе 4.2).

Выше (см. подпараграф 5.1.1) на основании работы [3] было установлено, что управление хаосом, предсказанным с помощью

логистического отображения, можно осуществить путем циклического изменения параметров логистического уравнения. Однако в рассматриваемом примере бифуркационным параметром является скорость протока реагентов. Поэтому для управления хаосом требуется найти взаимосвязь между скоростью протока v_q и параметром λ (5.15) логистического уравнения для концентрации.

Анализ составляющих в зависимости (5.15) для параметра λ показал, что определяющими являются сомножители

$$\frac{4\rho_3^0 k_0 r_0}{c_s} \text{ и } \frac{k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j}{c_s},$$

тогда как слагаемые, напрямую связанные с бифуркационным параметром v_q , оказались малыми. Однако скорость реакции ($k_1 c_1 c_2$) зависит от скорости протока реагентов, что следует из приведенных ниже уравнений:

- уравнение изменения концентрации фосфита натрия

$$\frac{c_1^{j+1} - c_1^j}{\Delta t} = \frac{v_q}{V} (c_1^0 - c_1^j) - k_1 \gamma_1 c_1^j c_2^j; \quad (5.16)$$

- уравнение изменения концентрации двухосновного диацетата свинца:

$$\frac{c_2^{j+1} - c_2^j}{\Delta t} = \frac{v_q}{V} (c_2^0 - c_2^j) - k_1 \gamma_2 c_1^j c_2^j. \quad (5.17)$$

В главе 4 (см. параграф 4.2) было показано, что при этом возникают колебания только концентрации одного вещества — двухосновного фосфита свинца, а концентрации фосфита натрия, двухосновного диацетата свинца выходят на стационарный режим.

В стационарном состоянии правые части уравнений (5.16), (5.17) равны нулю. Из уравнений легко получить зависимость для $c_1^j c_2^j$:

$$c_1^j c_2^j = \left(c_1^0 - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} c_2^0 \right) \left[\frac{-\frac{v_q}{V} + \sqrt{\left(\frac{v_q}{V} \right)^2 + 4k_1 \gamma_1 c_2^0 \frac{v_q}{V}}}{2k_1 \gamma_1} \right] + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \left[\frac{-\frac{v_q}{V} + \sqrt{\left(\frac{v_q}{V} \right)^2 + 4k_1 \gamma_1 c_2^0 \frac{v_q}{V}}}{2k_1 \gamma_1} \right]. \quad (5.18)$$

Численный анализ показал, что соотношение (5.18) можно привести к виду

$$c_1^j c_2^j \approx \sqrt{\frac{c_2^0}{k_1 \gamma_1} \frac{\nu_q}{V} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} c_2^0}. \quad (5.19)$$

Отбросив в зависимости (5.15) незначащие члены и подставив в нее соотношение (5.19), можно получить взаимосвязь между бифуркационными параметрами логистического уравнения изменения концентрации фосфита свинца и скоростью протока реагентов:

$$\lambda = 1 + \Delta t \sqrt{\frac{4\rho_3^0 k_0 r_0}{c_s} \frac{k_1 \gamma_3}{c_s} \sqrt{\frac{c_2^0}{k_1 \gamma_1} \frac{\nu_q}{V} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} c_2^0}}. \quad (5.20)$$

Из соотношения (5.20) выразим скорость протока реагентов ν_q в виде

$$\nu_q = (\lambda - 1)^4 \left(\frac{c_s^2 \gamma_2}{4\rho_3^0 k_0 r_0 \gamma_3} \right)^2 \frac{V}{(c_2^0)^3 \Delta t^4 \gamma_1 k_1} \quad (5.21)$$

или

$$\nu_q = A(\lambda - 1)^4,$$

где

$$A = \left(\frac{c_s^2 \gamma_2}{4\rho_3^0 k_0 r_0 \gamma_3} \right)^2 \frac{V}{(c_2^0)^3 \Delta t^4 \gamma_1 k_1}.$$

Задавая параметр λ периодически возмущенным, получаем

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1 \cos\left(\frac{2\pi j}{T}\right), \quad (5.22)$$

где λ_0 — невозмущенное значение параметра; λ_1 — амплитуда возмущения; T — период возмущения, равный периоду колебаний в окне перемежаемости.

Как следует из табл. 4.2, в хаотическом поведении концентрации двухосновного фосфита свинца наблюдается два окна: одно окно с периодом $6\Delta t$ при $\nu_q \in [13,956 \div 14,047]$ и второе окно с периодом $12\Delta t$ при $\nu_q \in [14,050 \div 14,083]$. Если за невозмущенное состояние параметра λ_0 принять значение λ (5.15), соответствующее скорости протока реагентов, вызывающей хаотическое поведение концентрации двухосновного фосфита свинца, а за период возмущения принять период окна перемежаемости $T = 6\Delta t$, то, зафиксировав эти два параметра λ_0 и T , можно подобрать значение амплитуды возмущения λ_1 . Рассчитанные по зависимости (5.21) при значении $\lambda_1 = 0,008$ величины ν_q колебались в интервале 10,8—18,36 л/ч, средняя скорость протока реагентов соответствовала величине $\nu_q = 14,184$ л/ч. При значении амплитуды $\lambda_1 = 0,008$ хаотические колебания концентрации двухосновного фосфита свинца регулири-

зовались, период колебаний соответствовал периоду окна пере-
жаемости $T = 6\Delta t$.

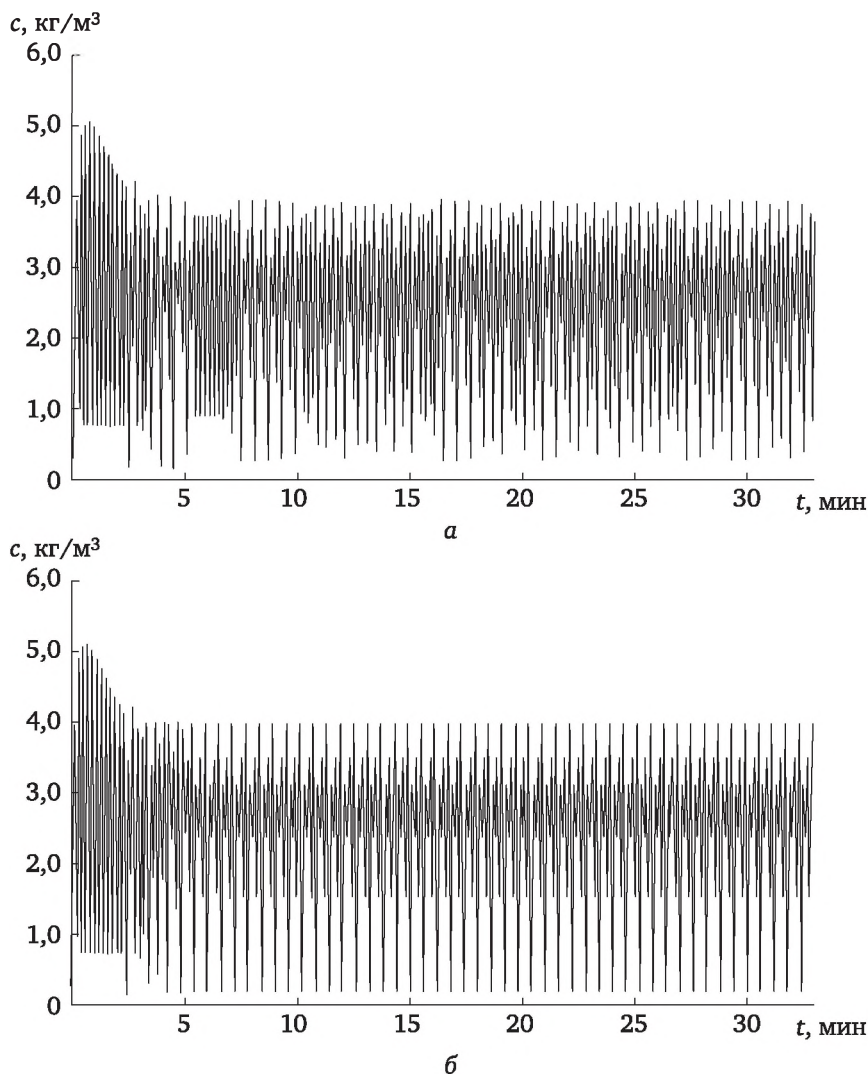


Рис. 5.9. Колебания концентрации двухосновного фосфита свинца:

a — режим без управления; b — режим с управлением; параметры
возмущения $T = 6\Delta t$, $\lambda_1 = 0,008$

На рис. 5.9 представлены колебания концентрации двухоснов-
ного фосфита свинца до момента управления (рис. 5.9, a) и после
него (рис. 5.9, b). Следует отметить, что средняя скорость протока
реагентов в режиме управления $v_q = 14,184$ л/ч соответствовала
тому значению скорости, при котором без наложения возмущений
осуществлялось хаотическое поведение.

5.2. Управление хаосом с обратной связью

Метод управления хаосом с обратной связью (так же как метод без обратной связи) необходим для перевода системы с хаотического движения на устойчивую орбиту. Работы по управлению привлекают внимание ученых. Достаточно привести ряд авторов, создавших алгоритмы управления (с обратной связью) и применяющих их к хаотическим системам: S. Borman [11], T. B. Fowler [12], X. Dong, G. Chen [13], J. Guemez, M. A. Matias [14], T. T. Hartley, F. Mossayebi [15], T. Hogg, B. A. Huberman [16], E. D. Henrich [17], E. A. Jackson, A. Hubber [18], K. Pyragas [19—20], S. Rajasekar, M. Lakshmanan [21], E. Ott, C. Grebogi, J. A. Yorke [22], Y. Wang [23], B. Peng, V. Petrov, K. Showalter [24] и др.

Fowler T. B. [12] предложил алгоритм, использующий оценку состояния на основе фильтра Кальмана, который смог стабилизировать странный аттрактор системы Лоренца. T. T. Hurltley, F. Massayebi [15] показали, что ПИ-регулятор может стабилизировать систему Лоренца в области хаотичности. H. Gang, Kei Lein H. [25] предложили метод управления хаосом с использованием разложения в ряд Фурье и обратной связи одномерной нелинейной распределенной системы с нелинейными волнами.

Эти исследования были основаны на традиционной теории управления. Однако существуют и нетрадиционные подходы к теории управления хаотическими колебаниями. Так, например, E. Ott, C. Grebogi, J. A. Yorke [22] разработали алгоритм, основанный на сечении Пуанкаре, обратном отображении нелинейной динамической системы. Эффективность данного метода была продемонстрирована на ряде физических и химических систем (см.: W. I. Ditto, S. N. Rausco, M. L. Spano [26], M. J. Mehta, R. M. Henderson [27], E. R. Hunt [28], J. S. Lee [29]). Этот метод требует четыре основных допущения:

- 1) динамика системы может быть представлена нелинейным отображением на поверхности сечения в явном или неявном виде;
- 2) в пределах хаотического (странного) аттрактора должна существовать специфическая неустойчивая орбита (с седловидным предельным циклом);
- 3) обратное отображение специфической неустойчивой орбиты должно демонстрировать линейность около неподвижной точки;
- 4) неподвижная точка должна быть чувствительна к малым возмущениям по управляющему параметру.

B. Peng, V. Petrov, K. Showalter [24] модифицировали алгоритм OGY [22] и успешно применили его к ряду химических и биологических систем. В данном параграфе приведем алгоритм управления хаотическими колебаниями, разработанный этими авторами, и примеры его применение для конкретных систем. Рассмотрим также алгоритм управления хаосом с помощью обратной связи

с запаздыванием, предложенный К. Ругас [20], и его применение к хаотическим режимам реакции Белоусова — Жаботинского.

5.2.1. Алгоритм управления хаосом малых размерностей в химических системах с помощью пропорциональной обратной связи

Управление системы одним управляющим параметром. Динамическое поведение ряда систем может быть отражено странным аттрактором, отслеженным по траекториям в фазовом пространстве. Каждая из бесконечного числа неустойчивых периодических орбит, включенных в такой аттрактор, характеризуется отдельным количеством колебаний за период. В системах малой размерности эти орбиты являются простыми седловыми предельными циклами с притягивающими устойчивыми множествами и неустойчивыми расходящимися. Алгоритм управления хаосом с помощью пропорциональной обратной связи был разработан авторами [24, 30]. Он является модификацией общего алгоритма стабилизации орбит с седловидными предельными циклами — *алгоритма OGY* (названного по начальным буквам фамилий авторов — Э. Отт (E. Ott), Ч. Гребоджи (C. Grebogi) и Дж. Йорк (J. A. Yorke) [22]), в котором вложенные в странный аттрактор неустойчивые периодические орбиты стабилизируются путем наведения соответствующих возмущений по обратной связи системы. Авторы [22] разработали общий метод стабилизации неустойчивых периодических орбит, вложенных в хаотический аттрактор. Алгоритм OGY основан на определении стабильной области отдельной неустойчивой орбиты путем создания управляющего возмущения по обратной связи системы. Применимость метода OGY была апробирована на отображении Хенона [22] и при управлении хаосом в экспериментальных системах (W. Ditto, S. Rausco, M. Spano [26]). Авторы [26] образно сравнивают метод управления хаосом с балансированием шарика на поверхности седла: вперед или назад шарик не свалится, но необходимо слегка поворачивать седло (так осуществляется обратная связь), чтобы он не упал влево или вправо.

Рассмотрим алгоритм пропорциональной обратной связи, предложенный авторами [24, 30].

Пусть унимодальное отображение

$$x_{n+k}(\lambda) = F(x_n, \lambda) \quad (5.23)$$

описывает хаотическую эволюцию системы, где λ — параметр управления системой.

Отображение (5.23) может быть линеаризовано в окрестности любой конкретной неустойчивой неподвижной точки x_s периода 1:

$$\tilde{o}_{n+1}(\lambda) = x_s(\lambda) + f[x_n - x_s(\lambda)], \quad |f| > 1, \quad (5.24)$$

где f — тангенс угла наклона отображения F в точке x_s на фазовом портрете (x_{n+1}, x_n) .

Полагаем [24, 30], что переменная λ небольшими изменениями $\delta\lambda$ смещает нестабильную точку x_S периода 1 без значительных изменений тангенса угла наклона f и линеаризованное отображение (5.24) приводится к виду

$$\tilde{x}_{n+1}(\lambda + \delta\lambda) = x_S(\lambda + \delta\lambda) + f[x_n - x_S(\lambda + \delta\lambda)], \quad (5.25)$$

$$x_S(\lambda + \delta\lambda) = x_S(\lambda) + \frac{dx_S}{d\lambda} \delta\lambda. \quad (5.26)$$

Так как поведение системы является хаотическим, то в некоторый определенный момент времени система окажется в точке, лежащей в окрестности нестабильной неподвижной точки x_S периода 1. Пусть x_n лежит в окрестности этой точки, т. е.

$$x_n = x_S(\lambda) + \Delta x, \quad (5.27)$$

где Δx мало ($\Delta x \ll x_S(\lambda)$). И если в этот момент времени параметр системы λ изменить на $\lambda + \delta\lambda$, но таким образом, чтобы $x_{n+1}(\lambda + \delta\lambda) = x_S$, тогда состояние системы со следующей итерации будет направлено к исходной нестабильной точке x_S периода 1. Необходимое изменение ($\delta\lambda$) параметра λ определяется следующим образом. Подставим значение x_n , определяемое соотношением (5.27), в зависимость (5.25) и, используя соотношение (5.26), получим

$$x_{n+1}(\lambda + \delta\lambda) = f \left[x_S(\lambda) + \Delta x - x_S(\lambda) - \frac{dx_S(\lambda)}{d\lambda} \delta\lambda \right] + x_S(\lambda) + \frac{dx_S(\lambda)}{d\lambda} \delta\lambda. \quad (5.28)$$

Потребуем, чтобы выполнялось равенство

$$x_{n+1}(\lambda + \delta\lambda) = x_S(\lambda). \quad (5.29)$$

Тогда из соотношения (5.28) получаем тождество

$$f[\Delta x] - \frac{dx_S(\lambda)}{d\lambda} \delta\lambda [f - 1] \equiv 0. \quad (5.30)$$

Из тождества (5.30) легко определить требуемые изменения управляющего параметра λ [24]:

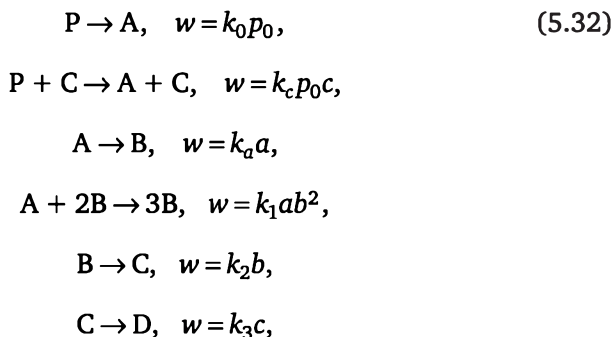
$$\delta\lambda = \frac{f}{(f-1) \frac{dx_S(\lambda)}{d\lambda}} \Delta x \equiv \frac{\Delta x}{g}, \quad (5.31)$$

где $g = \frac{f-1}{f} \frac{dx_S(\lambda)}{d\lambda} \sim \text{const.}$

Если λ вернется к своему прежнему значению, система останется в точке x_S независимо от того, были ли ошибки при направлении движения системы.

В сущности, управляющая схема зависит от различия между положением состояния системы и стабилизируемой фиксированной неустойчивой точки; она пропорционально изменяет управляющий параметр в зависимости от величины разницы. Однако необходимо, чтобы эта разница (или вариация управляющего параметра λ) была меньше, чем некоторый предел, определяющий диапазон управления; внутри этого диапазона включается алгоритм пропорциональной обратной связи. Размер диапазона управления произволен и может быть взят очень маленьким: чем меньше этот диапазон, тем продолжительнее средний период времени до появления системы в окрестности точки x_S . Диапазон параметра, определяемый последующими возмущениями, необходимыми для поддержания стабилизации, не зависит от ранее определенного диапазона управления и обычно крайне мал [24, 30]. Требование, предъявляемое к системе, для применения алгоритма пропорциональной обратной связи заключается в необходимости существования неустойчивой точки периода 1 и унимодального отображения в ее окрестности.

Алгоритм пропорциональной обратной связи был применен в работе [24] к математической модели автокатализа [31], способной предсказывать хаос [32, 33]. Реакционная схема имеет следующий вид:



где k — константа реакции; p_0 , a , b , c — концентрации веществ P , A , B , C .

Математическая модель для реакционной схемы (5.32) в безразмерных переменных имеет вид [24]

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\tau} &= \lambda(k + \gamma) - \alpha - \alpha\beta^2, \\ \sigma \left(\frac{d\beta}{d\tau} \right) &= \alpha + \alpha\beta^2 - \beta, \end{aligned} \tag{5.33}$$

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \beta - \gamma,$$

где α, β, γ — безразмерные концентрации;

$$\alpha = \left(\frac{k_1 k_a}{k_2^2} \right)^{1/2} a; \quad \beta = \left(\frac{k_1}{k_a} \right)^{1/2} b; \quad \gamma = \left(\frac{k_1 k_3^2}{k_{11} k_2^2} \right)^{1/2} c;$$

τ — безразмерное время;

$$\tau = k_a t;$$

λ, k, σ, ξ — безразмерные параметры;

$$\lambda = \left(\frac{k_0}{k_3} \right) p_0; \quad k = \left(\frac{k_0 k_3}{k_1 k_2} \right) \left(\frac{k_1}{k_a} \right)^{1/2}; \quad \sigma = \frac{k_a}{k_2}; \quad \xi = \frac{k_a}{k_3}.$$

Концентрация предшествующего реагента Р принята за константу p_0 . В качестве управляющего параметра был выбран параметр λ . Остальные параметры принимали значения: $k = 65$, $\sigma = 5 \cdot 10^{-3}$, $\xi = 2 \cdot 10^{-2}$. Поведение системы (5.33), как функции параметра λ , было проверено для открытой и закрытой систем [32—33]. При возрастании λ (от нуля) асимптотическое поведение изменяется от устойчивого состояния до колебаний благодаря бифуркации Хопфа при $\lambda = 0,016$ и демонстрирует последовательность удвоения периода, начиная с $\lambda = 0,143$. При значениях $0,1534 < \lambda < 0,1551$ в системе возникает хаотическое поведение. При дальнейшем увеличении параметра λ система проходит через каскад обратных удвоений периода, а при прохождении через еще одну бифуркацию Хопфа (при $\lambda = 0,175$) восстанавливается поведение устойчивого состояния.

В работе [24] рассматривали странный аттрактор при $\lambda = 0,154$. С применением алгоритма Грассбергера — Прокачиа [34] по данным, состоящим из 30 000 точек, полученных из численного интегрирования при постоянном интервале времени, для этого аттрактора была рассчитана величина корреляции $2,2 \pm 0,1$. Строилось сечение Пуанкаре при $\gamma = 15$, представленное на рис. 5.10, дающее унимодальное отображение, представленное средней кривой на рис. 5.11. Это унимодальное отображение с неустойчивым предельным циклом периода 1 отвечает требованиям, достаточным для применения алгоритма пропорциональной обратной связи. Пересечение отображения и биссектрисы, определенной как $\beta_{n+1} = \beta_n = \beta_s$, соответствует неустойчивому предельному циклу периода 1 (рис. 5.11). Неустойчивые предельные циклы с периодами 2, 4 можно также показать размещением точек по зависимостям β_{n+2} от β_n и β_{n+4} от β_n . На рис. 5.11 также построены отображения при чуть большем и чуть меньшем значениях управляющего параметра λ .

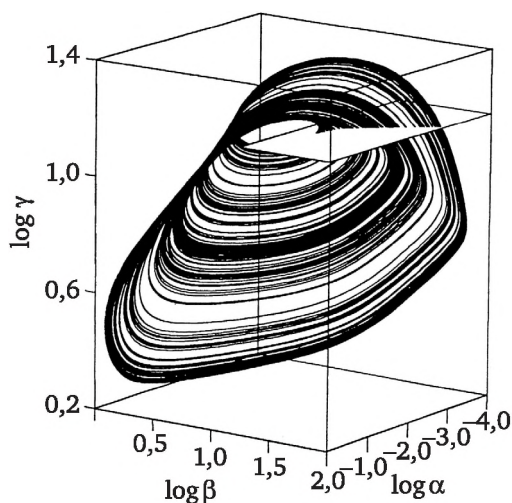


Рис. 5.10. Сечение Пуанкаре при $\gamma = 15$, $\gamma^* > 0$

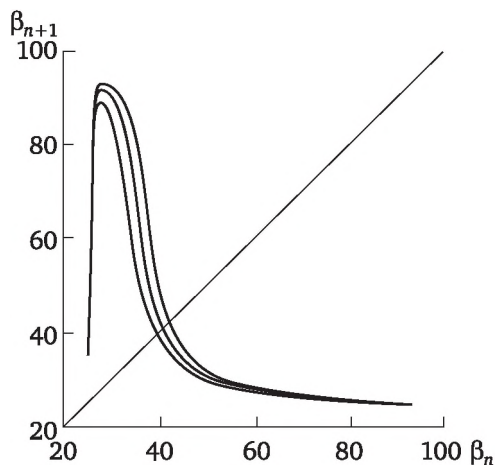


Рис. 5.11. Унимодальное отображение на фазовой плоскости β_n, β_{n+1} сечения Пуанкаре

Так же, как и ранее, в окрестности нестабильной точки β_S периода 1 проведем линеаризацию:

$$\beta_{n+1} = \beta_S + f(\beta_n - \beta_S). \quad (5.34)$$

График на рис. 5.12 показывает аппроксимацию с наименьшим квадратичным отклонением небольшого участка средней кривой около пересечения с биссектрисой на рис. 5.11. Графики a и c показывают приближение к сегментам отображения при изменении параметра на $\pm \Delta\lambda$, подобном представленным на верхнем и нижнем графиках на рис. 5.11, но несколько меньшем по величине.

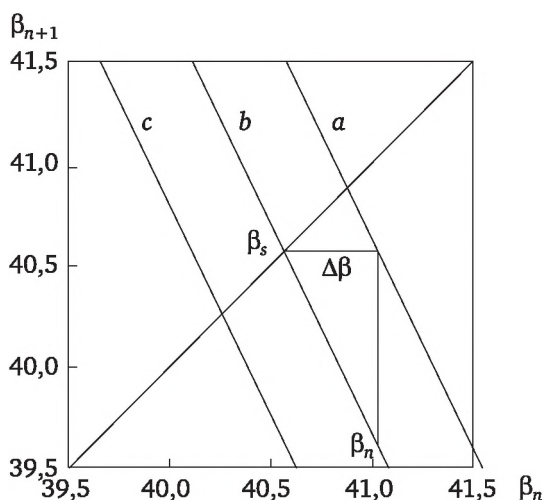


Рис. 5.12. Локальная окрестность неустойчивой точки β_s :

a — $\lambda = 0,1539$; b — $\lambda = 0,1540$; c — $\lambda = 0,1541$

Как показано на рис. 5.11 и 5.12, отображение смещается при изменении управляющего параметра λ . Проводя рассуждения, подобные сделанным выше, можно получить соотношение для изменения управляющего параметра λ , аналогичное соотношению (5.31):

$$\delta\lambda = \frac{f}{(f-1) \frac{d\beta_s(\lambda)}{d\lambda}} \Delta\beta \equiv \frac{\Delta\beta}{g}, \quad (5.35)$$

где

$$\Delta\beta = \frac{f-1}{f} \Delta\beta_s; \quad (5.36)$$

$$g = \frac{f-1}{f} \frac{d\beta_s(\lambda)}{d\lambda} = \text{const.}$$

Построение отрезка $\Delta\beta$ продемонстрировано на рис. 5.12. Зависимость (5.36) легко просматривается из геометрического построения, представленного на рис. 5.12. Если навести такое возмущение на управляющий параметр λ , отображение сместится, чтобы совпасть с графиком a , и тогда следующее возвращение к сечению, дающее β_{n+1} , пройдет очень близко к исходной неустойчивой точке β_s . Воздействие возмущения состоит в том, чтобы вертикально сместить β_n к новому отображению, как показано на рис. 5.12. Если в дальнейшем не последует возмущений, любое отклонение от неустойчивой точки вызовет уход системы от точки успешного возвращения в соответствии с исходным отображением. Чтобы

стабилизировать систему в окрестности β_s , необходимо прилагать соответствующее возмущение к каждому витку, причем рассчитать возмущение очень легко по соотношению (5.35):

$$\Delta\lambda = \frac{\beta_n - \beta_s}{g}. \quad (5.37)$$

Чтобы стабилизировать поведение системы, сначала определяется коэффициент пропорциональности g отслеживанием системы при двух слегка различающихся значениях управляющего параметра λ и $\Delta\lambda$; затем необходимо только измерить разность $\beta_n - \beta_s$ при каждом возвращении к сечению Пуанкаре для приложения соответствующего стабилизирующего возмущения. В данном примере при $\lambda = 0,154$ существует хаотическая динамика, неустойчивая точка $\beta_s = \beta_{n+1} = \beta_n = 40,568$ (рис. 5.11, 5.12). Значение g определяется построением отображения для слегка отличающихся значений, показанных кривой на рис. 5.12, и расчетом отношения $\Delta\beta/\Delta\lambda = g = -4,5 \cdot 10^3$. Возмущение по λ произвольно ограничивается до $\pm 4 \cdot 10^{-4}$, т. е. возмущение не наводится, пока выполняется условие $|\beta_s - \beta_n| < 1,8$ в соответствии с уравнением (5.36).

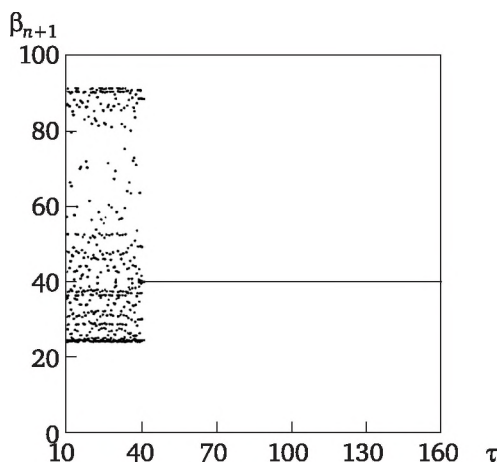


Рис. 5.13. Результаты применения алгоритма стабилизации

На рис. 5.13 графически представлены результаты применения алгоритма стабилизации. Неустойчивый предельный цикл периода 1 стабилизируется почти сразу после включения управления. Начальный кратковременный период, так же как период переключения между стабилизацией различных нестабильных периодических предельных циклов, обычно продолжается от 5 до 10 колебаний. Кратковременный промежуточный период возникает в основном благодаря времени, необходимому системе для достижения области около неустойчивой точки, при которой алгоритм стабилизации бу-

дет применен впервые. Если система попала в диапазон управления ($|\Delta\beta| < 1,8$), она стабилизируется в течение нескольких колебаний около малой окрестности неустойчивой точки, и последующие стабилизирующие колебания будут очень маленькими ($|\Delta\lambda| \sim 10^{-7}$). Следует отметить, что данный метод предполагает для отображения только однократный расчет около исследуемой неустойчивой точки; глобальные же характеристики отображения не важны.

В работе [30] показано, что алгоритм пропорциональной обратной связи устойчив к малым ошибкам, случайным возмущениям и нелинейностям. Обсуждаются вопросы, связанные с применением и ограничениями на отображения для использования алгоритма обратной пропорциональной связи.

Алгоритм пропорциональной обратной связи требует, чтобы любое движение неустойчивой точки шло вдоль исходного сечения аттрактора при изменении управляющего параметра, иначе не будет прямой связи между отображением и исходной системой при изменении параметра. Кроме того, если неустойчивая точка не движется вдоль аттрактора, отслеживание различных переменных может привести к получению различных значений $\delta\lambda$ при проецировании сечения на отдельную ось. Это легко понять, если рассмотреть крайний случай, когда неустойчивая точка в сечении Пуанкаре незначительно смещается перпендикулярно оси по некоторой переменной. Слежение за одной из переменных покажет большие значения $\delta\lambda$, тогда как по другой переменной изменения будут в значительно меньшем диапазоне. Требование того, чтобы неустойчивая точка двигалась вдоль аттрактора, может показаться двумерным ограничением применимости алгоритма, однако при обеспечении нахождения смещенной фиксированной точки вблизи аттрактора динамическое поведение управляется в первую очередь неустойчивой областью, а связанную неустойчивую периодическую орбиту легко стабилизировать с помощью алгоритма пропорциональной обратной связи.

На рис. 5.14, а (см. также рис. 5.10) показаны 12 сечений Пуанкаре аттрактора при двух значениях управляющего параметра λ , одно из которых соответствует центру, а второе — максимуму диапазона управления. Два участка сечений выходят за пределы границ рисунка. Из рис. 5.14, б, имеющего большое увеличение, следует, что при изменении управляющего параметра λ аттрактор лишь незначительно смещается по отношению к своему прежнему положению; но при этом значительно смещается вдоль неустойчивой области неустойчивый предельный цикл. Такое поведение типично для многих систем, демонстрирующих хаос низких размерностей [30]. Например, в системах Е. Лоренца [35], О. Ресслера [8] можно найти сечение Пуанкаре и управляющий параметр таким образом, чтобы неустойчивые предельные циклы перемещались вдоль аттракторов.

Авторы работы [36] применили однопараметрическую схему к каждой из перечисленных выше систем и стабилизировали соответствующие нестабильные орбиты периода 1.

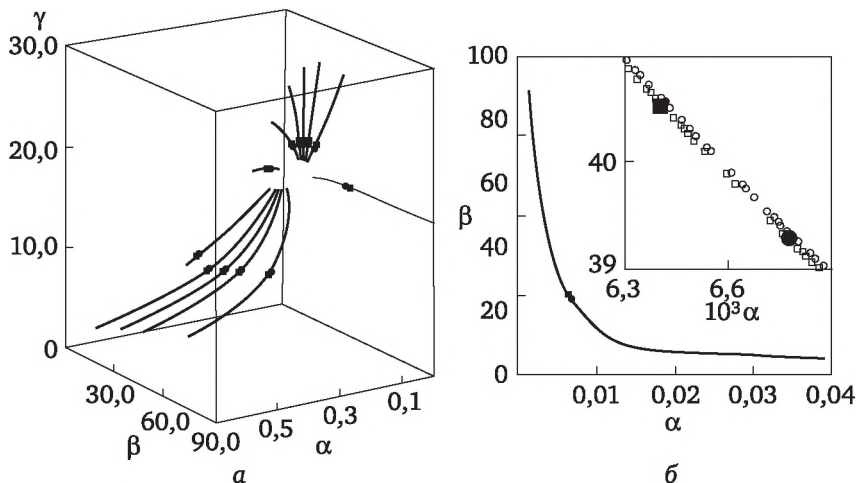


Рис. 5.14. Сечения Пуанкаре:

a — 12 различных сечений Пуанкаре для двух аттракторов: один соответствует сечению Пуанкаре, приведенному на рис. 5.10 при $\lambda = 0,1540$, другой слегка смещен при $\lambda = 0,1544$; b — сечение Пуанкаре при $\gamma = 15$, $\dot{\gamma} > 0$ аттракторов со значениями $\lambda = 0,1540$ и $\lambda = 0,1544$; \blacksquare — неустойчивый предельный цикл периода 1 в сечении при $\lambda = 0,1540$; \bullet — неустойчивый предельный цикл периода 1 в сечении при $\lambda = 0,1544$; \square — аттрактор при $\lambda = 0,1544$; \circ — аттрактор при $\lambda = 0,1544$; на вставке — движение неустойчивой точки вдоль неустойчивой области

Если все из доступных параметров существенно перемещают аттрактор из нестабильной области фиксированной точки, часто возможно сохранить простоту схемы, отслеживая другую переменную или регулируя значение g около его измеренного значения. Например, двумерное сечение Пуанкаре параллельно плоскости xu в трехмерном пространстве состояний. Если устойчивый собственный вектор перпендикулярен оси x , тогда отслеживание по x приведет к устойчивому собственному вектору (как в алгоритме OGY [22]), и орбита стабилизируется.

Управление системы множеством управляющих параметров. Приведенные выше рассуждения касались систем, в которых управление осуществлялось одним управляющим параметром λ . Рассмотрим случай, когда существует множество управляющих параметров [30]. Рассмотрим также сечение Пуанкаре в n -мерном пространстве.

Пусть каждый из $(n - 1)$ -х управляющих параметров $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1})$ смещает неустойчивую точку в разных направлениях в соот-

ветствии с векторами $\delta x_i / \delta \lambda_i$. В общем случае можно найти [30] линейную комбинацию этих векторов, чтобы суммарный вектор лежал вдоль аттрактора. Тогда система может быть стабилизирована варьированием $(n - 1)$ -го параметра в соответствии с линейной комбинацией, а уравнение (5.31) в векторной форме может быть приведено к виду

$$(\delta \lambda_1, \delta \lambda_2, \delta \lambda_3, \dots, \delta \lambda_{n-1}) = \left(\frac{1}{g}, \frac{\gamma_2}{g}, \frac{\gamma_3}{g}, \dots, \frac{\gamma_{n-1}}{g} \right) \Delta x, \quad (5.38)$$

где $\delta \lambda_i$ — необходимые изменения управляющего параметра λ_i ; γ_i — линейная комбинация коэффициентов при λ_i .

Коэффициент пропорциональности g определяется по смещению отображения на сечении Пуанкаре при варьировании параметров в соответствии с коэффициентами линейной комбинации.

Покажем использование алгоритма пропорциональной обратной связи для биологической системы с двумя управляющими параметрами [30]. Рассматривается дыхательное поведение бактериальной культуры *Klebsiella Aerogenes* в двух ячейках, которые могут находиться как в связанном, так и в не связанном между собой состояниях. Математическая модель, описывающая поведение такой системы, в безразмерных переменных имеет следующий вид [36]:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= b_1 - x_1 - x_1 y_1 / (1 + q_1 x_1^2) + D_x c(x_2 - x_1), \\ \dot{y}_1 &= a_1 - x_1 y_1 / (1 + q_1 x_1^2) + D_y c(y_2 - y_1); \end{aligned} \quad (5.39)$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_2 &= b_2 - x_2 - x_2 y_2 / (1 + q_2 x_2^2) - D_x c(x_2 - x_1), \\ \dot{y}_2 &= a_2 - x_2 y_2 / (1 + q_2 x_2^2) - D_y c(y_2 - y_1), \end{aligned} \quad (5.40)$$

где x, y — переменные; a, b и q — параметры несвязанной модели; c — параметр, характеризующий связь между ячейками через проницаемую мембрану; D_x, D_y — коэффициенты диффузии для x и y ; нижние индексы 1 и 2 относятся к первой и второй ячейкам соответственно; ячейки имеют равные объемы.

В работе [37] представлены результаты изучения поведения биологической системы, описываемой уравнениями (5.39)—(5.40). Связанная система (состоящая из двух ячеек) демонстрирует очень сложное поведение, включающее в себя мультистабильность, колебательное поведение, хаос. Система, состоящая из несвязанных ячеек, демонстрирует только стационарное поведение при одинаковых значениях параметров a, b и q (таких же, которые были взяты в связанной системе). Для демонстрации алгоритма пропорциональной обратной связи [30] был выбран параметр c , характеризующий интенсивность связи между ячейками 1 и 2 в соответствии с тем, чтобы система (5.39)—(5.40) находилась в хаотической области; параметры

a , b и q принимали одинаковые значения для ячеек 1 и 2. Для моделирования поведения системы в экспериментальных условиях в [36] аттрактор был вложен в трехмерное пространство состояний с запаздыванием по времени $x_1(f)$, $x_1(f - \tau)$, $x_1(f - 2\tau)$, как показано на рис. 5.15. Сечение Пуанкаре определено при $x_1(f - 2\tau) = 1,6$, $x_1^*(f - 2\tau) < 0$, оно дает отображение, показанное на рис. 5.16. Отслеживание $x_1(f - \tau)$ и варьирование параметра a_1 по однопараметрической схеме с пропорциональной обратной связью привело в [30] к стабилизации, но при этом возникла необходимость изменить значение коэффициента g по сравнению с первоначально измеренным значением.

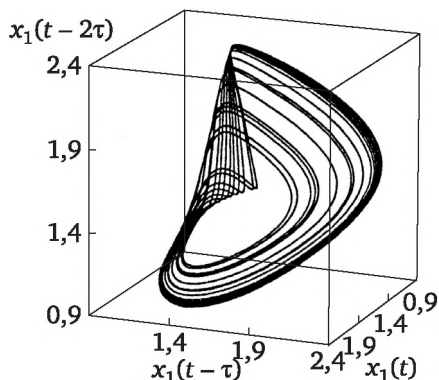


Рис. 5.15. Странный аттрактор диффузионно-связанной модели дыхания бактерий в пространстве с запаздыванием по времени $x_1(t)$, $x_1(t - \tau)$, $x_1(t - 2\tau)$ при $\tau = 3$. Параметры: $a_1 = a_2 = 8,9$; $b_1 = b_2 = 11$; $q_1 = q_2 = 0,5$; $D_x = 1 \cdot 10^{-5}$; $D_y = 1 \cdot 10^{-3}$; $C = 4 \cdot 10^3$. Начальные условия: $x_1 = 1$; $x_2 = 1$; $y_1 = 1$; $y_2 = 0,5$

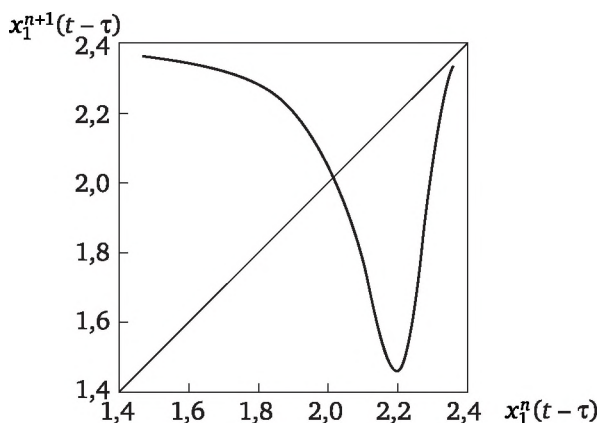


Рис. 5.16. Отображения $x_1^{n+1}(t - \tau)$ от $x_1^n(t - \tau)$, построенные по сечению Пуанкаре при $x_1(t - 2\tau) = 1,6$, $x_1^*(t - 2\tau) < 0$ аттрактора на рис. 5.15; $x_1^t(t) = 1,196$; $x_1^t(t - \tau) = 2,018$

В [30] выяснили, что отслеживание только $x_1(f)$ недостаточно корректно: для управления не хватает точности, даже если изменить значение g . Это свидетельствует о том, что стабильный собственный вектор лежит почти перпендикулярно к оси $x_1(f - \tau)$ в пространстве запаздывания по времени. В [30] не удалось найти параметр (из параметров a, b, q), который бы смещал неподвижную точку вдоль аттрактора в пространстве запаздывания по времени.

На рис. 5.17, а вверху показан фрагмент сечения и неустойчивая точка. Также показаны сечения и связанные с ними неустойчивые точки, полученные при изменении параметра b_1 (в середине) и параметра a_1 (внизу). Ни один из этих параметров не приводит к смещению неустойчивой точки вдоль нестабильной области. Поэтому авторы работы [30] использовали многопараметрическую схему с пропорциональной обратной связью для стабилизации хаотического режима. Управляющими параметрами были выбраны параметры b_1, a_1 . Процедура стабилизации состояла в продолжении однопараметрической схемы. Отслеживание переменной $x_1(f - \tau)$ в сечении Пуанкаре и варьирование параметров a_1 и b_1 в соответствии с подходящей линейной комбинацией позволяет стабилизировать нестабильный предельный цикл периода 1. Из рис. 5.17, а находится линейная комбинация [30]

$$\frac{\delta x_{1s}}{\delta a_1} - 1,2 \frac{\delta x_{1s}}{\delta b_1} \quad (5.41)$$

(где $x_{1s} = [x_{1s}(f - \tau), x_{1s}(f)]$) и определится суммарный вектор, но уже лежащий вдоль аттрактора, как показано на рис. 5.17, б. Из отображения, представленного на рис. 5.16 и смещенного по линейной комбинации отображения, находится коэффициент g , связанный с изменением параметра a_1 , равный 1,3. Управляющее возмущение параметров a_1 и b_1 имеет вид [30]

$$\delta a_1 = \frac{-\Delta x_1(f - \tau)}{1,3}, \quad (5.42)$$

$$\delta b_1 = \frac{\Delta x_1(f - \tau)}{1,08} \quad (5.43)$$

в соответствии с $g = -1,3, \gamma = -1,2$.

В [30] применяли управляющий алгоритм с пропорциональной обратной связью только к одной из ячеек (первой), отслеживая $\Delta x_1(f - \tau)$ и варьирова параметрами a_1 и b_1 ; поскольку обе ячейки были связаны, то и ячейка 2 тоже испытывала режим управления. Рисунок 5.18 показывает зависимость во времени для x_1 и x_2 до и после стабилизации нестабильного цикла. Отметим, что во время управления периодические колебания в двух ячейках значительно отличаются друг от друга по амплитудам, приводя к асимметрии

системы. В [30] показано, что отклик на управляющее возмущение возникает быстро и после стабилизации последующие возмущения очень малы (порядка 10^{-4} как для a_1 , так и для b_1).

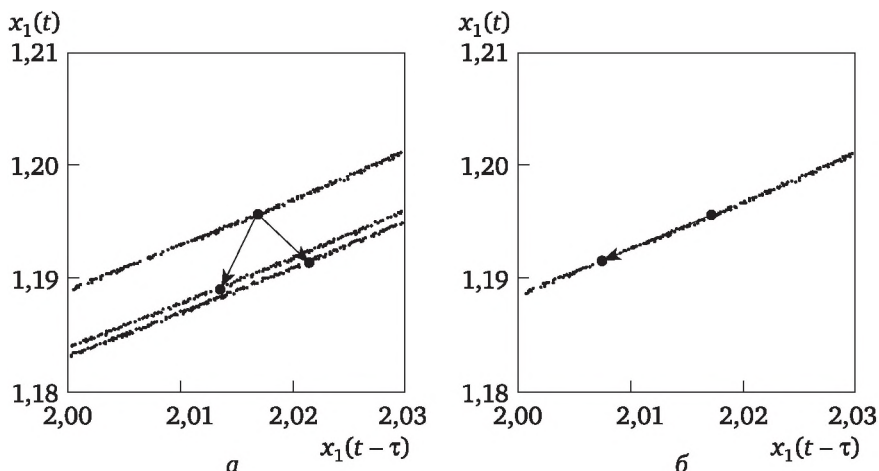


Рис. 5.17. Стабилизация неустойчивого предельного цикла периода 1 управляющими параметрами a_1, b_1 :

a — сечение Пуанкаре аттрактора: при $a_1 = 8,9; b_1 = 11$ — верхняя линия; при $a_1 = 8,9; b_1 = 10,99$ — средняя линия; при $a_1 = 8,89; b_1 = 11$ — нижняя линия; \rightarrow смещение неустойчивого цикла (рис. 5.17, a);
 b — эффект варьирования линейной комбинации a_1 и b_1 , определенных из по уравнениям (5.41)—(5.43). Неустойчивый цикл сдвигается вдоль аттрактора при $\delta b_1 / \delta a_1 = \gamma_2 = -1,2$

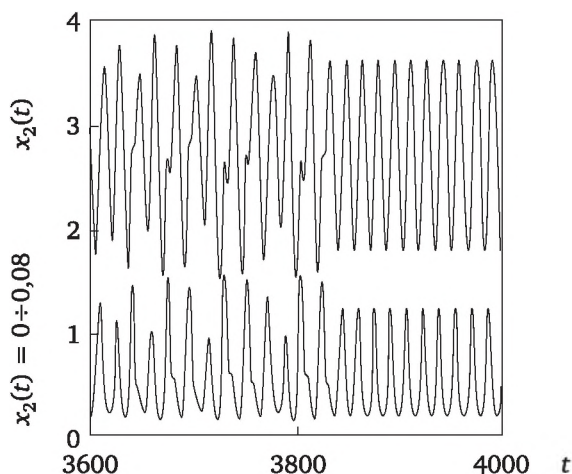


Рис. 5.18. Зависимость x_1 и x_2 от времени непосредственно перед управлением и в момент управления. Диапазон управления определен по неравенству $|x_1^i(t - \tau) - x_1^i(t - \tau)| \leq 0,03$; система попала в диапазон управления при $t = 3834$ с

Таким образом, хаотическое поведение систем можно стабилизировать, применяя процедуру выбора подходящих сечений Пуанкаре, управляющих параметров, отслеживанием поведения переменных на сечении Пуанкаре. Для систем, дающих унимодальное отображение в окрестности неустойчивой неподвижной точки, управление может быть построено по алгоритму пропорциональной обратной связи. Следует отметить, что этот алгоритм также пригоден для стабилизации неустойчивых циклов периода 2, 4, ... Для этого требуется построить с помощью сечения Пуанкаре фазовые портреты (x_{n+2} от x_n), (x_{n+4} от x_n), ... и определить точки x_* .

5.2.2. Управление хаосом с помощью алгоритма пропорциональной обратной связи в реакции Белоусова — Жаботинского

Рассмотрим применение алгоритма пропорциональной обратной связи для управления хаотическим поведением реакции Белоусова — Жаботинского в эксперименте и в ее модельном представлении. Применение алгоритма пропорциональной обратной связи было продемонстрировано в работе [38]. Реакция Белоусова — Жаботинского проводилась в непрерывном реакторе смешения при условиях, аналогичных применявшимся в [39—41]. Объем реактора составлял 34 мл, скорость вращения мешалки — 1800 об/мин, температура поддерживалась в диапазоне $28 \pm 0,1$ °C. Подача раствора малоновой кислоты производилась при одной фиксированной скорости, а растворов церия и бромата натрия (подкисленных серной кислотой) — при другой скорости, регулируемой посредством связи с компьютером. Для подачи растворов использовалось два перистальтических насоса. Потенциал селективности ион-бромидного электрода отслеживался и запоминался с частотой 10 Герц с помощью 16-разрядной платы сбора данных. В секунду рассчитывались и сохранялись средние десяти величин, эти величины фильтровались по порядку с 5-секундным характеристическим периодом.

Важной отличительной чертой экспериментов, проведенных авторами работы [38], стало то, что они накладывали на экспериментальную систему реакции Белоусова — Жаботинского обратную связь с помощью возмущения по скорости, с которой растворы церия и бромата подавались в реактор, что позволило планировать регулярное периодическое поведение и стабилизировать хаотический режим.

На рис. 5.19, а показан странный аттрактор и стабилизированный авторами [38] однопериодный предельный цикл для реакции Белоусова — Жаботинского. Фазовый портрет со временем запаздывания был восстановлен по сглаженным значениям потенциала бромидного электрода. За исключением малых положительных и отрицательных возмущений (за счет включения алгоритма управ-

ления пропорциональной обратной связи) по скорости для потока реагентов бромата и церия, условия работы были одинаковы для хаотического и периодического поведения.

На рис. 5.19, б продемонстрирован стабилизированный двухпериодный предельный цикл, вложенный в странный аттрактор при одних и тех же средних скоростях подачи реагентов. В [38] показано, что колебательное поведение может переключаться между одно-, двухпериодным поведением и хаосом путем простого регулирования пропорциональной обратной связи. Прежде чем приступить к построению алгоритма управления, в [38] на основании экспериментальных исследований была построена бифуркационная диаграмма, охватывающая широкий диапазон хаотического поведения, вытекающего из каскада удвоения периода. Скорость потока реагентов бромата и церия была выбрана в качестве бифуркационного параметра. Этот выбор привел к широчайшему диапазону хаоса.

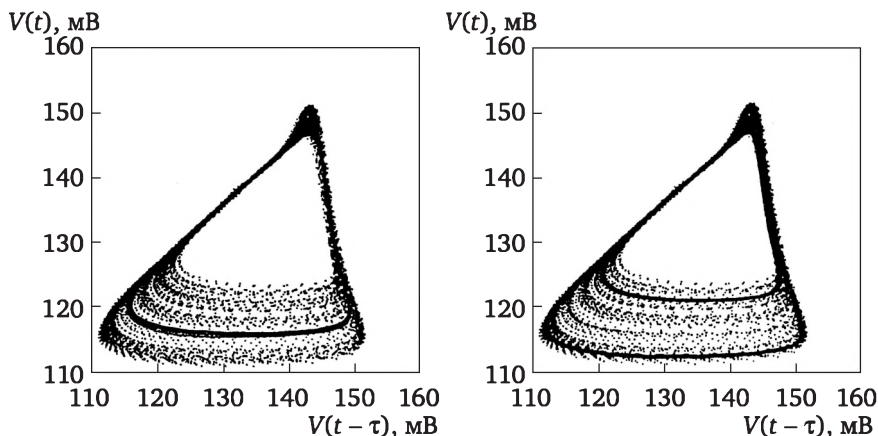


Рис. 5.19. Стабилизированные одно- и двухпериодные предельные циклы, вложенные в странный аттрактор реакции Белоусова — Жаботинского:

рассеянные точки — хаотическая траектория в фазовом пространстве времени запаздывания ($\tau = 13$ с) в реакторе со временем пребывания $2,8 \cdot 10^3$ с и концентрациями после смешения [малоновая кислота] = $2,22 \cdot 10^{-1}$ M, $[\text{Cl}_2(\text{SO}_4)_3] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{NaBrO}_3] = 1,02 \cdot 10^{-1}$ M, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,200$ M; выделенные кривые: а — стабилизированный однопериодный цикл при $A_s = 33,0$ мВ и $g = 18$; б — стабилизированный двухпериодный цикл при $A_s = 26,9$ мВ и $g = 33,4$

По экспериментальным данным строилось отображение значения амплитуды колебания потенциала бромидного электрода на фазовом портрете (A_n, A_{n+1}) (рис. 5.20). Положение неподвижной неустойчивой точки получено пересечением отображения с биссектрисой при условии $A_{n+1} = A_n = A_s$. Когда хаотическая система пере-

секала аттрактор и попадала в область около фиксированной точки A_s , включался управляющий алгоритм пропорциональной обратной связи согласно уравнению

$$\Delta\lambda = \frac{A_n - A_s}{g}. \quad (5.44)$$

Экспериментальные флуктуации в измеренном бромидном потенциале приводили к разбросу данных в отображении амплитуды, как показано на рис. 5.20, а. Этот разброс делал невозможным точные измерения константы пропорциональности g . Значение g было приближенно рассчитано из смещения A_s при изменении управляющего параметра λ (скорости подачи реагентов) в бифуркационной диаграмме, окончательное значение g было определено корректированием исходного приближения. После того как были определены значения для фиксированных точек периодов 1 и 2 и соответствующие константы пропорциональностей, систему стало возможно переключать между одно- и двухпериодным поведением и хаосом путем соответствующего изменения значений.

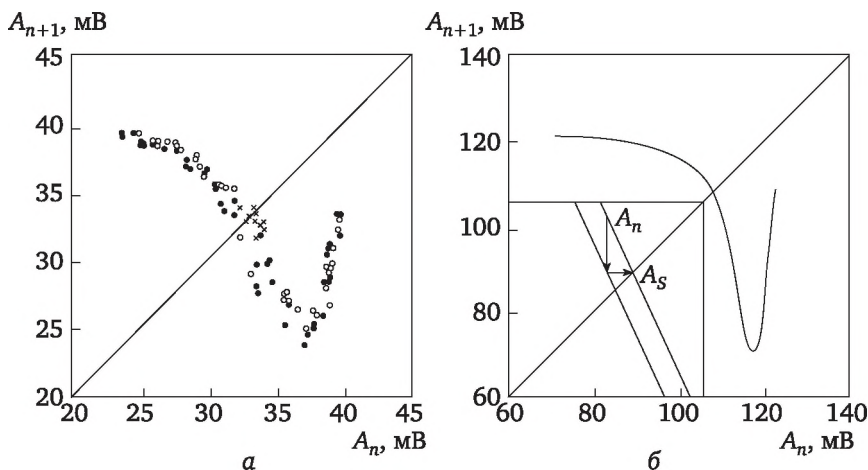


Рис. 5.20. Отображение значения амплитуды:

a — результаты эксперимента: ● — значения амплитуды до управления;
○ — значения амплитуды после управления периодами; × — значения амплитуды около фиксированных точек во время управления однопериодным циклом; b — результаты расчета по модели Montanator (константы скоростей и времени пребывания $2,17 \cdot 10^3$ с те же, что и в работе [39])

На рис. 5.21, а представлен результат действия управляющего алгоритма: стабилизация однопериодного предельного цикла, сопровождающаяся двухпериодным предельным циклом и вторичным возникновением хаотического поведения при отключении управления. Управляющий алгоритм был включен для стабилизации однопериод-

ного цикла при $t = 27\,800$ с и выключен при $t = 29\,500$ с, с параметрами, соответствующими параметрам на рис. 5.19, а. Параметры были изменены при $t = 30\,000$ с для стабилизации двухпериодного цикла со значениями параметров A_s и g , соответствующих таковым на рис. 5.19, б. При $t = 32\,100$ с управление было отключено. Диапазон управления был установлен на уровне ± 30 мВ. При отключении управления хаотическое поведение очень похоже на поведение до применения алгоритма пропорциональной обратной связи.

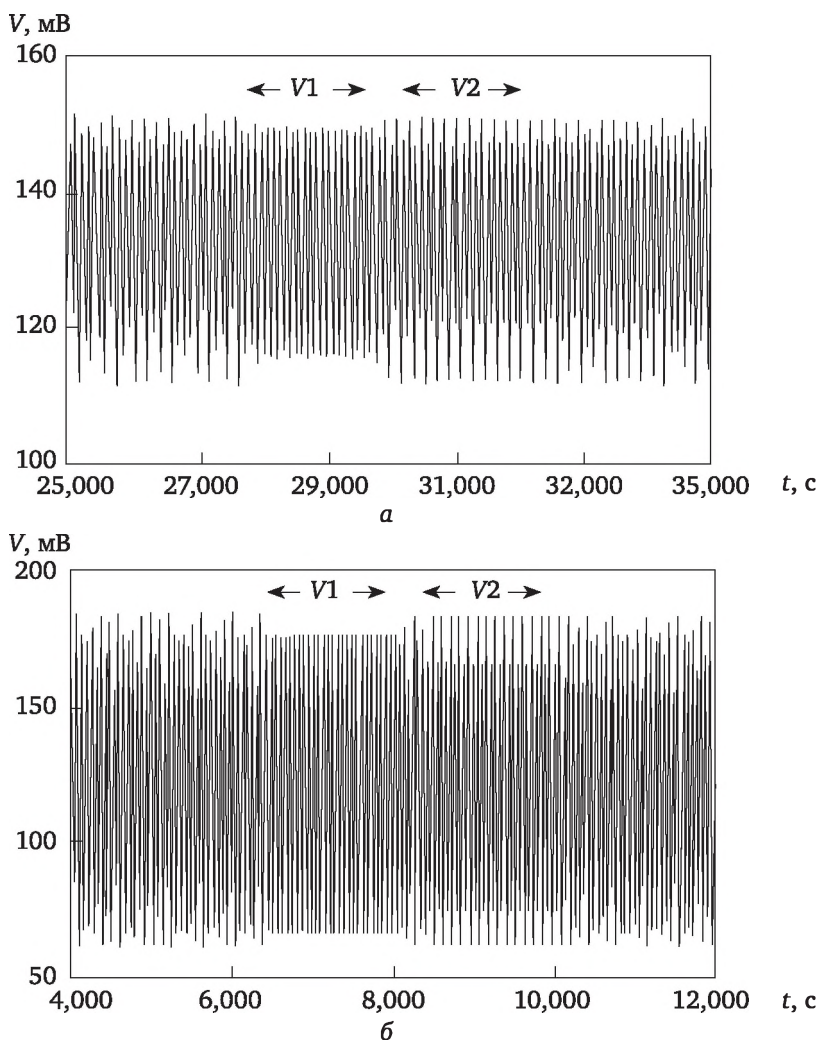


Рис. 5.21. Колебания бромидного потенциала во времени с учетом режима управления:

а — результаты эксперимента для потенциала бромидного электрода в реакции Белоусова — Жаботинского при условиях, данных на рис. 5.19;
б — результаты расчета по модели Montanator

Авторы [38] также продемонстрировали применение алгоритма пропорциональной обратной связи на экспериментальной системе реакции Белоусова — Жаботинского, имеющей унимодальный вид отображения амплитуды бромидного потенциала на плоскости (A_n, A_{n+1}). В этой же работе они показали применение данного алгоритма к реакционной схеме Белоусова — Жаботинского, описываемой математической моделью Montanator, созданной L. Gyorgyi, R. Field [42]. На рис. 5.20, б представлено отображение амплитуды, построенное с применением математической модели Montanator [42] реакции Белоусова — Жаботинского при тех же концентрациях и времени пребывания, что и в эксперименте, отраженном на рис. 5.20, а (за исключением концентрации малоновой кислоты. Вставка показывает 40-кратное увеличение отображения около неподвижной неустойчивой точки и смещение отображения (слева), полученное при 0,2 % изменении скорости потока подачи реагентов бромата и церия. Отображение смещается для достижения неподвижной точки путем наложения возмущения на бифуркационный параметр λ согласно разности между состоянием системы A_n и неподвижной точкой A_s в соответствии с уравнением (5.44). Поведение системы, рассчитанное в [38] с использованием модели Montanator [42], показано на рис. 5.21, б; так же как при управлении экспериментальной системой, стабилизация однопериодного цикла сопровождается двухпериодным, а затем, после снятия управления, возвращается к хаотическому поведению. Значения потенциала были рассчитаны по уравнению Нернста и концентрации бромата, предполагая базовый Ag/AgCl-электродный потенциал, равным 19 мВ. Однопериодный предельный цикл был стабилизирован при $A_s = 108,25$ мВ и $g = 9,0 \cdot 10^4$, двухпериодный цикл — при $A_s = 90,235$ мВ, $g = 7,0 \cdot 10^4$. Диапазон управления соответствовал ± 5 мВ.

И в расчетах, и в эксперименте скорость потоков реагентов бромата и церия изменялась в ходе регулирования. Характерное изменение во времени пребывания в ходе регулирования составляло приблизительно 1,0 % в эксперименте и 10^{-5} % в расчете.

Таким образом, важной особенностью метода управления хаотическими режимами с помощью пропорциональной обратной связи является то, что его можно использовать как для систем, для которых известны описывающие их дифференциальные уравнения, так и для систем, не имеющих своего математического описания, но имеющих набор экспериментальных значений. Следует отметить, что для использования метода управления не нужно знать математический закон, описывающий поведение конкретной системы. Можно применить этот метод к любой системе, где возможно произвести измерения. Для этого нужно понаблюдать за системой и получить картину ее хаотического аттрактора.

5.2.3. Стабилизация цикла периода 1 в логистическом отображении с использованием алгоритма обратной пропорциональной связи

Рассмотрим логистическое уравнение (3.144) с управляющим параметром λ ($0 < \lambda \leq 4$)

$$x_{n+1} = \lambda x_n (1 - x_n).$$

Неподвижная точка, соответствующая точке пересечения биссектрисы отображения на плоскости (x_n, x_{n+1}) представима как

$$x_s = \frac{\lambda - 1}{\lambda}. \quad (5.45)$$

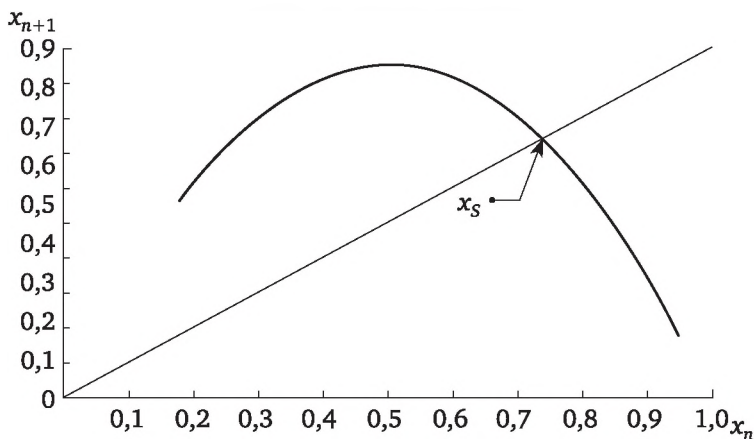


Рис. 5.22. Отображение первого порядка при $\lambda = 3,8$

На рис. 5.22 представлено отображение первого порядка для логистического уравнения (3.144) при $\lambda = 3,8$. Угол наклона кривой унимодального отображения, представленной на рис. 5.22, в точке x_s определяется как

$$f = 2 - \lambda. \quad (5.46)$$

В соответствии с алгоритмом пропорциональной обратной связи, значение коэффициента g вычисляется по соотношению

$$g = \frac{f - 1}{f} \frac{dx_s}{d\lambda}. \quad (5.47)$$

Из формулы (5.47) следует, что

$$\bar{g} = \frac{f - 1}{f} \frac{1}{\lambda^2}.$$

Запишем вариацию для управляющего параметра λ :

$$\delta\lambda = \frac{\Delta x}{g} = \frac{1}{(f-1) \frac{dx_s}{d\lambda}} (x_n - x_s), \quad (5.48)$$

а также изменения значения для x_s :

$$x'_s = x_s + \frac{dx_s}{d\lambda} \delta\lambda$$

или (с учетом соотношений (5.46), (5.48))

$$x'_s = x_s + \left(\frac{2-\lambda}{1-\lambda} \right) (x_n - x_s). \quad (5.49)$$

Полученные зависимости (5.48), (5.49) собственно и представляют собой алгоритм управления хаотическими колебаниями, генерируемыми логистическим уравнением (3.144), определяют алгоритм стабилизации неподвижной точки отображения первого порядка. При помощи уравнения (5.48) рассчитывается приращение управляющего параметра, который используется на следующей итерации. Соотношение (5.49) корректирует значение неподвижной точки на следующей итерации. Так, для значения управляющего параметра $\lambda = 3,7$ (что соответствует области хаотического поведения) $f = -1,7$, $g = 0,1160$, $x_s = 0,729$.

Алгоритм управления включали при попадании значения x_n в заданную окрестность стабилизации вокруг точки x_s , после чего на каждой итерации осуществлялось вычисление значения управляющего параметра λ и неподвижной точки x_s в соответствии с уравнениями (5.48), (5.49). Рассчитанные на текущей итерации значения параметров использовались на следующей итерации.

На рис. 5.23, а представлено поведение системы при отсутствии управления. Наблюдается характерный хаотический режим. На рис. 5.23, б представлено поведение системы с использованием алгоритма управления. Система попала в заданную окрестность вокруг неподвижной точки на 98-й итерации, автоматически включился алгоритм управления — и система была стабилизирована на значении $x = 0,7368$ ($x_s = 0,7368$). На 1400-й итерации управление было специально отключено — и уже на 1408-й итерации система перешла в хаотическое состояние.

5.2.4. Стабилизация цикла периода 2 в логистическом отображении с использованием алгоритма пропорциональной обратной связи

На рис. 5.24 представлено отображение второго порядка для логистического уравнения (3.144). С использованием алгоритма пропорциональной обратной связи будем стабилизировать точки x_{s1} и x_{s2} , отмеченные на рис. 5.24.

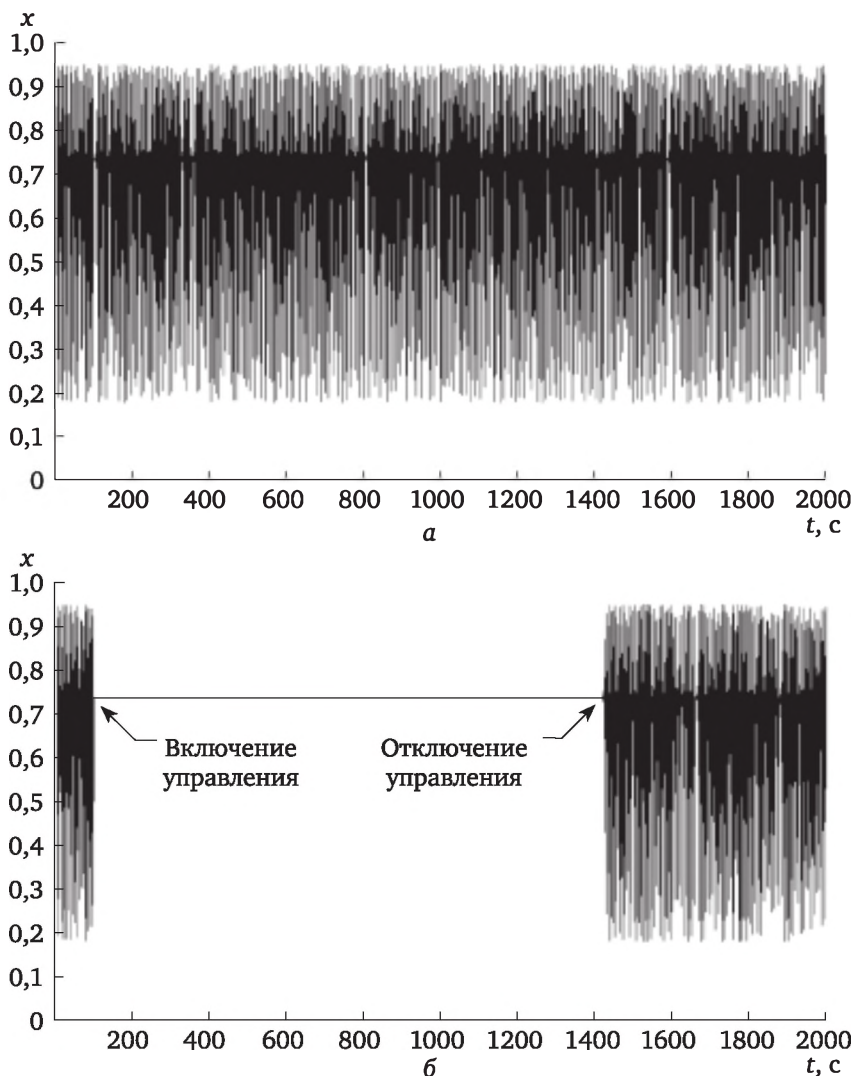


Рис. 5.23. Поведение системы при автоматическом включении/отключении алгоритма управления:

а — поведение системы при отсутствии управления, $\lambda = 3,8$; **б** — поведение системы с использованием алгоритма управления, $\lambda = 3,8$; управление включено на 98-й итерации, отключено на 1400-й итерации

Запишем логистическое отображение в виде

$$x_{n+1} = F(\lambda, x_n)$$

или

$$x_{n+1} = \lambda x_n (1 - x_n), \quad x_{n+2} = \lambda x_{n+1} (1 - x_{n+1}). \quad (5.50)$$

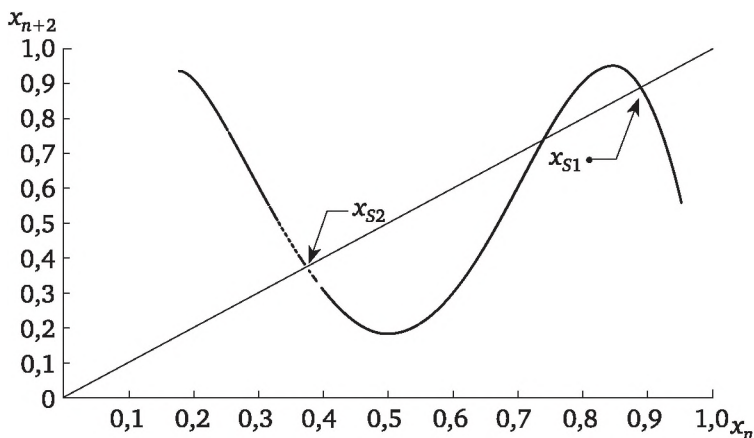


Рис. 5.24. Отображение второго порядка для $\lambda = 3,8$

Определим приращение $\delta\lambda$. Представим x_{n+1} и x_{n+2} в следующем виде:

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_{S2} + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{S1}} (x_n - x_{S1}); \\ x_{n+2} &= x_{S1} + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{S2}} (x_{n+1} - x_{S2}). \end{aligned} \quad (5.51)$$

При осуществлении управления соотношения (5.51) примут вид

$$x_{n+1}(\lambda + \delta\lambda) = x_{S2}(\lambda + \delta\lambda) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{S1}} [x_n - x_{S1}(\lambda + \delta\lambda)]; \quad (5.52)$$

$$x_{n+2}(\lambda + \delta\lambda) = x_{S1}(\lambda + \delta\lambda) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{S2}} [x_{n+1}(\lambda + \delta\lambda) - x_{S2}(\lambda + \delta\lambda)].$$

Причем на новой итерации имеем

$$\begin{aligned} x_{S1}(\lambda + \delta\lambda) &= x_{S1}(\lambda) + \frac{dx_{S1}}{d\lambda} \delta\lambda, \\ x_{S2}(\lambda + \delta\lambda) &= x_{S2}(\lambda) + \frac{dx_{S2}}{d\lambda} \delta\lambda. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Подставив зависимости (5.53) в соотношения (5.52) и приравняв $x_{n+2}(\lambda + \delta\lambda)$ к $x_{S1}(\lambda)$, получим

$$\begin{aligned} x_{S1}(\lambda) &= x_{S1}(\lambda + \delta\lambda) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{S2}} \times \\ &\times \left\{ x_{S2}(\lambda + \delta\lambda) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{S1}} [x_n - x_{S1}(\lambda + \delta\lambda)] - x_{S2}(\lambda + \delta\lambda) \right\}. \end{aligned} \quad (5.54)$$

После преобразований выражение (5.54) приобретает вид

$$x_{s1}(\lambda) = x_{s1}(\lambda + \delta\lambda) + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} [x_n - x_s(\lambda + \delta\lambda)]. \quad (5.55)$$

Подставив (5.53) в соотношение (5.55), получим

$$\begin{aligned} x_{s1}(\lambda) = & x_{s1}(\lambda) + \frac{dx_{s1}}{d\lambda} \delta\lambda + \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} \times \\ & \times x_n - \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} x_{s1}(\lambda) - \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} \frac{dx_{s1}}{d\lambda} \delta\lambda. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Из соотношения (5.56) легко получить зависимость для вариации управляющего параметра λ в виде

$$\delta\lambda = \frac{\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} (x_n - x_{s1})}{\left[\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} - 1 \right] \left. \frac{dx_s}{d\lambda} \right|_{x_{s1}}}. \quad (5.57)$$

На основе соотношения (5.57) рассчитывается приращение управляющего параметра на каждой итерации. Значение управляющего параметра, воздействующего на систему на новой итерации, определяется как

$$\lambda' = \lambda + d\lambda. \quad (5.58)$$

Для стабилизации точек x_{s1} и x_{s2} (см. рис. 5.24) графически найдем значение величины $(dx_s/d\lambda)$, исходя из допущения $(dx_s/d\lambda) \sim (\Delta x/\Delta\lambda)$. Построим отображения второго порядка для значения величины $\lambda = 3,7$ и $\lambda = 3,8$. В результате получим значения верхней и нижней неподвижных точек:

$$x_{s1} = 0,888, \quad x_{s2} = 0,373, \quad (5.59)$$

а также значения углов наклона кривой отображения в неподвижных точках и величины $(dx_s/d\lambda)$:

$$\begin{aligned} f_1 = \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} & \sim -2,939; \\ f_2 = \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}} & \sim 0,968; \quad \left. \frac{dx_s}{d\lambda} \right|_{x_1} \sim 0,0904. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Из соотношения (3.144) легко получить (dF/dx) в верхней и нижней неподвижных точках отображения второго порядка:

$$\frac{dF}{dx} = \lambda - 2\lambda x. \quad (5.61)$$

Из выражения (5.61) имеем

$$\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=0,888} = -2,9488; \quad \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x=0,373} = 0,965. \quad (5.62)$$

Анализ полученных значений показывает, что расхождения между параметрами стабилизации, найденными из графического построения (соотношения (5.60)), и их точными значениями (т. е. соотношения (5.62)) малы.

Найдем произведение $\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s1}} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_{s2}}$:

$$\left. \frac{dF}{dx} \right|_{0,888} \left. \frac{dF}{dx} \right|_{0,373} = -2,846. \quad (5.63)$$

Подставив значения найденных величин (5.60), (5.63) в формулу для вариации управляющего параметра (5.57), получим

$$\delta\lambda = \frac{-2,846 \cdot (x_n - x_s)}{(-2,846 - 1) \cdot 0,0904} = 8,1857(x_n - x_s) \quad (5.64)$$

или

$$\delta\lambda = \frac{x_n - x_s}{g}, \quad (5.65)$$

где $g = \frac{1}{8,1857}$.

Таким образом, для стабилизации неподвижных точек отображения второго порядка мы применили тот же алгоритм обратной пропорциональной связи, что и для стабилизации неподвижной точки отображения первого порядка, но модифицированный таким образом, чтобы управление осуществлялось через один шаг с момента попадания системы в окрестность вокруг верхней неподвижной точки x_{s1} (см. рис. 5.24).

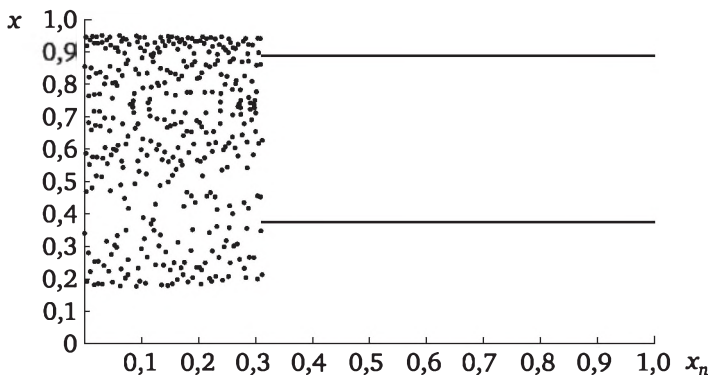


Рис. 5.25. Результат управления системой при $\lambda = 3,8$

Система попала в заданную окрестность стабилизации на 379-й итерации и была стабилизирована в неподвижных точках $x_{s1} = 0,888$ и $x_{s2} = 0,373$. Результаты управления приведены на рис. 5.25.

5.2.5. Использование алгоритма пропорциональной обратной связи для управления хаотическими колебаниями в процессе массовой кристаллизации (на примере процесса кристаллизации двухосновного фосфита свинца)

Математическая модель процесса массовой кристаллизации двухосновного фосфита свинца, представленная в главе 4 (параграф 4.2), содержит уравнения изменения концентрации и числа кластеров двухосновного фосфита свинца:

$$\frac{c_3^{j+1} - c_3^j}{\Delta t} = k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j - \rho_3^0 k_0 r_0 \left(\frac{c_3^j - c_s}{c_s} \right)^2 - \frac{v_q}{V} c_3^j; \quad (5.66)$$

$$\frac{n^{j+1} - n^j}{\Delta t} = k_0 \left(\frac{c_3^j - c_s}{c_s} \right) - \beta_1 (n^j)^2 - \sum_{k=2}^{K_M} N_k^j \eta_k^j \Delta k - \frac{v_q}{V} n^j. \quad (5.67)$$

Уравнения (5.66), (5.67) линейными преобразованиями приводятся к уравнениям логистического типа с переменным параметром λ :

для уравнения (5.66)

$$\lambda_c = 1 + \Delta t \sqrt{\left(\frac{v_q}{V} \right)^2 + \frac{4\rho_3^0 k_0 r_0}{c_s} \left(\frac{k_1 \gamma_3 c_1^j c_2^j}{c_s} - \frac{v_q}{V} \right)}; \quad (5.68)$$

для уравнения (5.67)

$$\lambda_n = 1 + \Delta t \sqrt{\left(\frac{v_q}{V} + \sum_{k=2}^{K_M} N_k^j \eta_k^j \Delta k \right)^2 + 4\beta_1 k_0 \left(\frac{c_3^j - c_s}{c_s} \right)^2}. \quad (5.69)$$

Бифуркационным параметром математической модели процесса массовой кристаллизации является скорость потока реагентов v_q . Было обнаружено, что значения концентрации и числа кластеров испытывают колебания и переход к хаосу через бифуркации удвоения периода при скорости v_q , превышающей значение 13,14 л/ч.

На основе данных, полученных при помощи математической модели, были построены отображения первого и второго порядка для концентрации двухосновного фосфита свинца и количества кластеров (рис. 5.26—5.29).

Как следует из рис. 5.26, неподвижная точка периода 1 в отображении первого порядка отсутствует. Это объясняется конкуренцией (в уравнении изменения концентрации) между источником возникновения пересыщения вследствие химической реакции и стоком

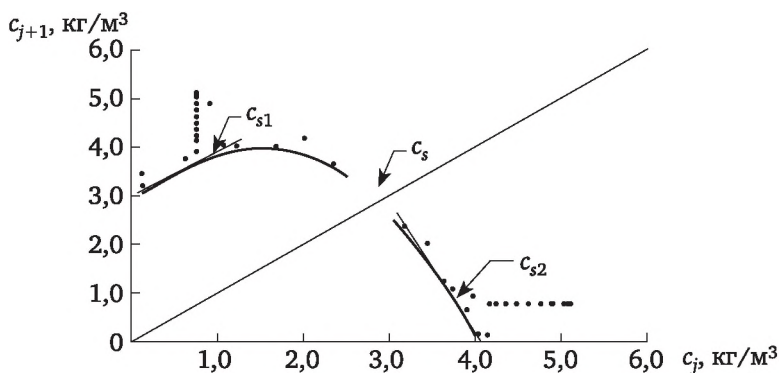


Рис. 5.26. Отображение первого порядка для концентрации двухосновного фосфита свинца при скорости прилива $v_q = 14,22$ л/ч (область хаоса)

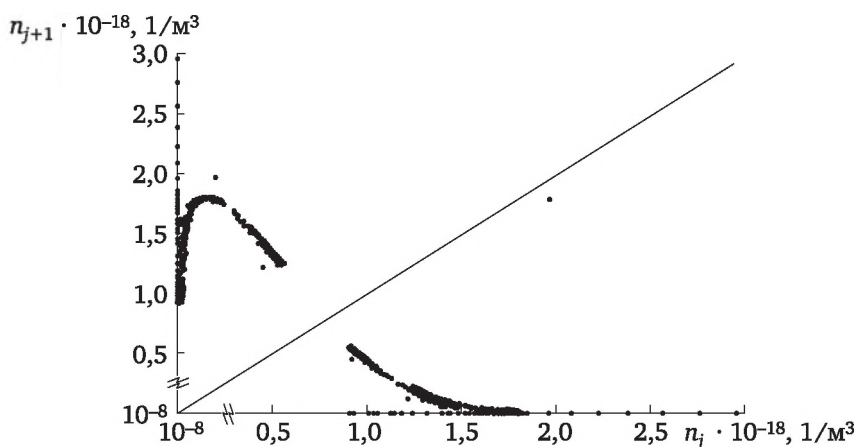


Рис. 5.27. Отображение первого порядка для количества кластеров при скорости прилива $v_q = 14,22$ л/ч (область хаоса)

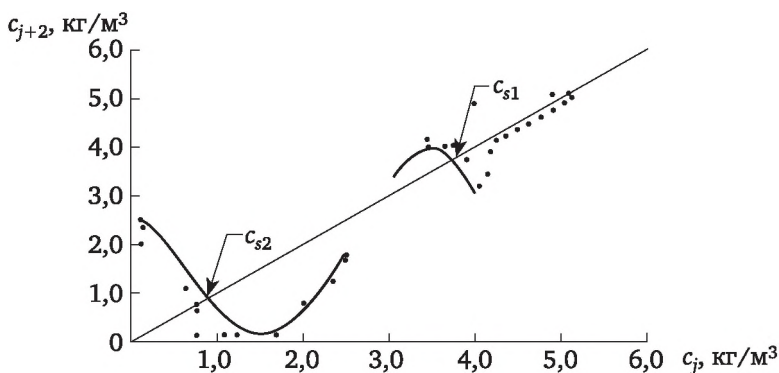


Рис. 5.28. Отображение второго порядка для концентрации двухосновного фосфита свинца при скорости прилива $v_q = 14,22$ л/ч

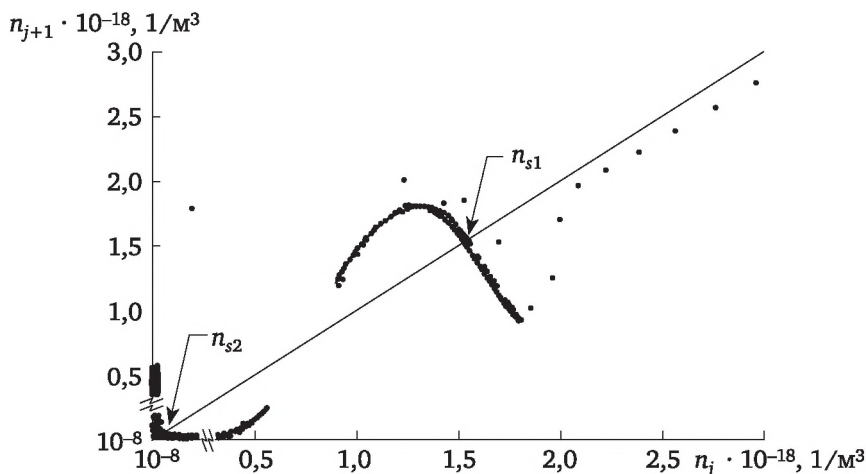


Рис. 5.29. Отображение второго порядка для количества кластеров при скорости прилива $v_q = 14,22$ л/ч

за счет образования кластеров. В результате химической реакции в растворе возникает пересыщение двухосновного фосфита свинца и появляются кластеры двухосновного фосфита свинца. При этом концентрация двухосновного фосфита свинца исчерпывается за счет образования кластеров и подпитывается за счет протекания химической реакции в растворе. В свою очередь, кластеры, объединяясь, образуют зародыши, а также расходуются на рост кристаллов, т. е. с одной стороны, существует тенденция к уходу кластеров из раствора в твердую фазу, с другой стороны, имеет место возникновение кластеров, обусловленное пересыщением раствора. По достижении пересыщением некоторой критической величины начинается активный уход вещества (двухосновного фосфита свинца) в кластеры. После этого должно пройти некоторое время, прежде чем снова будет достигнуто необходимое пересыщение. На отображениях второго порядка наблюдается все то же окно на месте неподвижной точки. Такое же окно на месте неподвижной точки наблюдалось во всем диапазоне управляющего параметра v_q , значение которого соответствует хаотическому режиму.

Для определения режима протекания процесса кристаллизации была создана программа анализа выходных данных математической модели. На основе анализа выходных данных математической модели (концентрация двухосновного фосфита свинца c_3 , количество кластеров n) программа определяет, является ли режим хаотическим или наблюдается цикличность изменения концентрации и количества кластеров во времени. В случае циклического процесса определяется период цикла. Результаты анализа выходных данных математической модели представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Результаты анализа выходных данных математической модели

v_q , л/ч	Циклы по c_3	Циклы по n	v_q , л/ч	Циклы по c_3	Циклы по n
3,600	1		13,212	Хаос	
5,400			13,248		
7,200	2		13,284		
7,236			13,320		
7,992			13,500		
9,000			13,680		
10,800			13,860		
11,700	4		13,932	6	
12,600	8		13,968		
12,672	16		14,004		
12,960	32		14,040	12	6
13,032	64		14,090	Хаос	
13,068			14,400		
13,140	112		14,600		
13,176	Хаос				

Стабилизация системы осуществлялась при значениях скорости подачи исходных реагентов, соответствующих второму окну хаотического протекания процесса (см. сведения в рамке в табл. 5.1). Так как стабилизировать неподвижную точку отображения первого порядка не представлялось возможным, то стабилизировали цикл периода 2. Стабилизация осуществлялась с помощью модифицированного алгоритма пропорциональной обратной связи.

Так как бифуркационным параметром системы является скорость протока реагентов v_q , то алгоритм пропорциональной обратной связи для управления хаотическими колебаниями применяли, воздействуя непосредственно на скорость протока по соотношению

$$\delta v_q = \frac{\left. \frac{dF}{dc_3} \right|_{c_3^1} \left. \frac{dF}{dc_3} \right|_{c_3^2} (c_3^j - c_s)}{\left[\left. \frac{dF}{dc_3} \right|_{c_3^1} \left. \frac{dF}{dc_3} \right|_{c_3^2} - 1 \right] \left. \frac{dc_s}{dv_q} \right|_{c_s}}. \quad (5.70)$$

Затем вычислялось значение скорости протока реагентов на следующем шаге по времени:

$$v'_q = v_q + \delta v_q. \quad (5.71)$$

Найденные значения верхней и нижней неподвижных точек отображения второго порядка таковы: $c_3^{s1} = 3,729$ кг/м³, $c_3^{s2} = 0,890$ кг/м³. Значения (dF/dc_3) определялись графически с помощью отображения первого порядка, приведенного на рис. 5.26 (из углов наклона в точках c_3^{s1} , c_3^{s2}).

Введем обозначение:

$$f_1 = \left. \frac{dF}{dc_3} \right|_{c_3^{s1}} \cdot \left. \frac{dF}{dc_3} \right|_{c_3^{s2}}. \quad (5.72)$$

Определили, что $f_1 = -1,863$; $\left. \frac{dc_3^s}{dv_q} \right|_{c_3^{s1}} = 0,1061$.

Алгоритм включался при попадании значения концентрации двухосновного фосфита свинца в заданную окрестность стабилизации ($\epsilon = 0,01$) вокруг верхней неподвижной точки ($c_3^{s1} = 3,729$). С момента попадания в окрестность стабилизации управление осуществлялось через один шаг. Результаты управления представлены на рис. 5.30—5.32.

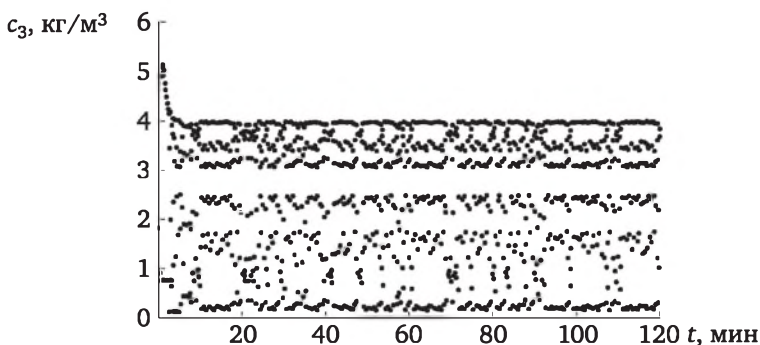


Рис. 5.30. Поведение системы при отсутствии управления. Изменение концентрации двухосновного фосфита свинца во времени

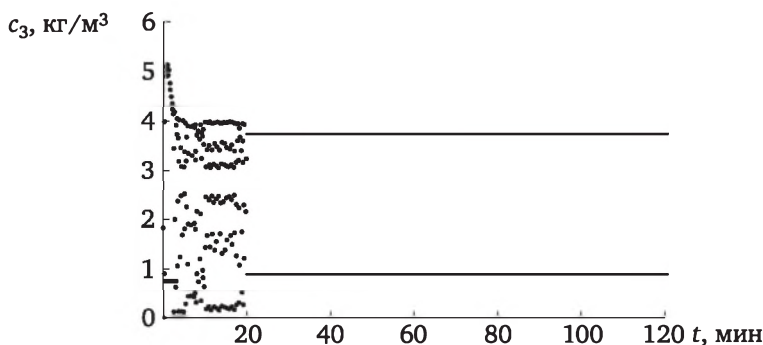


Рис. 5.31. Результат управления системы при $v_q = 14,22$ л/ч. Зависимость концентрации двухосновного фосфита свинца от времени

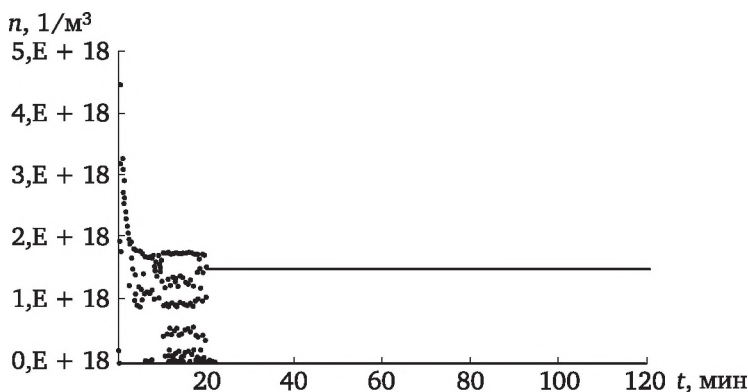


Рис. 5.32. Результат управления системы при $v_q = 14,22$ л/ч. Зависимость числа кластеров от времени

На 198-м шаге (величина шага — 6 с) система попала в окрестность стабилизации и была стабилизирована в неподвижных точках на 200-м шаге (на 20-й минуте). Ряд проведенных экспериментов показал, что алгоритм стабилизирует неподвижные точки отображения второго порядка во всем диапазоне скорости подачи реагентов v_q , соответствующем хаотическому поведению системы. Анализ поведения количества кластеров показал, что эта величина также была выведена из хаотического режима и стабилизирована (рис. 5.32).

Следует отметить, что уравнения (5.66) и (5.67) являются осцилляторами. Уравнение изменения концентрации (5.66) является ведущим осциллятором, уравнение изменения числа кластеров (5.67) является ведомым. Поэтому стабилизация концентрационного режима привела к стабилизации количества кластеров.

5.2.6. Непрерывное управление химическим хаосом с помощью обратной связи с запаздыванием

Управление химическим хаосом с помощью обратной связи включает в себя стабилизацию неустойчивых орбит, вложенных в хаотический аттрактор. Метод OGY и его модификация (метод управления с пропорциональной обратной связью) не являются непрерывными методами: они требуют некоторого времени (как в эксперименте, так и при компьютерном моделировании) для попадания системы в окрестность неустойчивых орбит (например, в достаточно малую окрестность неустойчивой неподвижной точки периода 1) и только после этого включается алгоритм стабилизации хаотического поведения системы.

Указанного выше недостатка лишен метод непрерывного управления хаосом с помощью обратной связи с запаздыванием, предложенный К. Ругас [19]. Авторами работы [43] этот метод был ис-

пользован для стабилизации хаоса в реальных экспериментальных химических системах и в поведении химических систем, описываемых дифференциальными уравнениями. Метод Pyragas основан на непрерывной самоконтролируемой запаздывающей обратной связи. Согласно этому методу, для стабилизации неустойчивых периодических орбит, содержащихся в хаотическом аттракторе, следует непрерывно налагать возмущения малой амплитуды. Функция обратной связи $F(t, \tau)$ определяется как разность между запаздывающим сигналом $y(t - \tau)$ и фактическим сигналом $y(t)$:

$$F(t, \tau) = K[y(t - \tau) - y(t)] = KD_k(t, \tau), \quad (5.73)$$

где $y(t)$ — контролируемая концентрация реагента в момент времени t ; τ — время запаздывания; K — мощность обратной связи; $D_k(t, \tau)$ — разность между запаздывающим и фактическим (текущим) сигналом.

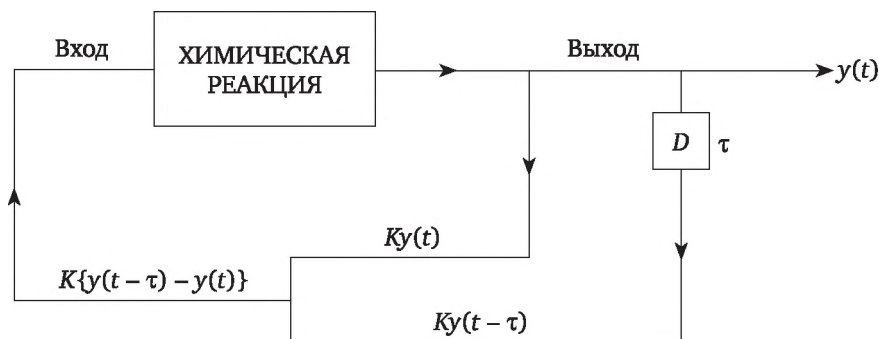


Рис. 5.33. Схема непрерывного управления с помощью обратной связи с запаздыванием

На рис. 5.33 представлена схема непрерывного управления с помощью обратной связи с запаздыванием. Авторы работы [43] рассматривали в качестве экспериментальной системы реакцию Белоусова — Жаботинского, а в качестве ее математической модели — модель Montanator [42, 44]. Поэтому сигнал $y(t)$ в зависимости (5.73) соответствует концентрации Ce^{4+} , а в модели Montanator — значению Cz .

Функция обратной связи $F(t, \tau)$ воздействует на скорость подачи реагентов k_f в экспериментах по зависимости

$$k_f = k_{f0} + F(t, \tau) \quad (5.74)$$

в вычислениях, связанных с математической моделью Montanator. Причем $F(t, \tau)$ воздействует в основном только на скорость подачи Ce^{4+} [19]:

$$k_f(Cz) = k_{f0}(Cz) + F(t, \tau). \quad (5.75)$$

Когда время запаздывания τ было подобрано равным периоду неустойчивой орбиты (как в эксперименте, так и в математической модели) в хаотическом аттракторе, функция обратной связи $F(t, \tau)$ стремилась к нулю, и отдельная орбита (бывшая ранее неустойчивой) становилась устойчивой, т. е. $\tau \approx T_s$ (T_s — период колебаний стабилизированной орбиты).

Алгоритм непрерывного управления с помощью обратной связи с запаздыванием был использован в регулировании хаотического режима реакции Белоусова — Жаботинского, проводимой в реакторе непрерывного действия [43]. Реактор представлялся спектрофотометрической ячейкой объемом 1,92 мл. Скорость вращения магнитной мешалки составляла 1200 об/мин. Специально сконструированный управляемый насос (высокого давления) подавал потоки растворов реагентов в реактор с определенной скоростью. Во всех экспериментах поддерживалась температура $T = 28 \pm 0,1$ °C. Концентрация водного комплекса $\text{Ce}(\text{IV})$, зависящая от времени, отслеживалась спектрофотометром с длиной волны 350 нм. Частота выборки — 1 Гц. В качестве управляемого контролируемого сигнала была взята концентрация Ce^{4+} . Непрерывный алгоритм обратной связи применялся к скорости потока подачи всех реагентов k_j по зависимости (5.75). Управление было запущено в момент времени $t = 7200$ с со временем запаздывания $\tau = 230$ с и с интенсивностью воздействия $K = 0,30 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [43].

Стабилизировали двухпериодный цикл. На рис. 5.34, а показаны хаотические колебания до момента управления $t < 7200$ с, переходный период (время которого составило 800 с) и стабилизированные колебания в режиме цикла периода $2(P_2)$. На рис. 5.34, б, в представлены экспериментальный хаотический аттрактор и стабилизированный двухпериодный цикл.

Метод управления был также использован [43] для стабилизации неустойчивого трехпериодного цикла. При этом время запаздывания $\tau = 371$ с, интенсивность воздействия $K = 0,22 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. На рис. 5.35 представлен стабилизированный аттрактор (трехпериодный цикл). Так же как и в первом случае, режим управления был запущен с момента времени $t = 7200$ с, переходный период (период до стабилизации хаоса) составил 600 с.

На рис. 5.34, г представлена функция $D_k(t, \tau)$ во времени, характеризующая разность между запаздывающим и текущим значением концентрации. Рассчитывалась также дисперсия $D_k(t, \tau)$, обозначаемая как D_k^2 . До стабилизации неустойчивого цикла периода 2 дисперсия $D_k^2 = 5,66 \cdot 10^{-4}$, $D_k^2 = 4,66 \cdot 10^{-8}$.

Экспериментальное управление хаотическими режимами реакции Белоусова — Жаботинского в реакционной ячейке было проведено после апробирования метода управления с запаздыванием [43] на режимах, предсказанных математической моделью Montanator.

Расчеты проводились при значении коэффициента, характеризующего интенсивность воздействия $K = 100 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, скорость подачи регулировалась по зависимости (5.75) при $k_{f0}(Cz) = 5,9375 \times 10^{-4}$ и времени запаздывания τ от 0 до 400 с. Неустойчивый цикл стабилизировался при $\tau = 346$ с. Дисперсию D_k^2 рассчитывали для различных значений времени запаздывания τ в диапазоне от 0 до 400 с. Дисперсия D_k^2 имела локальный минимум тогда, когда время запаздывания τ соответствовало значению периода неустойчивой орбиты в странном аттракторе.

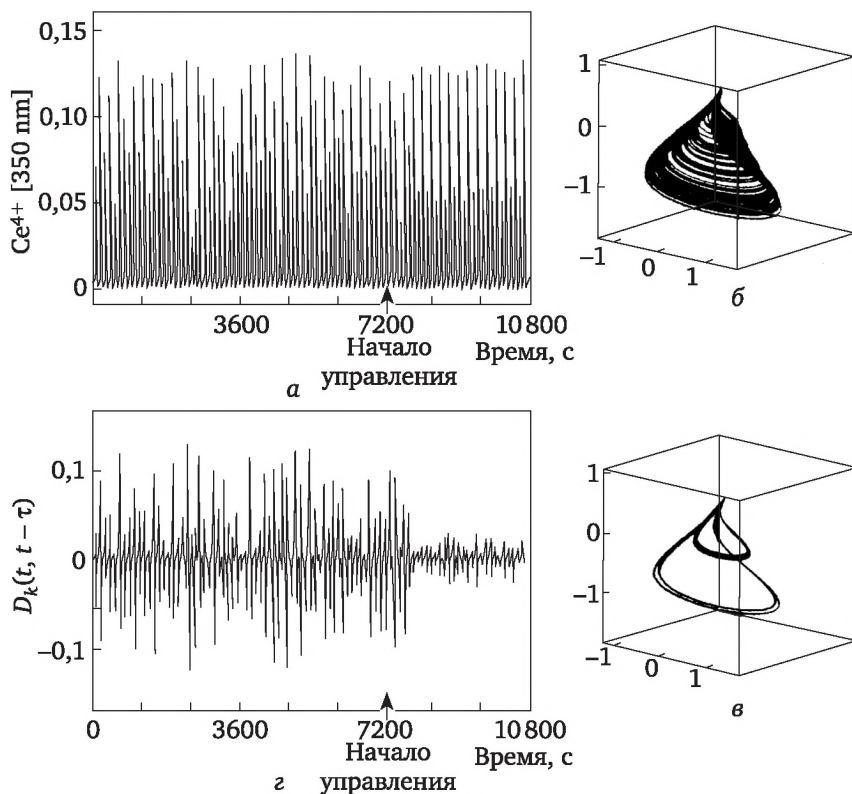


Рис. 5.34. Экспериментальные данные по реакции Белоусова — Жаботинского:

- а* — колебания концентрации водного комплекса Ce^{+4} , отслеживаемой спектрометром длиной волны 350 нм, до момента управления и после;
- б* — хаотический аттрактор реакции Белоусова — Жаботинского;
- в* — стабилизированный аттрактор (двухпериодный цикл); *г* — кривая $D_k(t, \tau)$ во времени для приведенных выше измерений

На рис. 5.36, *а* представлен хаотический аттрактор модели Montanator, на рис. 5.36, *б* — двухпериодный цикл, получаемый путем стабилизации неустойчивого цикла, вложенного в этот странный аттрактор. Результаты расчета по стабилизации неустойчивого

двухпериодного цикла в странном аттракторе хорошо согласуются с экспериментальными исследованиями по управлению хаотическими режимами в реакции Белоусова — Жаботинского.

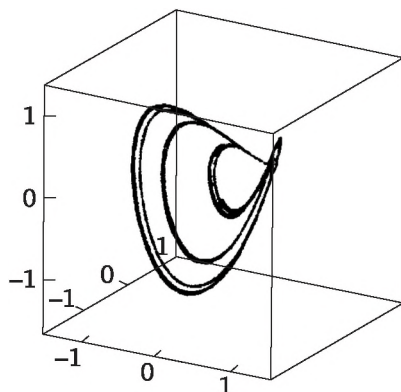


Рис. 5.35. Стабилизированный аттрактор (трехпериодный цикл)

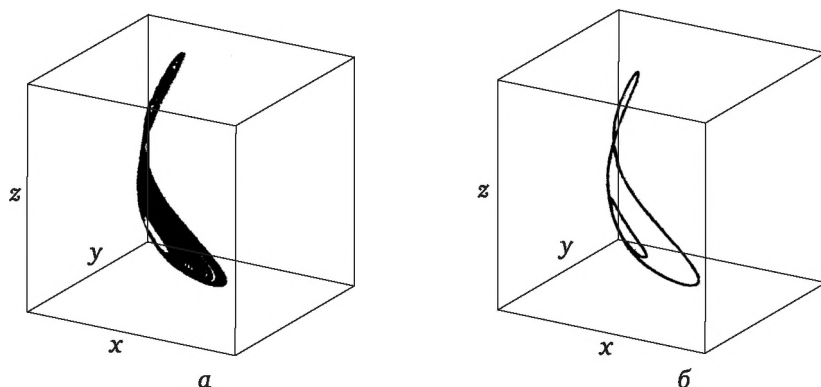


Рис. 5.36. Данные, рассчитанные с применением модели Montanator:

а — хаотический аттрактор модели Montanator; *б* — стабилизированный аттрактор (двухпериодный цикл)

Значения коэффициента K интенсивности воздействия обратной связи отличались в методах управления хаосом в эксперименте и модели, поскольку были различны параметры ввода. Экспериментально было проверено, что использование функции обратной связи $F(t, \tau)$ для общей скорости потока всех видов (зависимость (5.74)) дает те же результаты стабилизации неустойчивых циклов, что и при использовании скорости потока отдельного реагента в математической модели (по зависимости (5.75)). В [43] был также выяснен вклад коэффициента K , характеризующего интенсивность воздействия обратной связи. Обратная связь малой интенсивности стремится к стабилизации периодических орбит в узких периодиче-

ских окнах. При обратной связи большей интенсивности возрастет вклад в создание новых периодических состояний, не входящих в область странного аттрактора.

В работе [43] отмечается важная роль математической модели в создании режима управления хаотическими колебаниями. Начальные оценки коэффициента K интенсивности воздействия обратной связи неизвестны, поэтому их можно получить с помощью математического моделирования. К тому же во время эксперимента относительно сложно добиться контроля над хаосом вследствие узости диапазона стабилизированных периодических орбит и экспериментальных флуктуаций в периодах колебаний. Метод управления с помощью обратной связи с запаздыванием относится к разряду аппроксимационных методов для стабилизации неустойчивых орбит.

Существуют три важных фактора, характеризующих стабилизацию неустойчивой периодической орбиты данным методом:

- стабилизированная орбита должна находиться внутри странного аттрактора;
- дисперсия D_k^2 должна иметь минимум;
- время запаздывания τ должно соответствовать периоду стабилизированной орбиты T_s .

Контрольные вопросы и задания

5.1. Приведите примеры алгоритма подавления хаотических колебаний в системах, описываемых квадратичным отображением.

5.2. Опишите алгоритм управления с пропорциональной обратной связью на примере реакции Белоусова — Жаботинского.

5.3. Опишите алгоритмы стабилизации цикла периодов 1 и 2 в логистических отображениях.

5.4. Опишите алгоритм пропорциональной обратной связи для управления химическими колебаниями.

Список литературы

1. Лоскутов, А. Ю. Подавление хаоса в динамических системах : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.02 / А. Ю. Лоскутов. — М. : МГУ, 1997. — 24 с.

2. Лоскутов, А. Ю. Об одном свойстве семейства квадратных отображений со стохастической динамикой при параметрическом воздействии / А. Ю. Лоскутов, А. И. Шишмарев // Успехи мат. наук. — 1993. — Т. 48. — № 1. — С. 169—170.

3. Квазирезонансные свойства периодически возмущенных однопараметрических логистических-подобных отображений / Е. В. Евдокимов [и др.] // Журн. физ. химии. — 1997. — Т. 71. — № 11. — С. 2003—2008.

4. Лоскутов, А. Ю. О возможности предсказания поведения биосистем, находящихся в хаотическом режиме движения / А. Ю. Лоскутов // Биофизика. — 1992. — Т. 37. — № 1. — С. 133—141.

5. *Alekseev, V. V.* Ecosystems stochasticity mode / V. V. Alekseev, A. N. Kornilovsky // *Ecol. Modelling*. — 1985. — Vol. 28. — P. 217—229.

6. *Лоскутов, А. Ю.* Параметрическая дестокстизация систем со странным аттрактором спирального типа и механизмы перехода к динамической стохастичности / А. Ю. Лоскутов. — М., 1987. — 42 с. — Деп. в ВИНТИ 7.07.87, № 4802, В 87.

7. *Rossler, O. E.* An equation for continuous chaos / O. E. Rossler // *Phys. Lett. A*. — 1976. — Vol. 57. — № 5. — P. 397—398.

8. *Rossler, O. E.* Chaos and strange attractors in chemical kinetics / O. E. Rossler // *Springer Series in Synergetics*. — 1979. — Vol. 3. — P. 107—113.

9. *Комарова, Н. Л.* Стабилизация хаотического поведения математической модели колебательной химической реакции / Н. Л. Комарова, А. Ю. Лоскутов // *Математическое моделирование*. — 1995. — Т. 7. — № 10. — С. 133—134.

10. *Aganina, A. V.* The cluster model for crystallizing hardly soluble substances predicting regularity and chaos under crystallisation / A. V. Aganina, E. M. Koltsova, V. A. Vasilenko // *Proceedings of 14th International Symposium on Industrial Crystallization*. 12—16 September 1999. Robinson College. Cambridge University. UK.

11. *Borman, S.* First Control of Chaos in a Chemical Reaction / S. Borman // *C&EN*. — 1993. — Feb. 15. — P. 18—29.

12. *Fowler, T. B.* Application of Stochastic Control Techniques to Chaotic Nonlinear Systems / T. B. Fowler // *IEEE Trans. Auto. Contr.* — 1989. — Vol. 34. — P. 201—205.

13. *Dong, X.* Controlling Discrete Time Chaotic Systems / X. Dong, G. Chen // *American Control Conference*. — 1992. — P. 2234—2235.

14. *Guermez, J.* Control of Chaos in Unidimensional Maps / J. Guermez, M. A. Matias // *Phys. Lett. A*. — 1993. — Vol. 181. — P. 29—32.

15. *Hartley, T. T.* A classical Approach to Controlling Lorenz Equation / T. T. Hartley, F. Massayebi // *Int. Journal of Bifurcations and Chaos*. — 1992. — Vol. 2 — № 4. — P. 881—887.

16. *Hogg, T.* Controlling Chaos in Distributed Systems / T. Hogg, B. A. Huberman // *IEEE Trans. on Sys. Man. Cyber.* — 1991. — Vol. 21. — № 6. — P. 1325—1332.

17. *Henrich, E. D.* Control of Pitchfork and Hopf Bifurcations / E. D. Henrich, P. Menckwitz // *American Control Conference*. — 1992. — P. 2217—2221.

18. *Jackson, E. A.* Periodic Entrainment of Chaotic Logistic Map Dynamics / E. A. Jackson, A. Hubler // *Physica D*. — 1990. — Vol. 44. — P. 407—420.

19. *Pyragas, K.* Continuous Control of Chaos by Self-Controlling Feedback / K. Pyragas // *Phys. Lett. A*. — 1992. — Vol. 170. — P. 421—428.

20. *Pyragas, K.* Experimental Control of Chaos by Self-Controlling Feedback / K. Pyragas // *Phys. Lett. A*. — 1993. — Vol. 180. — P. 99—102.

21. *Rajasekar, S.* Controlling of Chaos in Bontroetter van der Pol Oscillator / S. Rajasekar, M. Lakshmanan // *Int. J. of Bifurc. and Chaos*. — 1992. — Vol. 2. — № 1. — P. 201—204.

22. *Ott, E.* Controlling Chaos / E. Ott, C. Grebogi, J. A. Yorke // *Phys. Rev. Lett.* — 1990. — Vol. 64. — № 11. — P. 1196—1199.

23. *Wang, Y.* Controlling Chaos in a Thermal Convection Loop / Y. Wang, J. Singer, H. H. Bau // *J. Fluid. Mech.* — 1993. — Vol. 237. — P. 479—498.

24. *Peng, B.* Controlling Chemical Chaos / B. Peng, V. Petrov, K. Showalter // *J. Phys. Chem.* — 1991. — Vol. 95. — P. 4957—4959.

25. Gang, H. Controlling Chaos in System Described by Partial Differential Equations / H. Gang, H. Keifen // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 71. — № 23. — P. 3794—3797.
26. Ditto, W. L. Experimental Control of Chaos / W. L. Ditto, S. N. Rausco, M. L. Spano // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 65. — № 26. — P. 3211—3214.
27. Mehte, N. J. Controlling Chaos to Generate Aperiodic Orbits / N. J. Mehte, R. M. Henderson // Phys. Rev. Lett. A. — 1991. — Vol. 44. — № 8. — P. 4861—4865.
28. Hunt, E. R. Stabilizing High-Period Orbit in a Chaotic System The Diode Resonator / E. R. Hunt // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 67. — № 15. — p. 1953—1955.
29. Control of Chaos in Nonlinear Chemical Reactor / J. S. Lee [et al.] // 93's KACC IS proc. in Korea. — P. 48—52.
30. Petrov, V. A map-based algorithm for controlling low-dimensional chaos / V. Petrov, B. Peng, K. Showalter // J. Chem. Phys. — 1992. — Vol. 96. — № 10. — P. 7506—7513.
31. Gray P., Scott S. K. Ber. Bunsen-Ges // J. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 94. — P. 985.
32. Peng, B. Period doubling and chaos in a treevariable Autocatalator / B. Peng, S. K. Scott, K. J. Showalter // J. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 94. — № 13. — P. 5243—5247.
33. Transient Chaos in a Closed Chemical System / S. K. Scott [et al.] // J. Chem. Phys. — 1991. — Vol. 94. — P. 1134—1140.
34. Grassberg, P. On the Characterization of Strange Attractors / P. Grassberg, I. Procaccia // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Vol. 50. — P. 346—354.
35. Lorenz, E. N. Deterministic Nonperiodic Flow / E. N. Lorenz // J. Atmos. Sci. — 1963. — Vol. 20. — № 2. — P. 130—141.
36. Degn H., Harrison D. E. F. // J. Theor. Biol. — 1969. — Vol. 22. — P. 238.
37. Lengyel, I. Diffusion Induced Instability in Chemically Reacting Systems: Steady State Multiplicity, Oscillation and Chaos / I. Lengyel, I. R. Epstein // Chaos. — 1991. — Vol. 1. — P. 69—76.
38. Controlling Chaos in the Belousov — Zhabotinsky reaction / V. Petrov [et al.] // Nature. — 1993. — Vol. 361. — P. 240—243.
39. Simoui, R. H. One-dimensional dynamics in a multicomponent chemical reaction / R. H. Simoui, A. Wolf, H. L. Swinney // Phys. Ref. Lett. — 1982. — Vol. 49. — P. 245—248.
40. Universality, multiplicity, and the effect of iron impurities in the Belousov-Zhabotinskii reaction / K. G. Coffmann [et al.] // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 86. — № 1. — P. 119—129.
41. Noszticzius, Z. Effect of trace impurities on a bifurcation structure in the Belousov-Zhabotinskii reaction: preparation of high-purity malonic acid / Z. Noszticzius, W. D. McCormick, H. L. Swinney // J. Phys. Chem. — 1987. — Vol. 91. — № 19. — P. 5129—5134.
42. Gyorgyi, L. A three-dimensional model of deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction / L. Gyorgyi, R. J. Field // Nature. — 1992. — Vol. 335. — P. 808—810.
43. Continuous Control of Chemical Chaos by Time Delayed Feedback / F. W. Schneider [et al.] // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97. — P. 12244—12248.

Глава 6

КЛЕТОЧНЫЕ АВТОМАТЫ В ХИМИИ КАК АППАРАТ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ

6.1. Классификация и свойства клеточных автоматов

Клеточные автоматы являются инструментом для моделирования явлений и процессов, происходящих в открытых нелинейных системах, где процессы имеют пороговый характер. Клеточные автоматы являются математическими моделями систем, которые описывают ее дискретную эволюцию. Ими удобно пользоваться и тогда, когда нет оснований считать, что исследуемый процесс можно описывать непрерывными или дифференцируемыми функциями.

Одним из первых использовал клеточно-автоматный метод для моделирования колебаний в сердечной мышце Н. Винер [1], обнаруживший в нелинейных средах спиральные волны. Затем этот подход для моделирования применяли А. Тьюринг (автор модели морфогенеза) и Дж. фон Нейман. В своей работе о конструировании самовоспроизводящихся машин [2] Дж. фон Нейман разработал клеточный автомат, порождающий самовоспроизводящиеся конфигурации в клеточном пространстве. По мнению Дж. фон Неймана, многие биологические процессы лучше описывать с помощью аппарата клеточных автоматов, а не дифференциальными уравнениями.

Однако широкое распространение клеточно-автоматный подход получил в основном после выхода работы С. Уолфрейма [3, 4], одна из гипотез которого состоит в том, что для многих физико-химических систем нет способа понять, что в них происходит, если не проследить последовательно шаг за шагом эволюцию системы с помощью вычислительного эксперимента на основе клеточного автомата. По мнению С. Я. Берковича [5], клеточно-автоматный подход для моделирования физико-химических систем является первичным, а потому и более фундаментальным, а описание на языке дифференциальных уравнений – лишь приближением, получаемым на основе исходного клеточно-автоматного представления. Г. Г. Малинецкий и М. С. Шакаева [6] отмечают основные достоинства кле-

точно-автоматного подхода для моделирования нелинейных процессов, протекающих в физико-химических системах:

1) в большинстве случаев значения величин в клеточных автоматах могут быть выражены булевой алгеброй, и при этом не существует проблемы действительных чисел, все вычисления являются точными, нет ошибок округления;

2) возможны решения для любой формы границ;

3) легко могут быть изучены разрывные решения (по сравнению с изучением на основе традиционного аппарата разностных схем);

4) проявляется более глубокая связь с физико-химической сущностью процесса: благодаря своей микроскопической природе модели клеточных автоматов могут демонстрировать явления, которые имеют место в реальных системах, но не могут быть получены из микроуровней, т. е. явления, которые теряются в результате аппроксимации при переходе от физической модели к моделям, описываемым с помощью непрерывных дифференциальных уравнений (например, явления, связанные с микроскопическими флуктуациями).

Клеточным автоматом принято называть решетку, состоящую из ячеек-клеток ($i = 1, 2, 3, \dots$), меняющих свое состояние в дискретные моменты времени по определенному закону в зависимости от того, каким было состояние самой ячейки-клетки и ее ближайших соседей по решетке в предыдущий дискретный момент времени. Набор возможных значений, которыми характеризуется состояние клетки, — $(u_1, u_2, u_3, \dots, u_k)$. Состояние непосредственно самой клетки обозначается как a_i^n , где i — координата клетки ($i = 1, 2, 3, \dots$), n — дискретный момент времени. Состояние клетки a может принимать только значения $(u_1, u_2, u_3, \dots, u_k)$.

Необходимо также определить правила перехода между состояниями. Состояние a_i^{n+1} клетки в следующий $(n + 1)$ -й момент времени зависит от состояния a_i^n клетки в данный (n) момент времени и состояний ее соседей в данный (n) момент времени. Так, для одномерного клеточного автомата закон перехода имеет вид [6]

$$a_i^{n+1} = F(a_{i-r}^n, \dots, a_i^n, \dots, a_{i+r}^n), \quad (6.1)$$

где r — размер окрестности, которую занимают соседи.

При таком определении клеточный автомат не обладает памятью. Клеточные автоматы с памятью можно получить, предположив, что функция F зависит, например, также от состояний ячеек в еще более ранний $(n - 1)$ -й момент времени. Если переходы между состояниями однозначно определены, т. е. функция F является детерминированной, то клеточный автомат, отвечающий правилу перехода (6.1), является детерминированным. Однако можно указать и такие ситуации, когда переходы имеют случайный характер. Тогда вместо функции F можно задать набор вероятностей переходов, которые по-

казывают, какой будет вероятность перехода i -й клетки из состояния a_i^n в n -й момент времени в состояние a_i^{n+1} в $(n + 1)$ -й момент времени, при условии, что состояния ее ближайших соседей в n -й момент времени принимали определенные значения. Подобные клеточные автоматы называют *вероятностными* или *стохастическими*.

Множество полученных к настоящему времени результатов относятся к классу законно суммирующих клеточных автоматов. *Суммирующими* называются правила, зависящие не от значений отдельных клеток в окрестности, а от их общей суммы, т. е. когда закон перехода имеет вид

$$a_i^{n+1} = F\left(a_i^n, \sum_{j \in \Omega} a_j^n\right), \quad (6.2)$$

где Ω — окрестность клетки.

Согласно (6.2), выбор будущего состояния ячейки определяется комбинацией из двух чисел: состояния a_i^n , которое может принимать k значений, а также суммы состояний его ближайших r соседей в данный n -й дискретный момент времени, которая, в свою очередь, может принимать rk различных значений. Поэтому число различных комбинаций равно rk^2 . Каждой такой комбинации необходимо сопоставить одно из k возможных значений величины a_i^{n+1} . Тогда полное число различных клеточных автоматов с заданными k и r составляет [7] krk^2 . Так, например, для квадратной решетки с четырьмя ближайшими соседями ($r = 4$) и с нахождением ячейки в одном из двух состояний получим полное число правил построения автоматов, равное 65 536. Такое большое число клеточных автоматов свидетельствует в пользу того, что динамика процессов, описываемых с помощью детерминированных клеточных автоматов, является необратимой. Число исходных комбинаций состояний клетки rk^2 гораздо больше ее конечных состояний k . Это означает, что по конечному состоянию всей сети невозможно однозначно восстановить ее исходное состояние.

Четыре класса клеточных автоматов. В работах С. Уолфрэйма [3, 4] было выделено четыре класса качественного поведения законно суммирующих клеточных автоматов.

Клеточные автоматы первого класса достигают за конечное число шагов пространственного однородного состояния, устанавливающегося независимо от того, каким было исходное состояние. В [7] рассматривается пример клеточного автомата первого класса.

Рассмотрим одномерный клеточный автомат, ячейки-клетки которого занимают узлы одномерной цепочки. Каждая клетка имеет два ближайших соседа (слева и справа от нее). Каждая клетка может находиться только в двух состояниях: $a_i = 0$ (состояние покоя), $a_i = 1$ (состояние активности). Правило перехода определяется следующим образом:

$$a_i^{n+1} = \begin{cases} 1, \text{ если } a_i^n + a_{i-1}^n + a_{i+1}^n = 3 \\ \quad (\text{или } a_i^n = a_{i-1}^n = a_{i+1}^n \equiv 1); \\ 0 \text{ в остальных случаях.} \end{cases} \quad (6.3)$$

Согласно правилу (6.3), через конечное время все клетки придут в состояние покоя.

Клеточные автоматы второго класса. Эволюция клеточных автоматов второго класса приводит к простым периодическим во времени структурам. Например, пусть для предыдущего одномерного автомата правило перехода определяется соотношением [7]

$$a_i^{n+1} = \begin{cases} 1, \text{ если } a_i^n = 1, a_{i-1}^n + a_{i+1}^n = 0; \\ 1, \text{ если } a_i^n = 1, a_{i-1}^n + a_{i+1}^n = 1; \\ 1, \text{ если } a_i^n = 0, a_{i-1}^n + a_{i+1}^n = 2; \\ 0 \text{ в остальных случаях.} \end{cases} \quad (6.4)$$

То есть клетка сохраняет состояние активности, если в предшествующий момент времени среди ее соседей справа и слева было не больше одной активной клетки, и переходит из состояния покоя в состояние активности, если в этот момент были активными оба ее соседа.

Клеточные автоматы третьего класса порождают неперiodические конфигурации клеток. Примеры таких клеточных автоматов приведены в [6, 7]. Отличительной особенностью клеточных автоматов третьего класса является то, что после большого числа шагов по времени статические свойства изучаемого процесса теряют зависимость от начальных условий.

Клеточные автоматы четвертого класса характеризуют сложное поведение с различными локализованными и перемещающимися структурами. Примером клеточного автомата четвертого класса является известная игра «Жизнь», придуманная в 1970 г. Дж. Конвеем. Правила игры следующие. Рассматривается квадратная решетка и восемь соседей, окружающих клетку (рис. 6.1).

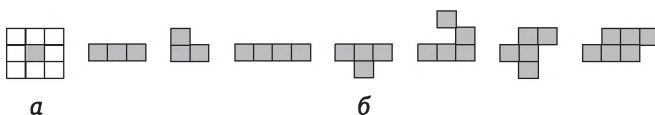


Рис. 6.1. Игра «Жизнь» как пример клеточного автомата четвертого класса:

а — окрестность клетки определяется суммой ее восьми соседей;
б — примеры начальных конфигураций игры, «живые» клетки закрашены

Для каждой клетки на квадратной решетке определяется сумма значений состояний $\sum_{i,j} a_{i,j}^n$ в восьми окружающих ее клетках. Живая

клетка ($a_{ij}^{n+1} = 1$) выживет только в том случае, когда эта сумма будет равна 2 или 3. Если сумма больше 3, то клетка умирает ($a_{ij}^{n+1} = 0$) из-за перенаселения. Если сумма меньше 2, клетка умирает из-за обособленности ($a_{ij}^{n+1} = 1$). Мертвая клетка оживает на следующем шаге по времени, только если сумма равна 3. Стараниями любителей компьютерных игр уже зафиксировано огромное число различных начальных условий, приводящих к качественно различным последовательным картинкам поведения [8, 9].

Клеточные автоматы как дискретные динамические системы. В [3, 4, 6] показано, что глобальные свойства клеточных автоматов могут быть получены путем изучения эволюции автоматов из множества всех возможных начальных конфигураций, и первые три класса клеточных автоматов имеют аналоги среди аттракторов непрерывных динамических систем: особые точки, предельные циклы, странные аттракторы. При их исследовании также вводятся понятия показателей Ляпунова, различные виды энтропий и размерностей. Клеточные автоматы четвертого класса демонстрируют столь сложное поведение, что не имеют прямого аналога среди аттракторов непрерывных динамических систем.

В [3, 4, 6] вводится понятие энтропии клеточного автомата следующим образом. Пусть каждая клетка по-прежнему может принимать k значений. В n -й момент времени выбирается некоторая конфигурация клеток клеточного автомата. Эта конфигурация клеток разбивается на блоки, состоящие из x клеток. Существует всего k^x различных заполнений блока на x клеток, состояние каждой из которых может принимать k значений. Обозначим через $P_j^{(x)}$ вероятность появления одной из возможных последовательностей значений клеток в блоке длины x . Тогда метрическая энтропия вводится следующим образом [3, 4]:

$$S_\mu^x(x) = -\frac{1}{x} \sum_{j=1}^{k^x} P_j^{(x)} \log_x P_j^{(x)}, \quad (6.5)$$

где S_μ — метрическая энтропия, представляющая собой среднее содержание информации в клетке при анализе блоков длиной в x клеток.

Вводится понятие размерности $d_\mu^{(x)}(x)$:

$$d_\mu^{(x)}(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} S_\mu^x(x), \quad (6.6)$$

имеющей смысл среднего содержания информации в клетке в конфигурации клеточного автомата.

Аналогичным образом вводятся понятие метрической энтропии для временных последовательностей значений в отдельной клетке, выражаемое соотношением

$$S_{\mu}^t(T) = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{k^T} P_j^{(T)} \log_k P_j^{(T)}, \quad (6.7)$$

и понятие размерности $d_{\mu}^{(t)}(T)$:

$$d_{\mu}^{(t)}(T) = \lim_{T \rightarrow \infty} S_{\mu}^t(T). \quad (6.8)$$

Размерности $d_{\mu}^{(x)}$, $d_{\mu}^{(t)}$ определяют степень хаотичности поведения клеточного автомата. Пространственный хаос наблюдается при $d_{\mu}^{(x)} > 0$, временной хаос — при $d_{\mu}^{(t)} > 0$. В табл. 6.1 представлены размерности трех классов клеточных автоматов.

Таблица 6.1

Характеристики клеточных автоматов

Класс клеточных автоматов	$d_{\mu}^{(x)}(x)$	$d_{\mu}^{(t)}(T)$
Первый	0	0
Второй	> 0	0
Третий	> 0	> 0

Устойчивость клеточных автоматов к малым возмущениям в начальных конфигурациях проверяется аналогично тому, как это происходит в непрерывных динамических системах [6]. Берется некоторая начальная конфигурация и имитируется ее эволюция до некоторого состояния в соответствии с правилом автомата (типа (6.1)). Затем в начальной конфигурации меняется значение состояния одной клетки и снова моделируется изучаемый процесс с помощью этого же правила для автомата в течение этого же времени.

Для клеточных автоматов первого класса независимо от начальных данных происходит переход в одно и то же конечное состояние; для автоматов второго класса малые возмущения в начальной конфигурации приведут к изменениям только в ограниченной области; для автоматов третьего класса область, на которую воздействуют возмущениями, увеличивается во времени.

Свойства двумерных клеточных автоматов во многом аналогичны свойствам одномерных автоматов. Также можно выделить четыре типа поведения [6], однако двумерные клеточные автоматы могут иметь свои особенности, аналогов которых нет в одномерных моделях.

В зависимости от реального поведения систем рассматриваются два типа решеток: квадратная или гексагональная. Каждая клетка решетки характеризуется пространственными координатами i и j . Как правило, рассматривают два вида окрестностей: Неймана и Мура. Окрестность Неймана характеризуется тем, что в качестве соседей клетки берутся четыре ее соседа, имеющие с ней общую

сторону. Для окрестности Мура помимо четырех соседей рассматриваются еще четыре соседние клетки, имеющие только общую вершину с данной клеткой. В [6] приведен обзор работ, в которых использована в основном теория двумерных клеточных автоматов для моделирования нелинейных явлений, протекающих в физико-химических системах: течение жидкостей [10—12]; процессы фильтрации [13—14]; процессы роста кристаллов [15—16]; явление диффузии, реакция-диффузия [17—24]; процессы роста, размножения и самоорганизации в биологических системах [25].

6.2. Клеточный автомат, моделирующий фазовые переходы в смеси аморфной и кристаллической фаз

Рассмотрим клеточный автомат, построенный авторами [26], и результаты его применения для описания свойств смеси стабильной (кристаллической) и метастабильной (аморфной) фаз. Такие смеси могут обладать рядом оптимальных свойств. Так, в ответ на импульсное тепловое воздействие в системе могут реализовываться стохастические флуктуации макроскопических характеристик [26, 27].

Для построения клеточного автомата рассмотрим двумерную квадратную решетку, состоящую из клеток размером L (рис. 6.2, а). Каждая клетка может находиться в одном из трех фазовых состояний (рис. 6.2, б): кристаллическом 1, аморфном 2 и возбужденном 3. Состояние клетки с номером (i, j) характеризуется температурой T_{ij} . Теплообмен между клетками описывается правилом

$$T_{ij} = - \sum_{k,m \in \Omega_{ij}} (\tau_{ijk m})^{-1} (T_{ij} - T_{km}), \quad (6.9)$$

где $\tau_{ijk m}$ — постоянная времени теплообмена между клетками (i, j) и (k, m) ; Ω_{ij} — окрестность Мура клетки (i, j) , состоящая из восьми клеток (рис. 6.2, а).

Изменение температуры клетки приводит к фазовым превращениям в соответствии с энергетической диаграммой (рис. 6.2, б), определяемой двумя параметрами: ΔT и T_d . Параметр T_d в [26] определяет область стабильности аморфной фазы 2, для которой $T_{ij} < T_d$. При $T_{ij} = T_d$ происходит фазовый переход $2 \rightarrow 3$ и выделяется теплота фазового превращения (теплота кристаллизации), а температура клетки (i, j) скачком увеличивается: к значению T_{ij} , рассчитанному по закону (6.9), добавляется величина ΔT . Для обратного перехода $3 \rightarrow 2$ (реализующегося, когда температура возбужденной клетки уменьшится до $\Delta T + T_d$) температура скачком уменьшается: $T_{ij} = T_{ij} - \Delta T$. Переходы типа $1 \rightarrow 3$ и $3 \rightarrow 1$ для кристаллической фазы происходят при $T_{ij} = \Delta T + T_d$, температурный скачок для этих случаев отсутствует.

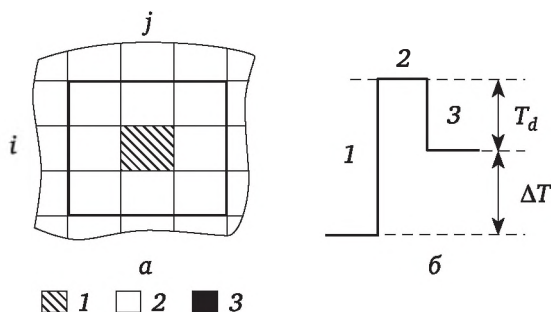


Рис. 6.2. Фазовые состояния клетки:

a — окрестность Ω_{ij} клетки (i, j) ; b — энергетическая диаграмма фазовых превращений; 1 — клетки температурой T_1 ; 2 — клетки температурой T_2 ; 3 — клетки температурой T_0

Выбор типа перехода для возбужденного состояния ($3 \rightarrow 1$) или ($3 \rightarrow 2$) в клеточном автомате [26] зависит от количества кристаллических N_1 и аморфных N_2 клеток в окрестности Ω_{ij} Мура возбужденной клетки. В случае $N_1 \geq 3$ реализуется переход $3 \rightarrow 1$, а для превращения $3 \rightarrow 2$ необходимо сочетание условий $N_1 < 3$ и $N_2 > N_1$. Правила фазовых превращений отражены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Типы фазовых превращений в клеточном автомате, моделирующем смесь аморфной и кристаллической фаз

Тип превращения	Условие фазового перехода	Температура после превращения
$1 \rightarrow 3$	$T(1) = \Delta T + T_d$	$T(3) \leftarrow T(1)$
$2 \rightarrow 3$	$T(2) = T_d$	$T(3) \leftarrow T(2) + E_0$
$3 \rightarrow 1$	$T(3) = \Delta T + T_d$ $N_1 \geq 3$ или $N_1 < 3$ и $N_2 < N_1$	$T(1) \leftarrow T(3)$
$3 \rightarrow 2$	$T(3) = \Delta T + T_d$ $N_1 < 3$ и $N_2 > N_1$	$T(2) \leftarrow T(3) - E_0$

Примечание. Здесь 1 — кристаллическая фаза, 2 — аморфная фаза, 3 — возбужденное состояние.

Для окрестности Мура эти условия обеспечивают преимущество процессов кристаллизации аморфной фазы, продвижение фронта кристаллизации, а также исключают из рассмотрения процессы образования зародышей кристаллической фазы внутри аморфной области. В [26] показано, что такая гипотеза оправдана для аморфных материалов, для которых энергия активации зародышеобразования существенно превышает энергию активации роста кристаллов. Эта

гипотеза реализуется для кремния, германия и некоторых полупроводников группы A^3B^5 , характеризующихся значениями ΔT и T_d , представленными в табл. 6.3 и рассчитанными авторами [26] в соответствии с работами [28–30].

Таблица 6.3

Энергетические параметры ряда аморфных материалов

Материал	ΔT , К	T_d , К	$\Delta T/T_d$
Ga, Sb	190	340	0,56
Ge	620	600	1,03
Si	500	870	0,57

Определив [26] дискретное время соотношением

$$t_n = \Delta t n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.10)$$

преобразуем закон перехода (6.9) к виду

$$T_{ij}^{n+1} = T_{ij}^n - \frac{1}{8} \sum_{k,m \in \Omega_{ij}} a_{ijkm} (T_{ij}^n - T_{km}^n), \quad (6.11)$$

где

$$\frac{1}{8} a_{ijkm} = \frac{\Delta t}{\tau_{ijkm}}. \quad (6.12)$$

Нормированный множитель $1/8$ использован для того [26], чтобы малость параметра дискретизации a_{ijkm} обеспечивала малость суммы в формуле (6.11) для случая восьми слагаемых, имеющих близкие значения.

Сформулированный авторами [26] алгоритм (6.11) клеточного автомата удовлетворяет определению клеточного автомата, в котором состояния клетки на временном шаге $(n + 1)$ определяется состоянием клетки и ее соседей окрестности Мура на n -м шаге по времени. Однако данный клеточный автомат не является «законным» суммирующим клеточным автоматом, к тому же состояние клетки описывается не только дискретной переменной (принимаяющей значения 1, 2, 3), но и параметром состояния T_{ij}^n , значения которого не являются фиксированными дискретными значениями. Этот клеточный автомат относится к разряду клеточных автоматов, описывающих необратимые, нелинейные явления.

В [26] построенный клеточный автомат с правилами перехода (6.11) был использован для решения задачи об устойчивости плоской границы раздела аморфной и кристаллической фаз (рис. 6.3, линия 1—1) по отношению к локальному возмущению (рис. 6.3, черный квадрат 1). Начальные температуры среды и возмущения брались соответственно равными T_0 и T_d ($T_0 < T_d$). Двумерная ре-

сетка содержала N клеток ($N \leq 80$). Параметр дискретизации a варьировали в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-3}$. Вначале рассматривался случай, когда $\Delta T/T_d \sim 3$. Для данного диапазона параметров при превышении температурой возмущения критического значения внутрь аморфной области начинает распространяться волна кристаллизации (рис. 6.3). Результаты моделирования показали, что начальное симметричное распределение температуры трансформируется в характерную структуру с резким фронтом, перед которым распространяется практически непрогретая аморфная область температурой $T \sim T_0$. Поскольку прогретая область ($T > T_0$) была практически полностью сосредоточена внутри фазовой границы, то условия на границе области не оказали заметного влияния на результаты численного моделирования. Во всем исследованном диапазоне параметра a сохранялся качественный характер движения волны кристаллизации, что позволило существенно уменьшить объем вычислений, необходимых для реализации алгоритма на ЭВМ.

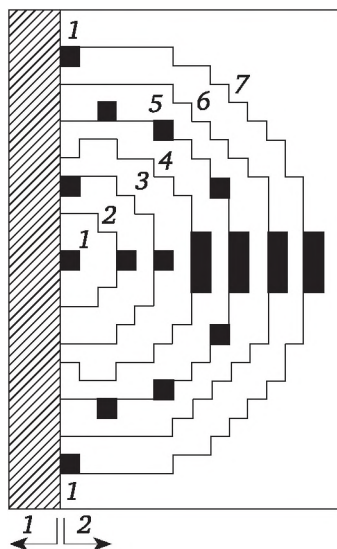


Рис. 6.3. Движение фронта кристаллизации для $\Delta T = 30$, $T_d = 10$,
 $T_s = 125$, $T_0 = 2$, $a_0 = 0,1$:

▨ — кристаллические состояния; ■ — возбужденные клетки; 1 — $n = 0$;
2 — $n = 34$; 3 — $n = 54$; 4 — $n = 72$; 5 — $n = 89$; 6 — $n = 105$; 7 — $n = 121$

Было также показано, что для инициирования волны кристаллизации необходимо перевести в возбужденное состояние в начальной конфигурации по крайней мере одну соседнюю клетку и выбрать такую величину ΔT , которая обеспечивала бы поддержание процесса. В [26] было также показано существование не только плоских участков кристаллизационного фронта, но и характерных «местных структур». Эта ситуация возникает тогда, когда вначале

кристаллизуются клетки на плоском участке фронта, за исключением двух крайних клеток, которые получают возможность кристаллизоваться после того, как количество «горячих клеток» в их окрестности возрастет и будут удовлетворяться условия возбуждения. В результате такой задержки на фронте кристаллизации формируется уступ, а впоследствии и лестничный участок.

Авторами [26] показана аналогия рассмотренной ими задачи с задачами, возникающими при описании взрывной кристаллизации аморфных веществ, индуцированной локальным импульсом энергии. Так, в моделях клеточных автоматов для смесей, представленных в табл. 6.3, потеря устойчивости границы фронта может возникать лишь при температурах T_0 достаточно близких к температуре кристаллизации.

Для сопоставления результатов моделирования с реальными физико-химическими системами необходимо было также определить параметры клеток L и τ . В качестве размера клетки L брался размер критического зародыша, который для рассматриваемого класса аморфных полупроводников соответствовал диапазону значений $L \in (10^{-5} - 10^{-6} \text{ см})$. Для определения параметра τ , не имеющего в эксперименте аналога, были сделаны следующие оценки. Средняя скорость продвижения фронта кристаллизации в модели определялась соотношением

$$v = \frac{L}{t_0}, \quad (6.13)$$

где t_0 — время превращения аморфной фазы в кристаллическую, состоящее из времени перехода $2 \rightarrow 3$ ($t_{(23)}$) и времени перехода $3 \rightarrow 1$ ($t_{(31)}$), $t_0 = t_{(23)} + t_{(31)}$.

При распространении фронта кристаллизации, когда влиянием начального возмущения можно пренебречь, максимально возможная температура клетки равна $\Delta T + T_d$. Так как по достижении максимальной температуры клетка может только остывать, то в соответствии с правилами перехода (табл. 6.2) возбужденное состояние может существовать лишь на протяжении одного шага (при $a \rightarrow 0$, $t_{(31)} \rightarrow 0$). Обозначив через $n_{(23)}$ число шагов, необходимых для возбуждения аморфной клетки, учитывая (6.12) и (6.13), определим t_0 и τ :

$$t_0 = \tau \frac{a}{8} (n_{(23)} + 1),$$

$$\tau \approx \frac{8L}{va(n_{(23)} + 1)}. \quad (6.14)$$

Для характерных скоростей процесса взрывной кристаллизации $v \sim 10^2 \text{ см/с}$ значения τ по оценке авторов [26] лежат в интервале $4 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-8} \text{ с}$.

6.3. Клеточный автомат для диффузионно-контролируемого роста кристаллов из расплавов

Рассмотрим клеточный автомат, построенный авторами [15] для диффузионно-контролируемого роста кристалла из переохлажденного расплава. Дендритный рост кристаллов [31] является хорошо известным примером образования пространственных узорчатых структур в неравновесных системах, в которых простые механизмы могут создавать довольно сложные структуры благодаря присутствию им динамическим неустойчивостям (подобно структурам, образующимся при вязком течении в ячейках Хеле-Шоу [32], при электролитическом осаждении [33] и диффузионно-ограниченной агрегации [34]).

Физико-химический процесс распределения тепла на поверхности раздела твердой и жидкой фаз по мере роста кристалла описывается следующими феноменологическими уравнениями [35]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T; \quad (6.15)$$

$$v_n = -a \nabla T \bar{n}; \quad (6.16)$$

$$T_S = \Delta - d_0(\theta) - \beta(\theta)v_n, \quad (6.17)$$

где $T(t, x)$ — безразмерное значение температуры теплового поля; a — коэффициент, характеризующий теплопроводность системы; v_n — проекция скорости распространения тепла на нормаль \bar{n} к поверхности раздела фаз; T_S — безразмерное значение температуры на поверхности раздела фаз; Δ — безразмерное переохлаждение, являющееся движущей силой для роста кристалла; $d_0(\theta)$ — анизотропная длина капилляров поверхности раздела фаз; $\beta(\theta)$ — анизотропный кинетический коэффициент; θ — угол между нормалью \bar{n} и осью кристалла.

Второй член граничного условия (6.17) отвечает за эффект поверхностного натяжения, третий отражает тот факт, что поверхность раздела локально не равновесна.

Задача расчета фронта кристаллизации, месторасположения поверхности раздела фаз в каждый момент времени на основе уравнений (6.15)—(6.17) является достаточно сложной, требующей увеличения числа сеточных точек из-за межфазных неустойчивостей. Поэтому возникают значительные трудности для проведения подобных численных вычислений. Частично по этой причине не исследовался и интересный режим зависимости от времени нелинейного роста кристалла. Полученный авторами [15] клеточный автомат позволяет избежать этих вычислительных проблем.

Для изучения роста кристалла в переохлажденной жидкости рассматривается двумерная прямоугольная решетка. Клеткам решетки приписываются две зависимые от времени переменные состояния: непрерывное температурное поле T_i^n и двухфазное поле $\Phi_i^n \in [0, 1]$ с верхним индексом n , являющимся меткой дискретного времени: $\Phi_i^n = 0$, если i -я клетка находится в жидком состоянии; $\Phi_i^n = 1$, если i -я клетка — в твердом состоянии.

Рост кристалла подчиняется следующим правилам перехода:

а) на каждом n -м шаге по времени определяются состояния всех клеток по периметру кристалла (жидких клеток, по крайней мере с одной ближайшей соседней твердой клеткой); затвердевание может происходить только для клеток, расположенных по периметру кристалла; плавление (переход) клеток из твердой фазы обратно в жидкую не рассматривается;

б) клетка, расположенная по периметру, закристаллизовывается, если она удовлетворяет условию

$$T_i \leq \Delta + \mu \left(\sum_j P_j \Phi_j - 6 \right), \quad (6.18)$$

где суммирование по j проводится как по ближайшим, так и по околоближайшим соседям i -й клетки с разными весовыми коэффициентами P_j . Выбирается [15] $P_j = 2$ для ближайшего соседа и $P_j = 1$ для околоближайших соседей;

в) пусть все клетки по периметру, которые удовлетворяют условию (6.18), перешли в твердое состояние, тогда дополнительное скрытое тепло в этих клетках (за счет собственно кристаллизации) проявится путем увеличения температуры на величину ΔT :

$$T_i \rightarrow T_i + \Delta T; \quad (6.19)$$

г) на этом же n -м шаге явление теплопроводности учитывается прежде, чем наступит $(n + 1)$ -й шаг по времени; температурное поле T_i определяется с помощью разностной схемы

$$T_i \rightarrow T_i + \frac{a}{m} (\langle T \rangle - T_i), \quad (6.20)$$

где $m \geq 1$ — целое число; $\langle \rangle$ — усреднение по ближайшим и околоближайшим клеткам-соседям;

$$\langle T \rangle = \frac{1}{6} \sum_{\Omega_i} T_i + \frac{1}{12} \sum_{\Omega_{jj}} T_{jj}, \quad (6.21)$$

где Ω_i — окрестность ближайших соседей; Ω_{jj} — окрестность околоближайших соседей.

В данном клеточном автомате физико-химические процессы генерации скрытого тепла и диффузии (теплопроводности) модели-

руются операциями «в» и «г» соответственно. Тепловые и фазовые поля связаны с помощью уравнения (6.18), соответствующего граничному условию (6.17) с параметром μ , играющим роль длины капилляра. Член

$$\left(\sum_j P_j \Phi_j - 6 \right)$$

аппроксимирует локальную кривизну поверхности раздела подобно тому, как это сделано в алгоритмах диффузионно-ограниченной агрегации [36] ($D < A$). Такой клеточный автомат, построенный авторами [15], по своему построению является детерминированным клеточным автоматом в противоположность моделям типа диффузионно-ограниченной агрегации, где используются вероятностные случайно-блуждающие частицы. Однако эффект шума можно вывести довольно легко: или путем выбора случайных начальных условий, или путем добавления стохастического члена в уравнение (6.18). Последнее может имитировать постоянный шум в действительном эксперименте по выращиванию кристалла. Условие (6.18) заменяется на следующее:

$$T_i \leq \Delta[1 + \delta\eta(i, n)] + \mu \left(\sum_j P_j \Phi_j - 6 \right), \quad (6.22)$$

где δ — амплитуда шума, $\delta < 1$; $\eta(i, n)$ — равномерно распределенная на отрезке $[-1, 1]$ случайная величина.

Параметры a , m , μ и ΔT определяют пространственный, временной и температурный масштабы моделирования. Переохлаждение Δ является контролируемым параметром, которым и происходило регулирование в [15]. При помощи данного клеточного автомата возможно одновременно представлять эволюцию как межфазных поверхностей, так и полей температур до очень поздних стадий роста кристалла, что никогда не было достигнуто ранее при использовании традиционных разностных схем, сеточных методов [15].

Как показано в [15], при изменении контролируемых параметров клеточный автомат проявляет широкое разнообразие картин, наблюдаемых в экспериментах. Так, на рис. 6.4 представлен результат расчета с помощью клеточного автомата роста дендритного кристалла. Градиенты серого на рис. 6.4 представляют шкалу температурных уровней.

Некоторые полученные в [15] результаты расчета приведены ниже. В [15] промоделирован рост кристалла из центра прямоугольной решетки со случайным начальным кристаллическим зародышем. На рис. 6.5 показаны диссипативные структуры, выросшие при фиксированных длине капилляра и коэффициенте теплопроводности, но при различных величинах переохлаждения Δ . Наблюда-



Рис. 6.4. Картина дендритного роста кристалла, выращенного с помощью клеточного автомата при $a = 4,0$; $m = 5$; $\mu = 0,015$; $\Delta T = 1$; $\Delta = 0,195$; $\delta = 0,1$:

градиенты серого — шкала температурных уровней

ется четкое морфологическое превращение от густой древовидной структуры вдоль осей симметрии (рис. 6.5, а) при относительно высоком переохлаждении $\Delta > 0,125$ к менее ветвистой диагональной структуре (рис. 6.5, в, г) при более слабом переохлаждении $\Delta < 0,1245$. Между этими двумя морфологиями наблюдается режим почти изотопного роста (рис. 6.5, б). Переход от диагонального к осевому росту проявляется в конкуренции между явлениями, связанными с поверхностным натяжением и кинетической анизотропией. При низком переохлаждении, когда поверхность раздела близка к состоянию локального термодинамического равновесия, анизотропия поверхностного натяжения заставляет кристалл расти вдоль диагональных направлений. При более высоком переохлаждении, когда наблюдается быстрый рост, локальное равновесие нарушается. Кинетический эффект превосходит эффект от поверхностного натяжения, и рост становится параллельным осям.

Также в [15] проверено исследование асимптотических ($t \rightarrow \infty$) свойств роста и дан ответ на вопрос, какова структура асимптотического роста при отсутствии кристаллической анизотропии. Является ли эта структура разветвленной DLA-подобной структурой (структурой диффузионно-ограниченной агрегации) или так называемой ДВМ-ветвистой структурой со стабильной круговой оболочкой и радиальной симметрией? ДВМ-структуры наблюдаются в ряде диффузионно-контролируемых систем, например, при контроле вязкости в ячейках Хеле-Шоу, при электрохимическом осаждении и при выращивании сферического кристалла [37]. Однако остается невыясненным, действительно ли существуют ДВМ-структуры, являются ли они истинным видом диффузионно-контролируемого

роста, переходным процессом или они являются результатом других физических механизмов [38].

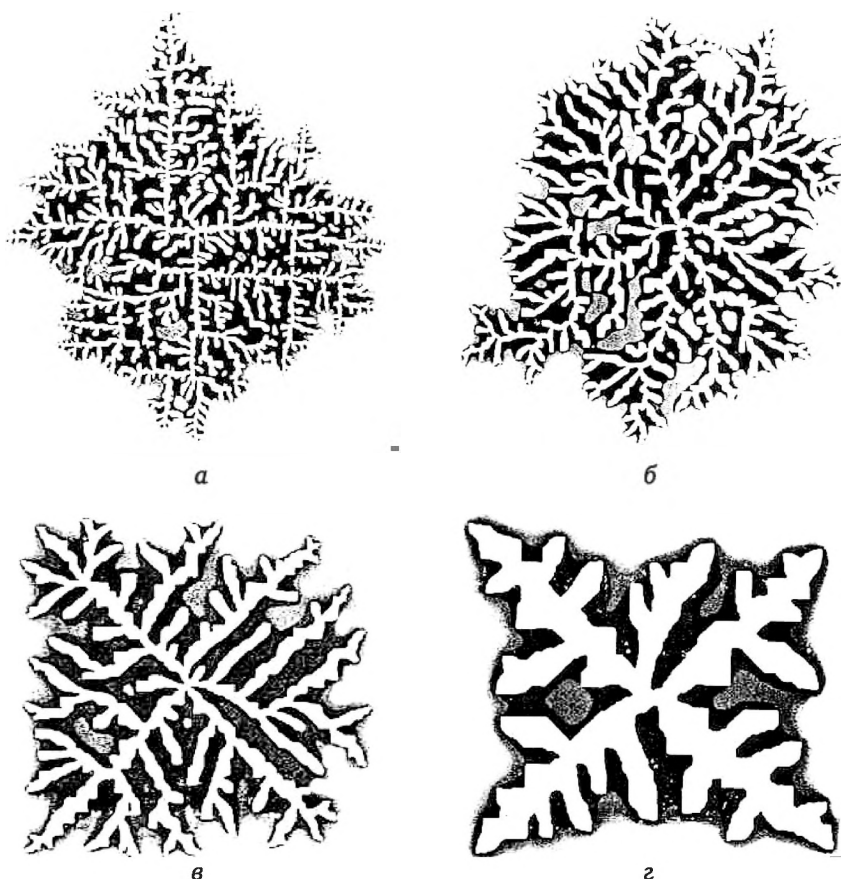


Рис. 6.5. Морфологический переход от осевого к динамическому росту при $\mu = 0,1$ и $\delta = 0,2$ по мере уменьшения переохлаждения Δ :

a — $\Delta = 0,15$, скопление имеет 85 171 твердую клетку; $б$ — $\Delta = 0,125$, скопление имеет 144 522 твердые клетки; $в$ — $\Delta = 0,1$, скопление имеет 94 072 твердые клетки; $г$ — $\Delta = 0,05$, скопление имеет 47 305 твердых клеток (масштаб удвоен)

Система кристаллического роста отличается от систем Хеле-Шоу тем, что управляющее является уравнением теплопроводности вместо уравнения Лапласа. Изменяя достаточно длину и время в уравнениях (6.15)—(6.17), можно видеть [15], что асимптотические свойства роста кристалла зависят только от одного параметра Δ . Лапласиан-структуру с контролированием вязкости можно рассматривать как структуру роста кристалла при $\Delta \rightarrow 0$.

Авторы [15] измерили фрактальную размерность d_f структур радиального роста, используя определение

$$N \sim R_g^{d_f}, \quad (6.23)$$

где N — число закристаллизованных клеток в пределах радиуса вращения R_g . Фрактальная размерность определялась соотношением

$$d_f(R_g) = \frac{d(\log N)}{d(\log R_g)}. \quad (6.24)$$

Рис. 6.6 показывает зависимость фрактальной размерности d_f от R_g при переохлаждении: $\Delta = 0,15$ и $\Delta = 0,175$. Из рис. 6.6 следует, что d_f увеличивается монотонно с ростом R_g от DLA-похожей величины $d_f = 1,7$ к асимптотической величине ДВМ $d_f = 2$. Из моделирования, проведенного в [15] с помощью клеточного автомата следует, что структура асимптотического роста кристалла соответствует ДВМ-структуре с $d_f = 2$.

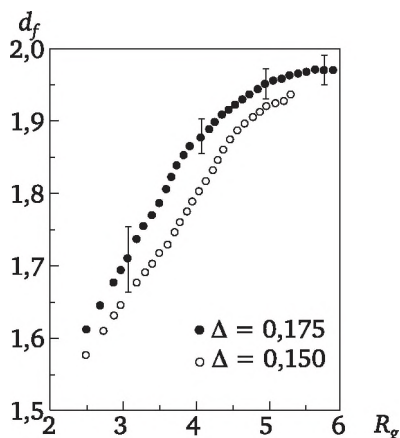


Рис. 6.6. Зависимость фрактальной размерности d_f от радиуса R_g

Необходимо также указать, что ДВМ-структуры с идеальной круговой огибающей могут существовать только при нулевой анизотропии. Это условие удовлетворяется примерно при $\Delta \sim 0,125$ (рис. 6.5, в), при котором конкуренция между эффектами кинетической анизотропии и анизотропии поверхностного натяжения сбалансирована и дает приблизительно изотропию. Причина того, что ДВМ-структуры не наблюдаются повсеместно, заключается в присутствии кристаллической анизотропии.

6.4. Клеточный автомат для диффузионно-контролируемого роста кристаллов из растворов

Рассмотрим клеточный автомат, построенный авторами данного пособия для моделирования процесса роста кристалла из рас-

твора, учитывающего влияние изменения полей как температур, так и концентраций, а также кривизны межфазной поверхности. При этом авторы ставили задачу не только провести исследование определенного процесса роста кристалла, но и главным образом проанализировать возможности построенной модели клеточного автомата.

Математическая модель в виде клеточного автомата для моделирования процесса роста кристаллов вещества в переохлажденном растворе для простоты строилась здесь для двухмерного случая. При необходимости она может быть обобщена и на трехмерный случай.

Для модели была выбрана сеть в виде гексагональной решетки (рис. 6.7), которая позволяет моделировать достаточно широкий класс процессов роста кристаллов. В данной модели каждая клетка сети, определяющая элементарную ячейку пространства, может находиться в двух состояниях: в жидком и твердом. Иначе говоря, клеткам сети приписывается зависящее от их координат и от времени двухфазное поле $\Phi_{ij}^{(n)} \in \{0; 1\}$. Здесь индекс n определяет момент времени, а индексы i, j — координаты клетки на плоскости.

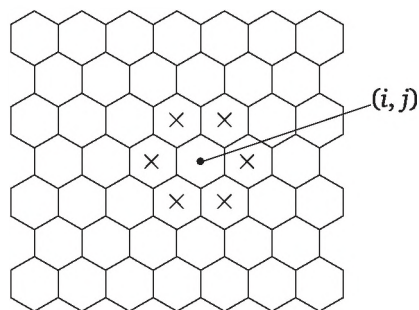


Рис. 6.7. Двухмерная гексагональная сеть

Наряду с дискретными значениями двухфазного поля каждой клетке приписываются также непрерывные значения температурного поля $T_{ij}^{(n)}$ и поля концентраций вещества $C_{ij}^{(n)}$.

Для каждой клетки задаются начальные значения этих трех полей (начальные условия), т. е. значения фазы $\Phi_{ij}^{(0)}$, температуры $T_{ij}^{(0)}$ и концентрации вещества $C_{ij}^{(0)}$ в начальный (нулевой) момент времени ($n = 0$).

Процесс роста кристалла в модели происходит согласно определенным правилам и условиям эволюции. Для осуществления перехода клетки из жидкого состояния в твердое необходимо выполнение следующих условий (условий фазового перехода):

1. Процесс кристаллизации может проходить в прямом направлении, т. е. допускается только переход клетки из жидкой фазы ($\Phi_{ij} = 0$) в твердую ($\Phi_{ij} = 1$); заметим, однако, что в некоторых случаях запрет на обратный переход может быть в принципе отменен;

2. Закристаллизоваться (т. е. перейти в твердую фазу) клетка может только при условии, если хотя бы одна из ее «соседей» (клеток ее ближайшей окрестности $\Omega(i, j)$) уже находится в твердом состоянии. В данном случае (гексагональная сеть) ближайшее окружение каждой клетки состоит из шести соседних клеток (на рис. 6.7 соседние клетки помечены крестиками);

3. Клетка в случае выполнения предыдущего условия может перейти из жидкой фазы в твердую ($\Phi_{ij} = 0 \rightarrow 1$), если выполняется следующее условие для величины пересыщения в ней:

$$\Delta_{ij}^{(n)} > \Delta^* - \mu_c \left[\sum_{k,l \in \Omega(i,j)} \Phi_{kl}^{(n)} - 3 \right], \quad (6.25)$$

где $\Delta_{ij}^{(n)}$ — пересыщение в (i, j) -й клетке в n -й дискретный момент времени (далее по тексту верхний индекс n означает n -й момент времени);

$$\Delta_{ij}^{(n)} = \frac{C_{ij}^n - C_{sij}^{(n)}}{C_{sij}^n}, \quad (6.26)$$

где $C_{ij}^n, C_{sij}^{(n)}$ — соответственно реальная концентрация и концентрация насыщенного раствора в (i, j) -й клетке при данной температуре $T_{ij}^{(n)}$; Δ^* — предельное пересыщение; μ_c — коэффициент в слагаемом, которое определяет влияние локальной кривизны межфазной поверхности на условие фазового перехода и которое представлено здесь в виде суммирующего эффекта от значений фаз состояний клеток окрестности $\Omega(i, j)$; $\Phi_{kl}^{(n)}$ — фаза (k, l) -й клетки, находящейся в ближайшей окрестности (i, j) -й клетки ($k, l \in \Omega(i, j)$).

Зависимость $C_{sij}^{(n)}$ от температуры $T_{ij}^{(n)}$ в большинстве случаев можно представить в виде

$$C_{sij}^{(n)} \cong \alpha + \beta T_{ij}^{(n)}, \quad (6.27)$$

где α и β — коэффициенты.

Влияние локальной кривизны межфазной поверхности на условие фазового перехода может как облегчить условие фазового перехода (в этом случае моделируется влияние поверхности отрицательной кривизны), когда в окрестности $\Omega(i, j)$ находится более трех «твердых» клеток, так и усложнить его — в обратном случае. Ситуация, когда число твердых клеток в $\Omega(i, j)$ равно трем, является промежуточной и соответствует отсутствию влияния кривизны межфазной поверхности.

Фазовый переход (i, j) -й клетки из жидкого состояния в твердое сопровождается увеличением в ней самой температуры на некоторую величину dT и уменьшением концентрации вещества в «жидких» клетках окрестности $\Omega(i, j)$, т. е.

$$T_{ij}^{(n+1)} = T_{ij}^{(n)} + dT; \quad (6.28)$$

$$C_{kl}^{(n+1)} = C_{kl}^{(n)} - q\Delta_{kl}^{(n)}, \quad (6.29)$$

где $(k, l) \in \Omega(i, j)$ при условии, что $\Phi_{kl} = 0$; q — коэффициент, аналогичный константе скорости роста кристалла.

Заметим, что понижение концентрации вещества может быть учтено в «жидких» клетках как ближайшей окрестности $\Omega(i, j)$, так и следующего кольца окружения (i, j) -й клетки с соответствующим весовым коэффициентом, определяемым параметрами процесса.

На каждом шаге по времени происходят теплообмен между клетками и диффузия вещества между «жидкими» клетками по законам

$$C_{ij}^{(n+1)} = C_{ij}^n + D \left(\langle C_{kl}^{(n)} \rangle - C_{ij}^{(n)} \right), \quad (6.30)$$

$$T_{ij}^{(n+1)} = T_{ij}^{(n)} + a \left(\langle T_{kl}^{(n)} \rangle - T_{ij}^{(n)} \right). \quad (6.31)$$

Здесь

$$D = d\psi,$$

где d — параметр, зависящий от дискретизации пространства и времени и значений коэффициентов диффузии; ψ — коэффициент, учитывающий то, что «твердые» клетки ближайшего окружения препятствуют процессу распространения вещества; $\langle C_{kl}^{(n)} \rangle$ — средняя концентрация в «жидких» клетках;

$$\langle C_{kl}^{(n)} \rangle = \frac{1}{\eta} \sum_{k,l \in \Omega(i,j)} (C_{kl}^{(n)}), \quad (6.32)$$

где η — число «жидких» клеток в $\Omega(i, j)$, в данном случае $\eta \leq 6$; $(k, l) \in \Omega(i, j)$ при условии, что $\Phi_{kl} = 0$; a — параметр, зависящий от дискретизации пространства и времени и значений коэффициентов температуропроводности; $\langle T_{kl}^{(n)} \rangle$ — средняя температура в «жидких» и «твердых» клетках в окрестности $\Omega(i, j)$;

$$\langle T_{kl}^{(n)} \rangle = \frac{1}{6} \sum_{k,l \in \Omega(i,j)} (T_{kl}^{(n)}). \quad (6.33)$$

При построении алгоритма размерные величины температур, концентраций и пересыщений в приведенных выше соотношениях нормируются для приведения их к безразмерным переменным.

Модель позволяет параллельно проводить расчеты пространственных картин роста кристаллов, распределений полей температур и концентраций и значений фрактальных размерностей. При моделировании конкретного процесса роста кристалла необходимо было предварительно провести оценку варьируемых параметров модели. Ими являются пересыщения $\Delta_{ij}^{(0)}$, температуры $T_{ij}^{(0)}$ и кон-

центрации вещества $C_{ij}^{(0)}$ в клетках в начальный момент времени (начальные условия), предельное пересыщение Δ^* , величина приращения температуры dT и параметры q, d, a, α, β .

Анализ показывает, что настоящая модель носит весьма общий характер и что она при соответствующем подборе параметров q, d, a, α, β может описывать различные формы роста кристаллов. Так, например, на рис. 6.8 представлены картины роста различных форм кристаллов из зародышевой клетки для безразмерного момента времени $n = 18$, полученные по приведенной модели при различных значениях коэффициента скорости кристаллизации q .

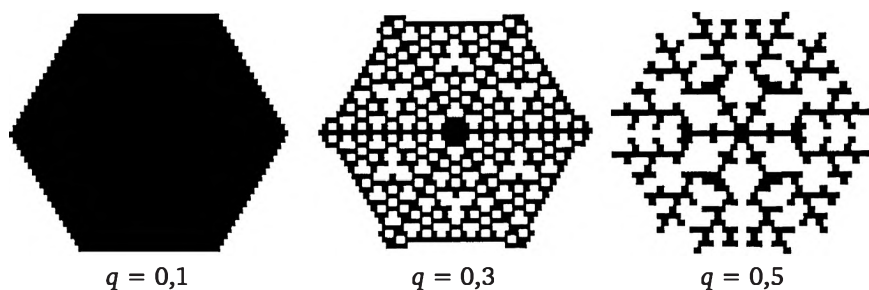


Рис. 6.8. Формы роста кристаллов для $n = 18$ при различных значениях q и при $C_{ij}^{(0)} = 1,3; T_{ij}^{(0)} = 1,0; \Delta^{(0)} = 0,3; dT = 0,7; \Delta^* = 0,05; \mu = 0,02; d = 0,8; a = 0,5$

Из рис. 6.8 следует, что когда данный коэффициент мал ($q = 0,1$), пересыщение в клетках жидкой фазы исчерпывается медленно и наблюдается рост монолита; с увеличением q ($q = 0,3$) пересыщение в клетках исчерпывается более быстро, и наблюдается уже пористая структура формы роста кристалла, встречающаяся у кристаллов органических веществ; при дальнейшем увеличении q ($q = 0,5$) возникает ветвление, напоминающее рост снежинок.

Более полные исследования данной модели были проведены применительно к процессу роста кристалла хлорида аммония из водного раствора [39]. При этом для более адекватного описания роста этого кристалла в представленную модель (6.25)—(6.33) было внесено следующее дополнение: при прочих равных условиях из всех клеток, удовлетворяющих условию (6.25), кристаллизуются лишь те, которые соответствуют наибольшим значениям пересыщения и которые отстоят друг от друга хотя бы на два ряда клеток.

Были проведены расчеты картин роста кристаллов для разных моментов времени при различных значениях параметров модели и начальных условий. Приведем отдельные результаты этих расчетов.

На рис. 6.9 представлены картины роста кристалла из зародышевой клетки в моменты времени $n = 0, n = 8$ и $n = 18$ при сле-

дующих значениях параметров модели и начальных условий для клеток сети: $C_{ij}^{(0)} = 1,22$; $T_{ij}^{(0)} = 1,0$; $\Phi_{ij}^{(0)} = 0$ (кроме зародышевой клетки, для которой $\Phi^{(0)} = 1$); $dT = 1,1$; $\Delta^* = 0,05$; $\lambda = 0,02$; $q = 0,5$; $d = 0,7$; $a = 0,6$. Параметры α и β в (6.27) были взяты для водного раствора хлорида аммония согласно [40]. Здесь значения концентраций и температур нормировались соответственно на величины $C_0 = 28,2$ масс. %, $T_0 = 25$ °С. Величина начального пересыщения в данном случае составляла $\Delta_{ij}^{(0)} = 0,22$ (или 6,2 масс. %).

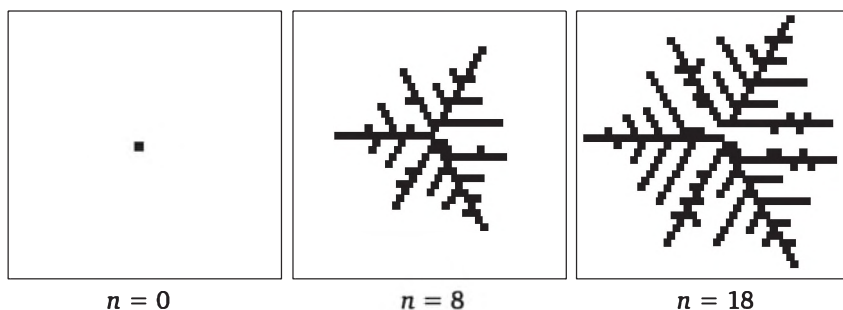


Рис. 6.9. Картины роста кристалла из одной зародышевой клетки для разных моментов времени

Для различных моментов времени была рассчитана также фрактальная размерность d_f площади поверхности кристалла по соотношению

$$d_f = d + \frac{\ln \frac{\nu}{N}}{\ln \frac{N}{2R}}, \quad (6.34)$$

где d — размерность поверхности, $d = 2$; ν — количество «твердых» клеток выделенного пространства; N — общее количество клеток выделенного пространства; R — количество клеток в пределах радиуса выделенного пространства.

Результаты расчетов d_f представлены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Результаты расчетов d_f

Момент времени, n	$N(R)$	$\nu(R)$	d_f
8	183	38	1,35
13	493	107	1,48
18	945	225	1,56

Рассчитанные картины и значения фрактальной размерности позволяют проследить развитие формы кристалла и выявить его характерные особенности на различных стадиях роста.

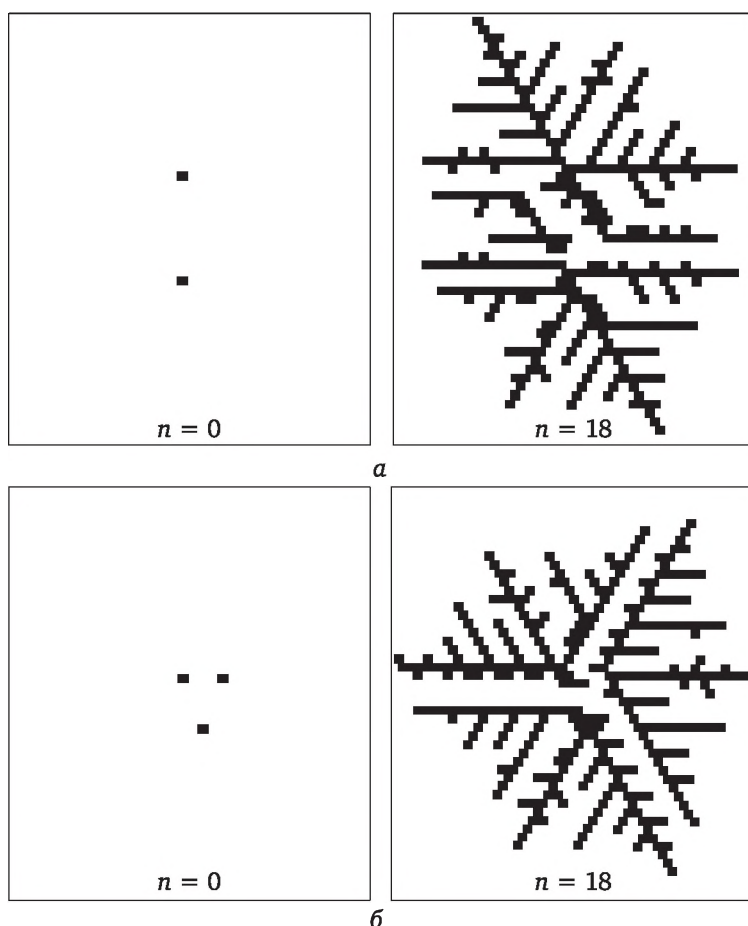


Рис. 6.10. Формы роста кристаллов из двух (а) и из трех (б) зародышевых клеток для разных моментов времени

На рис. 6.10 представлены аналогичные картины для случаев двух (рис. 6.10, а) и трех (рис. 6.10, б) разнесенных зародышевых клеток и прежних параметров модели в моменты времени $n = 0$ и $n = 18$. Из рис. 6.10 следует, что формы кристалла в присутствии других отличаются от представленных выше. Это связано с влиянием изменений общих полей температур и концентраций.

На рис. 6.11 представлены картины кристаллов для $n = 18$ при начальной температуре $T_{ij}^{(0)} = 25^\circ\text{C}$ и различных значениях начальной концентрации $C_{ij}^{(0)} = 1,18$ ($\Delta = 0,18$, т. е. 5,1 масс. %) и $C_{ij}^{(0)} = 1,4$ ($\Delta = 0,4$, т. е. 11,3 масс. %). Из картин рис. 6.11 в совокупности с последней картиной рис. 6.9 следует, что по мере увеличения начальной концентрации (начального пересыщения) увеличивается скорость роста кристалла. Это проявляется в увеличении числа закристаллизовавшихся клеток.

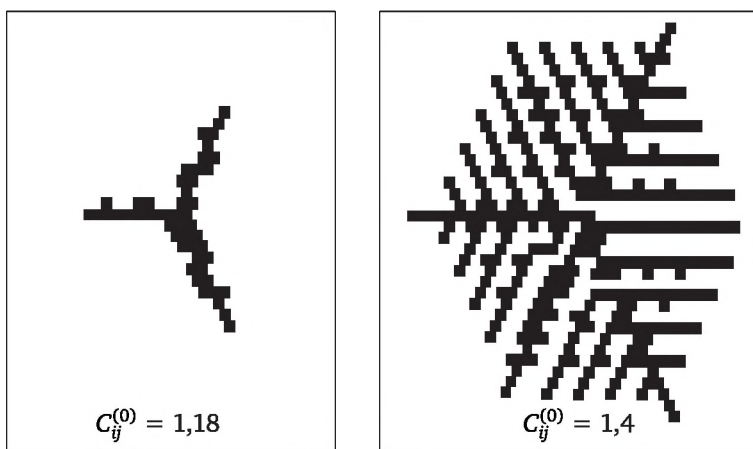


Рис. 6.11. Формы роста кристаллов для $n = 18$ при различных значениях начального пересыщения $\Delta^{(0)}$

Проведенные расчеты картин роста кристаллов при фиксированном значении начальной концентрации и различных значениях начальной температуры показали аналогичные изменения скорости роста при уменьшении $T_{ij}^{(0)}$. Увеличение скорости роста в зависимости и от возрастания $C_{ij}^{(0)}$ при постоянной $T_{ij}^{(0)}$, и от уменьшения $T_{ij}^{(0)}$ при постоянной $C_{ij}^{(0)}$ происходит, поскольку и в том, и в другом случаях имеет место увеличение начального пересыщения $\Delta_{ij}^{(0)}$. Чем больше величина $\Delta_{ij}^{(0)}$, тем дальше система отстоит от состояния равновесия и тем более легко выполняются условия для протекания процесса кристаллизации и соответственно наблюдается выше скорость роста.

Были рассчитаны также картины роста кристаллов при различных значениях параметров d и a . Расчеты, в частности, показали, что при уменьшении d происходит снижение скорости роста и ветвления структуры кристаллов. Это обусловлено замедлением протекания процесса диффузии вещества. При уменьшении параметра a скорость роста кристаллов, наоборот, возрастает, что связано в данном случае с замедлением процесса теплообмена между клетками.

В целом на основании проведенных расчетов можно заключить, что при исследовании процессов роста кристаллов из растворов целесообразно использовать модели в виде клеточных автоматов. Такие модели позволяют получать пространственные картины роста кристаллов на различных стадиях их роста, включая и довольно поздние, при умеренных затратах машинного времени. При этом наряду с картинами форм кристаллов, данными о скоростях их роста и эволюции поверхностей раздела фаз можно также одновременно получать информацию о фрактальной размерности и о рас-

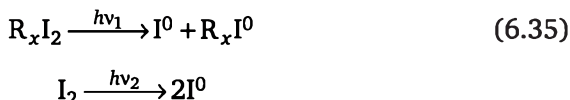
пределениях полей температур и концентраций вещества, которая представляет самостоятельный интерес.

6.5. Вероятностно-клеточный автомат для моделирования колебательных реакций

Рассмотрим вероятностно-клеточный автомат, построенный В. К. Ванагом [41—43] для моделирования колебательной реакции Бриггса — Раушера, в котором состояние клеток описывалось с помощью вероятностных состояний. Клеточный автомат, разработанный В. К. Ванагом, учитывает эффекты химического взаимодействия элементов, диффузии, турбулентного перемешивания. Впервые эффект перемешивания в реакции Бриггса — Раушера был обнаружен В. К. Ванагом и его коллегами [44—46]. Этот эффект проявлялся в виде увеличения амплитуды и периода колебаний при увеличении скорости перемешивания (скорости вращения мешалки). Наиболее ярко эффект перемешивания проявлялся в этой реакции при фотоиндуцированном неравновесном фазовом переходе из квазистационарного состояния I, характеризуемого низкими концентрациями I_2 и I^- , в квазистационарное состояние II, характеризующееся высокими значениями $[I_2]$ и $[I^-]$.

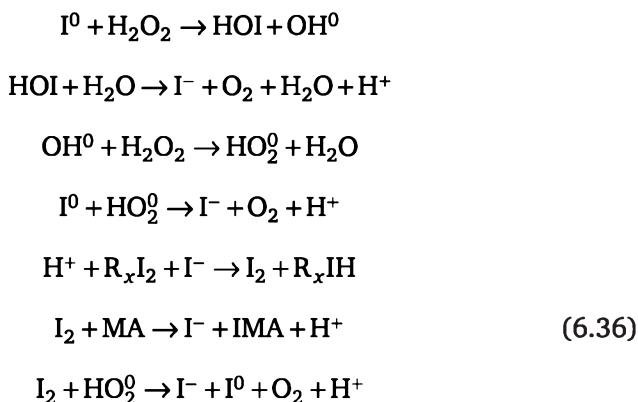
Предложенный авторами [43, 47] механизм перехода $I \rightarrow II$ состоит из трех блоков:

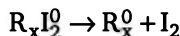
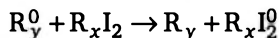
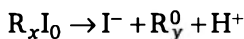
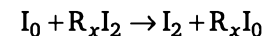
1) блок фотохимических реакций:



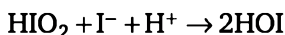
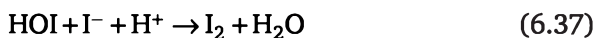
Стрелки $h\nu$ означают эффект от включения света;

2) блок реакций, приводящий к автоматическому размножению молекулярного йода и йодида:

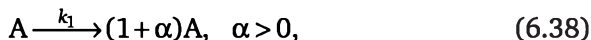




3) блок реакций, ответственных за ингибирование автокатализа:



Для построения математической модели переход $I \rightarrow II$ был упрощен, и модель механизма свелась к двухпараметрическому описанию «активатор — ингибитор» [43]. Все реакции автокаталитического блока II заменили одной:



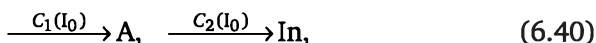
где A — активатор, йод и/или йодид.

Реакции, ответственные за ингибирование автокатализа (блок III), также заменили одной:

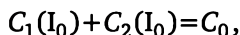


где In — ингибитор, молекулы HOI и/или HIO_2 .

Фотореакции блока I совместно с реакциями блока II, переводящие радикалы I^0 и $R_x I^0$ в молекулы ингибитора (HOI) и активатора (I^-), были записаны в виде



где $C_1(I_0)$, $C_2(I_0)$ — константы, зависящие от интенсивности и спектрального состава света;



где C_0 — общая скорость фотогенерации радикалов I_0 и $R_x I_0$, прямо пропорциональная интенсивности света.

Модель (6.38)—(6.40) порождает критическую точку $C_{In_{cr}}$ ($C_{In_{cr}}$ — концентрация ингибитора), в которой скорости реакций (6.38) и (6.39) равны.

При $C_{In} < C_{In_{cr}}$ преобладает реакция (6.38), в результате которой экспоненциально нарабатывается активатор, что приводит к уменьшению концентрации ингибитора (так как в быстрой реакции (6.39) частицы активатора и ингибитора дают химически

неактивный продукт, т. е. аннигилируют). При $C_{\text{In}} > C_{\text{In}_{\text{cr}}}$ реакция (6.38) подавляется, поскольку концентрация активатора крайне низка. Согласно механизму (6.38)—(6.40) автокаталитический рост активатора начинается тогда, когда концентрация ингибитора понижается до критического значения $C_{\text{In}_{\text{cr}}}$. Время, необходимое для достижения этой критической точки, авторы [43—45] назвали *индукционным периодом*. В эксперименте это время определялось как интервал от момента начала освещения системы в состоянии I до момента начала I \rightarrow II перехода и обозначалось T_{ind} . Было обнаружено, что время T_{ind} сильно зависит от скорости вращения мешалки в реакторе. В результате большой серии экспериментальных исследований был сделан следующий вывод [43]: скорость движения среды влияет на идущие в ней химические процессы; влияние осуществляется на уровне воздействия гидродинамических флуктуаций на химические крупномасштабные флуктуации, имеющие приблизительно такой же пространственный размер.

Для построения математической модели описанных явлений, попадающих под характеристики задачи типа «реакция — диффузия — конвекция», авторы [43—45] построили вероятностный клеточный автомат, соответствующий их представлениям об исключительной важности вероятностного описания химических реакций на микро- или мезоуровне и об описании химических реакций в макрообъеме в виде суммы реакций, протекающих в ансамбле диффузионно-связанных микрообъемов.

Для того чтобы определить случайный характер протекания реакций на мезоскопическом уровне, правила перехода каждой клетки в новое состояние задавались не детерминистически (см. выше), а с помощью соответствующих вероятностей. При таком вероятностном описании флуктуации учитывались автоматически.

Вероятностно-клеточный автомат задавался на квадратной двумерной решетке из $N_0 = N \times N$ ячеек, где N постепенно доводилось до своего конечного состояния, рассматривалась окрестность Неймана. Каждая клетка на двумерной решетке характеризовалась целочисленным параметром состояния a , которое зависит от отношения между концентрацией активатора C_A и концентрацией ингибитора C_{In} : чем больше a , тем больше C_A и тем меньше C_{In} .

Для моделирования диффузии в клетках авторы [43] определяли вероятность

$$W(a_1, a_2 | a'_1, a'_2)$$

(где a_1 и a_2 — состояния двух смежных клеток; a'_1 и a'_2 — промежуточные состояния этих клеток) того, что в момент времени $n + 1$ состояния двух соседних клеток a_1 и a_2 будут a'_1 и a'_2 соответственно, при условии, что $a_1 + a_2 = a'_1 + a'_2$. Если в пределе при $n \rightarrow \infty$ ($t \rightarrow \infty$)

любое начальное распределение числа клеток по состояниям a в результате моделируемой диффузии стремилось к равновесному распределению, то считалось, что вероятность $W(a_1, a_2 | a'_1, a'_2)$ выбрана правильно.

За равновесное распределение принималось биномиальное, так как при реализации процесса диффузии на ЭВМ состояние клетки может принимать не сколь угодно большое значение, а максимально допустимое a_{\max} . В основу модели диффузионного переноса была положена модель массообмена между мицеллами [48]. Следуя этой модели, в [43] определили вероятность $W_-(a_1, a_2)$ того, что в результате контакта двух клеток состояние a_1 уменьшилось на единицу (одношаговый процесс) как

$$W_-(a_1, a_2) = W(a_1, a_2 | a_1 - 1, a_2 + 1) = \left(\frac{a_1}{a_1 + a_2} \right) \left(1 - \frac{a_2}{a_{\max}} \right), \quad (6.41)$$

Вероятность $W_+(a_1, a_2)$ обратного перехода определялась аналогичным соотношением:

$$W_+(a_1, a_2) = W(a_1, a_2 | a_1 + 1, a_2 - 1) = \left(\frac{a_1}{a_1 + a_2} \right) \left(1 - \frac{a_1}{a_{\max}} \right). \quad (6.42)$$

Использование данного закона массообмена приводило в пределе $n \rightarrow \infty$ ($t \rightarrow \infty$) к равновесному биномиальному распределению числа клеток по состояниям. Интенсивность диффузии определялась числом $ND \times N_0$ (где ND — действительное число, $ND \leq 2$) случайно выбираемых пар соседних клеток за единичный отрезок времени. Варьируя ND от 0 до 1 или 2, регулировали значения коэффициента в широких пределах.

Турбулентное движение рассматривалось [43] как результат наложения турбулентных пульсаций различных масштабов. При малых числах Re в системе существуют только крупномасштабные пульсации, соразмерные с размером всей системы; при возрастании Re появляются все более и более мелкие пульсации. Для учета турбулентных пульсаций различных масштабов в [41—43] определили на базовой двумерной решетке размером $N \times N$ подмножества $\lambda_m \times \lambda_m$, представляющие собой решетки со стороной $\lambda_m = 2^m$, где $m = 1, 2, 3, \dots, m_{\max} - 1$ ($m_{\max} = 8$) (рис. 6.12). Крупный и средний квадраты, разбитые на четыре квадранта, приведенные на рис. 6.12, представляют собой примеры выбираемых при моделировании турбулентности квадратов, квадранты которых случайным образом переставляются местами.

Турбулентное движение масштаба λ_m моделировалось путем случайного выбора N_m раз решеток размером $\lambda_m \times \lambda_m$ и случайной перестановки составляющих из четырех квадратов (рис. 6.12). Числа N_m были выбраны таким образом, чтобы скорость перемещения

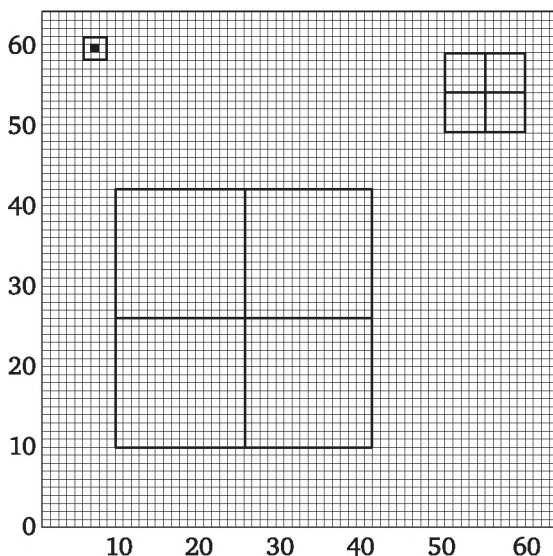


Рис. 6.12. Решетка размером 64 × 64 клеток

элемента жидкости для каждого масштаба движения удовлетворяла закону Колмогорова — Обухова: авторы получили соотношение $N_m = 2^{8(7-m)/3}$. Увеличение интенсивности перемешивания моделировалось последовательным добавлением новых масштабов λ_m турбулентного движения от $m = 7$ до $m = 1$. Интенсивность перемешивания характеризовалась условным числом $Re_y = m_{\max} - m$, характеризующим число «включенных» движений различного масштаба. Так, при интенсивности перемешивания, соответствующей $Re = 3$, на каждом временном шаге последовательно выполнялись операции турбулентного перемешивания на случайно выбираемых квадратах размерами 2^7 , 2^6 и 2^5 . В результате описанной процедуры моделирования турбулентности менялось взаимное расположение этих квадратов, но при этом некоторое время сохранялась корреляция в расположении клеток друг относительно друга. Это означает, что система обладает памятью, которая тем больше, чем меньше интенсивность перемешивания. Из рис. 6.13 видно, что после четырех временных шагов черный квадрат разбивается на множество мелких фрагментов, заполняющих все пространство.

Для моделирования химических реакций (6.38)—(6.40) в клетках задавались вероятности увеличения $W_+(a)$ и уменьшения $W_-(a)$ состояния ячейки на 1 ($0 \leq W_+(a) \leq 1$, $0 \leq W_-(a) \leq 1$). Рассматривались различные виды функций $W_+(a)$, $W_-(a)$, но при этом основным критерием отбора функций было условие — моделирование кинетики в реакциях (6.38)—(6.40). Рассматривалось пороговое значение параметра состояния a_{cr} . При $a < a_{cr}$ в клетке должна преобладать реакция аннигиляции (6.39), т. е. $W_+(a) < W_-(a)$; при $a > a_{cr}$ долж-

на доминировать реакция автокатализа (6.38), т. е. $W_-(a) < W_+(a)$. Если состояние клетки равнялось максимально допустимому значению a_{\max} , то полагалось, что $W_+(a) = 0$.

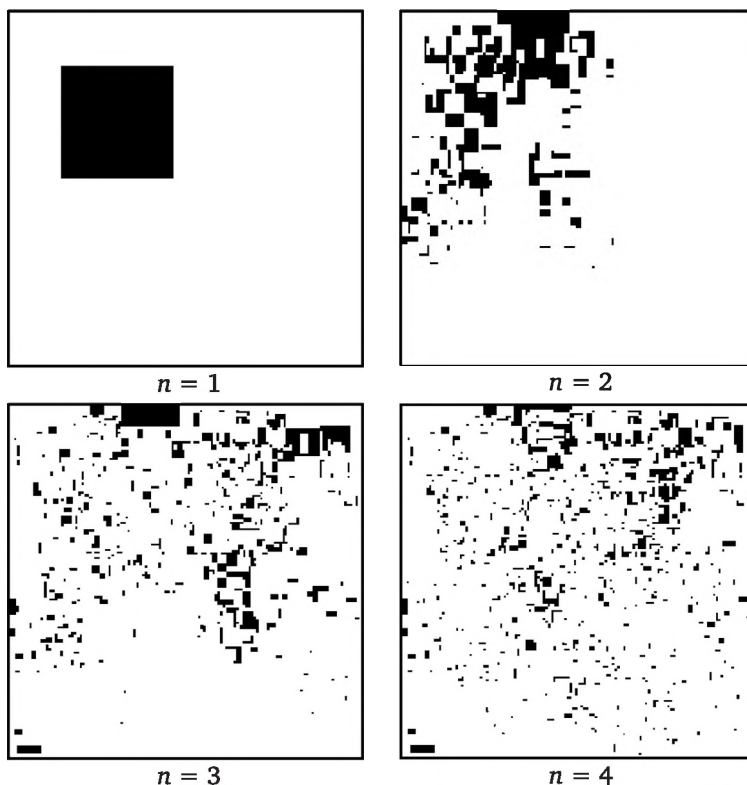


Рис. 6.13. Картины базовой решетки при перемешивании черного квадрата размером 80×80 элементарных ячеек при отсутствии диффузии ($ND = 0$) для интенсивности перемешивания, характеризуемой числом $Re_y = 5$, в моменты времени $n = 1, 2, 3, 4$

Реакция (6.40) моделировалась некоторыми постоянными вероятностями W_+ , W_- , не зависящими от состояния ячейки a :

$$W_+ = \frac{N_1}{N_0}, \quad W_- = \frac{N_2}{N_0}, \quad (6.43)$$

где числа N_1 и N_2 определяли количество случайно выбираемых клеток, в которых состояние a увеличивается или уменьшается на 1 в результате работы источников активатора и ингибитора ($N_1/N_2 = C_1/C_2$).

Алгоритм математической модели вероятностного клеточного автомата осуществлялся следующим образом [43]. Для каждой клетки и для каждой пары соседних клеток вычислялись соответству-

ющие вероятности $W_{\pm}(a)$, W_{\pm} , $W(a_1, a_2)$. Далее для каждого числа W и для каждой из 2^{16} клеток с помощью генератора случайных чисел выбрасывались числа $\theta \in [0, 1]$. Если выполнялось неравенство $\theta < W$, то соответствующий данной вероятности W процесс реализовывался; если нет, то все оставалось без изменений. За один временной шаг моделировали последовательно диффузию, химические реакции (6.38)—(6.40) (включая генерацию молекул активатора и ингибитора), турбулентное перемешивание. Затем данная последовательность повторялась на следующем $(n + 1)$ -м временном шаге. Причем в ходе вычислительного эксперимента следили [43] за функцией распределения $f(a)$ клеток по состояниям a , за средним состоянием клеток $\langle a \rangle$, за дисперсией S^2 и за скоростью изменения v среднего значения $\langle a \rangle$, в соответствии с нижеприведенными формулами:

$$f(a) = \frac{N(a)}{N_0};$$

$$\langle a \rangle = \sum_{a_{\min}}^{a_{\max}} a \cdot f(a);$$

$$S^2 = \sum_{a_{\min}}^{a_{\max}} (\langle a \rangle - a)^2 \cdot f(a); \quad (6.44)$$

$$v = \sum_{a_{\min}}^{a_{\max}} (W_+(a) - W_-(a)) \cdot f(a) + W_+ - W_-,$$

где $N(a)$ — количество клеток с данным состоянием a .

В качестве функций $W_+(a)$ и $W_-(a)$ в [43] использовали соотношения

$$W_+(a) = \frac{1}{1 + \exp(2 + a_{cr} - a)}, \quad (6.45)$$

$$W_-(a) = \frac{1}{1 + \exp[2 + 2(a - a_{cr})]}.$$

В результате моделирования с учетом соотношений (6.45) были получены типичные кинетические кривые, соответствующие кинетике, наблюдаемой авторами в эксперименте в реакции Бриггса — Раушера. На рис. 6.14 представлены расчетные зависимости индукционного периода T_{ind} от интенсивности перемешивания Re_y при различных числах ND , характеризующих коэффициент молекулярной диффузии.

Как следует из рис. 6.14, в некоторых случаях (кривая 1) осуществляется переход I \rightarrow II и зависимость индукционного периода от Re_y является близкой к s-образной кривой, той кривой, кото-

рая и наблюдалась в экспериментах реакции Бриггса — Раушера. В других случаях, при высоких значениях ND , кривая зависимости устремляется в бесконечность (кривые 2 и 3). Это означает [43], что с ростом коэффициента диффузии или с ростом интенсивности перемешивания перехода $I \rightarrow II$ не происходит, а моделируемая система остается в состоянии I , когда $C_{In} > C_{In_{cr}}$ или $\langle a \rangle < a_{cr}$.

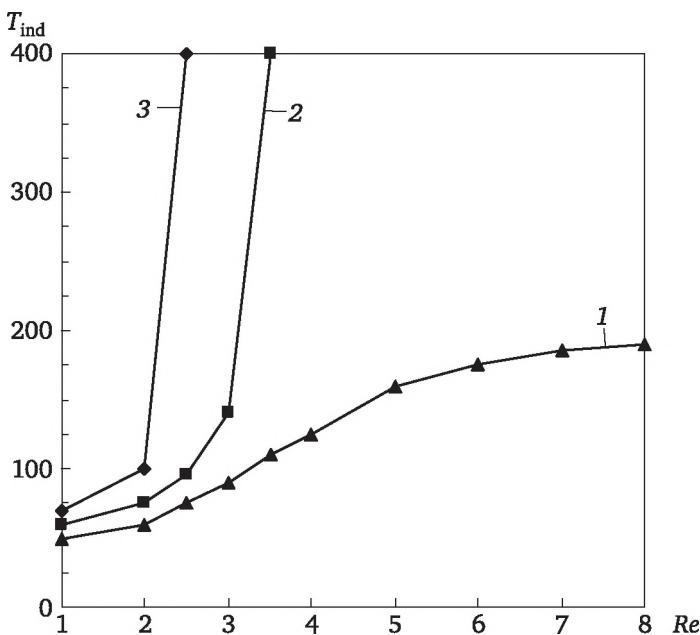


Рис. 6.14. Зависимость индукционного периода T_{ind} от интенсивности перемешивания Re , при $W_+ = 17/70$, $W_- = 11/70$, $a_{cr} = 2$, $a_{min} = 0$, $a_{max} = 20$:

1 — $ND = 1$; 2 — $ND = 1,1$; 3 — $ND = 1,2$

В [43] варьировали при исследовании такие параметры системы, как разность вероятностей ($W_+ - W_-$) или их сумму ($W_+ + W_-$) и тем самым также добивались изменения величины эффекта перемешивания. С уменьшением разности ($W_+ - W_-$) (при $W_+ + W_- = \text{const}$) эффект перемешивания, определяемый как отношение максимального значения T_{ind} к минимальному, увеличивается. Этот результат подтвердил гипотезу, выдвинутую в результате экспериментальных исследований реакции Бриггса — Раушера, о том, что эффект перемешивания тем больше, чем медленнее система проходит через критическую точку a_{cr} и чем выше амплитуда внутренних флуктуаций системы. Было показано, что чем меньше разность ($W_+ - W_-$), тем больше индукционный период перехода $I \rightarrow II$ и тем медленнее при прочих равных условиях система приближается к среднему значению состояния клеток $\langle a \rangle = a_{cr}$; чем больше сумма ($W_+ + W_-$)

(при $W_+ - W_- = \text{const}$), тем выше дисперсия S^2 , эквивалентная амплитуде шума.

Таким образом, вероятностный клеточный автомат позволил описать основные экспериментальные факты: s -образную зависимость индукционного периода, а также зависимость величины эффекта перемешивания от скорости приближения системы к критической точке.

6.6. Моделирование турбулентного перемешивания при росте кристалла из раствора с помощью клеточного автомата

Выше (в параграфе 6.4) рассматривался клеточный автомат, моделирующий рост кристалла из раствора при отсутствии турбулентного перемешивания. Здесь построим клеточный автомат для роста кристаллов из пересыщенных охлажденных растворов с учетом турбулентного перемешивания раствора. Модель автомата для описания диффузии, теплопроводности, фазового перехода аналогична математической модели клеточного автомата, рассмотренной в параграфе 6.4 (условные обозначения те же).

В [43] турбулентное перемешивание в однофазной жидкости рассматривалось как результат наложения турбулентных пульсаций различного масштаба. При малых числах Re в системе существуют только крупномасштабные пульсации, соразмерные с размером всей системы; при возрастании Re появляются все более и более мелкие пульсации. Для учета турбулентных пульсаций различных масштабов в [43] определили на базовой двумерной решетке размером $N \times N$ (70×70) подмножества $\lambda_m \times \lambda_m$, представляющие собой решетки со стороной $\lambda_m = 2^m$, где $m = 1, 2, 3, \dots, m_{\max} - 1$ ($m_{\max} = 7$) (рис. 6.15, а). Авторы различных монографий турбулентное перемешивание масштаба λ_m моделировали путем случайного выбора N_m раз решеток размером $\lambda_m \times \lambda_m$ и случайной перестановки составляющих из четырех квадратов (рис. 6.15, а).

Числа N_m рассчитывали таким образом, чтобы скорость перемещения элемента жидкости для каждого масштаба движения удовлетворяла закону Колмогорова — Обухова:

$$N_m = 2^{m_{\max}(m_{\max}-1-m)/3} \quad (6.46)$$

При низкой интенсивности перемешивания рассматривались решетки со стороной, близкой к $\lambda_{m_{\max}}$. В этом случае переставлялись крупные участки, внутри которых взаимная ориентация ячеек сохраняется. При необходимости моделирования перемешивания большей интенсивности рассматривались также решетки меньшего размера, т. е. система дробилась на более мелкие участки. Ин-

тенсивность перемешивания при определенном значении m_{\max} варьировалась при помощи параметра m . Чем меньше m , тем больше интенсивность перемешивания в системе.

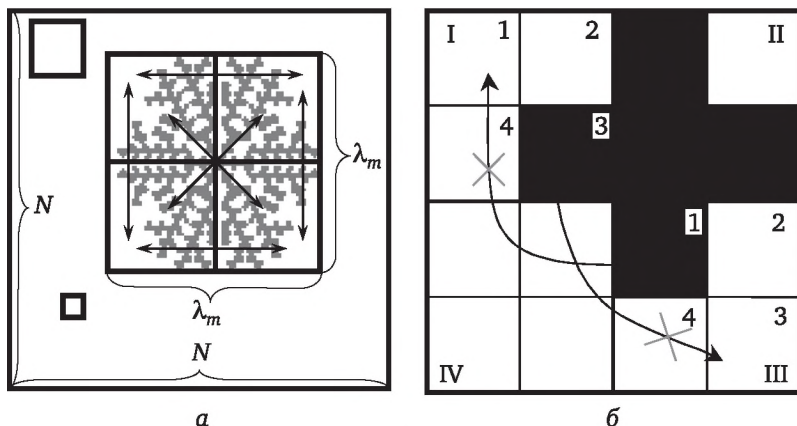


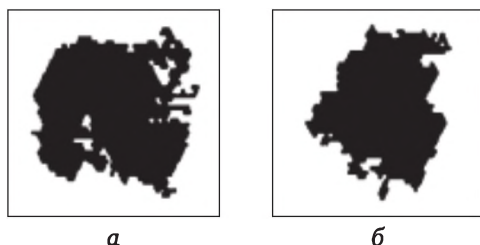
Рис. 6.15. Двумерная решетка для моделирования турбулентного перемешивания:

a — подмножество λ_m ; b — вариант расположения твердых и жидких клеток на решетке

Однако все эти соображения справедливы для случая, когда система состоит только из жидкой фазы. В случае же, когда система двухфазная, причем количество твердых клеток со временем увеличивается (кристалл растет), наличие твердой фазы, перемешивания внутри которой не происходит, вносит определенные изменения в механизм перестановки выбранных квадрантов, а также в механизм регулирования интенсивности перемешивания.

По мере роста кристалла могут возникать ситуации, когда в квадрантах, которые следует поменять местами, расположение твердых и жидких клеток не совпадает (рис. 6.15, б). Например, если необходимо поменять местами квадранты I и III (рис. 6.15, б), то клетка 3 квадранта I не может перейти на место клетки 3 квадранта III, а клетка 1 квадранта III не может перейти на место клетки 1 первого квадранта. Чем меньше масштаб выбираемой решетки, тем больше вероятность возникновения ситуации, когда большинство клеток в выбранной решетке будут твердыми, т. е. перемешивание может не происходить совсем и выбор квадрата данного масштаба не даст соответствующего перемешивающего эффекта.

Поэтому интенсивность перемешивания увеличивается за счет возрастания величины m_{\max} . На рис. 6.16 показаны картины, полученные при интенсивном перемешивании при прочих параметрах модели, соответствующих параметрам, при которых получены изображения на рис. 6.8 (при $q = 0,1$ и $q = 0,5$).



**Рис. 6.16. Формы роста кристаллов
при турбулентном перемешивании раствора:**

a — форма роста монолита; *б* — форма роста ветвистой структуры

Как следует из представленных на рис. 6.16 картин, увеличение интенсивности перемешивания оказывает существенное влияние на форму растущего кристалла. В случае роста кристалла в форме снежинки в системе без перемешивания (см. рис. 6.8, $q = 0,5$), при включении перемешивания рост некоторых отростков прекращается. По мере повышения интенсивности перемешивания первоначальная форма кристалла теряется, а при максимальном перемешивании узнать кристалл практически невозможно (рис. 6.16, б). В случае когда растет монолит (рис. 6.8, $q = 0,1$), при включении перемешивания в сплошной фазе появляются вкрапления жидкости (рис. 6.16, а). При максимальном же перемешивании получившийся кристалл (рис. 6.16, а) внешне не отличается от кристалла, полученного при максимальном перемешивании для предыдущего случая. Причем, поскольку турбулизация носит случайный характер, при каждом новом расчете картин роста кристалла при одних и тех же исходных параметрах получается другая картина.

И так, если мы хотим вырастить кристалл правильной формы, то должны избегать любой турбулентности в системе. Это подтверждается реальными фактами: как известно, крупные монокристаллы выращивают в неподвижных средах. Однако для случая массовой кристаллизации перемешивание играет положительную роль, увеличивая скорость роста кристалла.

Таким образом, получена модель клеточного автомата, описывающая сущность процесса роста кристаллов в условиях как отсутствия конвекции (см. параграф 6.4), так и наличия развитой турбулентности; модель, которая при соответствующем подборе параметров может описывать различные формы роста кристаллов от монолита до снежинки. Построенный клеточный автомат можно использовать для исследования роста кристаллов при различных условиях пересыщения, переохлаждения; для исследования механизма кристаллизации, влияния кривизны поверхности на рост кристаллов; для выяснения ряда вопросов, связанных с приоритетом роста кристаллов в различных пространственных направлениях.

Контрольные вопросы и задания

- 6.1. Приведите классификацию клеточных автоматов. Каковы свойства клеточных автоматов?
- 6.2. Постройте клеточный автомат для моделирования фазовых переходов в смеси аморфной и кристаллической сред.
- 6.3. Постройте клеточный автомат, моделирующий диффузионно-контролируемый рост кристаллов из расплавов.
- 6.4. Постройте клеточный автомат, моделирующий диффузионно-контролируемый рост кристаллов из растворов.
- 6.5. Постройте клеточный автомат, учитывающий турбулентное перемешивание при росте кристалла.

Список литературы

1. Винер, Н. Проведение импульсов в сердечной мышце. Математическая формулировка проблемы проведения импульсов в сети связанных возбудимых элементов, в частности, в сердечной мышце / Н. Винер, А. Розенблюм // Кибернетический сборник. — М. : Изд-во иностр. лит. — 1961. — Т. 3. — С. 7—56.
2. Нейман, Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов / Дж. Нейман. — М. : Мир, 1971. — 381 с.
3. Wolfram, S. Twenty problems in the theory of cellular automata / S. Wolfram // Physica Scripta. — 1985. — Vol. T9. — P. 170—183.
4. Wolfram, S. Theory and Application of Cellular Automata / S. Wolfram // World scientific. — Singapore, 1986.
5. Беркович, С. Я. Клеточные автоматы как модель реальности: поиски новых представлений физических и информационных процессов / С. Я. Беркович. — М. : Изд-во МГУ, 1983. — С. 110.
6. Малинецкий, Г. Г. Клеточные автоматы в математическом моделировании и обработке информации / Г. Г. Малинецкий, М. С. Шакаева // Препринт института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН. — 1994. — № 57. — С. 33.
7. Лоскутов, А. Ю. Введение в синергетику / А. Ю. Лоскутов, А. С. Михайлов. — М. : Наука, 1990. — 270 с.
8. Гуревич, А. В. Локализованные волны в неоднородных средах / А. В. Гуревич, Р. Г. Минц // УФН. — 1984. — Т. 142. — С. 61—98.
9. Маломед, Б. А. Нелинейные волны. Структуры и бифуркации / Б. А. Маломед. — М. : Наука, 1987. — С. 251—261.
10. Frish, U. Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions / U. Frish, J. P. Crutchfield, B. Hasslacher // Complex systems. — 1987. — Vol. 1. — P. 649—707.
11. Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems : Proc. of the Winter school, Les Houches, France, Febr. 21—28, 1989 / ed. by P. Manneville. — Berlin : Springer, 1990. — P. 118.
12. Gunstensen, A. K. A lattice-gas model for three immiscible fluids / A. K. Gunstensen, D. H. Rothman // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 47—52.
13. Papatracos P. // Numerical J. of Comp. Phis. — 1993. — Vol. 104. — P. 313.
14. Hulin and others // Phys. Rev. Leff. — 1988. — Vol. 61. — № 3.
15. Liu, F. Deterministic lattice model for diffusion-controlled crystal growth / F. Liu, N. Goldenfeld // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 124—131.

16. Vicsek, T. Pattern formation in diffusion-limited aggregation / T. Vicsek // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — № 24. — P. 2281—2284.
17. Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems : : Proc. of the Winter school, Les Houches, France, Febr. 21—28, 1989 / ed. by P. Manneville. — Berlin : Springer, 1990. — P. 257.
18. Oono, Y. Discrete model of chemical turbulence / Y. Oono, M. Kohmoto // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 55. — № 27. — P. 2927—2931.
19. Малинецкий, Г. Г. О клеточном автомате, моделирующем колебательные химические реакции на поверхности / Г. Г. Малинецкий, М. С. Шакаева // ДАН СССР. — 1992. — Т. 325. — № 4. — С. 716—723.
20. Малинецкий, Г. Г. К исследованию клеточного автомата, моделирующего колебательные химические реакции / Г. Г. Малинецкий, М. С. Шакаева // ДАН СССР. — 1991. — Т. 321. — № 4. — С. 711.
21. Greenberg, J. M. Pattern formation and periodic structures in systems modeled by reaction-diffusion equations / J. M. Greenberg, B. D. Hassard, S. P. Hastings // Bull. Amer. Math. Soc. — 1978. — Vol. 84. — P. 1296—1327.
22. Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems : Proc. of the Winter school, Les Houches, France, Febr. 21—28, 1989 / ed. by P. Manneville. — Berlin : Springer, 1990. — P. 130.
23. Kong X. P. // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 9.
24. Cliffe K. A. // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 275.
25. Baer // Ann. Rev. Biophys. — 1974. — Vol. 3. — P. 255.
26. Демишев, С. В. Дискретная модель фазовых переходов в смеси аморфной и кристаллической фаз / С. В. Демишев [и др.] // Изв. АН Латвийской ССР. Физ. и техн. науки. — 1990. — № 2. — С. 69—75.
27. Dynamical system and cellular automata / ed. by J. Demongeot, E. Goles, M. Tehuente. — London : Acad. Press., 1985. — 399 p.
28. Демишев, С. В. Структурная релаксация и кристаллизация объемных образцов аморфного антимонида галлия / С. В. Демишев, Ю. В. Косичкин, В. И. Ларчев // Физ. и техн. полупр. — 1988. — Т. 22. — Вып. 9. — С. 1666—1671.
29. Transition temperature and heat of crystallisation of amorphous hilk gallium antimonida obtained by rapid quenching from melt high pressure / M. M. Alexandrova [et al.] // Phys. Status Solidi (a). — 1985. — Vol. 91. — № 1. — p. K5—K8.
30. Шкловский, В. А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко // УФН. — 1989. — Т. 157. — вып. 2. — С. 311—338.
31. Kessler, D. A. Pattern selection in fingered growth phenomena / D. A. Kessler, J. Koplik, H. Levine // Adv. Phys. — 1988. — № 37. — P. 255—339.
32. Bensimon, D. Viscous flows in two dimensions / D. Bensimon [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 1986. — Vol. 58. — № 4. — P. 977—999.
33. Sawada, A. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits / Y. Sawada, A. Dougherty, J. P. Gollub // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 1260—1263.
34. Kinetics of Aggregation and Gelation / ed. by F. Family, D. P. Landau. — Amsterdam : North-Holland, 1984.
35. Physicochemical Hydrodynamics / ed. M. Velarde. — New York : Plenum Press, 1988. — P. 547.
36. Vicsek T. // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — P. 2281.

37. Goldenfeld, N. D. Theory of spherulitic solidification / N. D. Goldenfeld // J. Cryst. Growth. — 1987. — Vol. 84. — P. 601.
38. May S. E., Mather J. V. // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 40. — P. 1723.
39. Chan, S. K. On the stationary growth shapes of NH_4Cl dendrites / S. K. Chan, H. H. Reimer, M. Kahlweit // J. Cryst. Growth. — 1976. — Vol. 32. — P. 303—315.
40. Справочник азотчика: физико-химические свойства газов и жидкостей. — М. : Химия, 1983.
41. Ванаг, В. К. Моделирование эффекта перемешивания в автокаталитической реакции при помощи вероятностного клеточного автомата / В. К. Ванаг, А. Ю. Вирченко, К. В. Ванаг // Прикл. нелин. динамика. — 1996. — № 3. — Т. 4. — С. 87—96.
42. Айт, А. О. Моделирование кинетического неравновесного фазового перехода в условиях турбулентного перемешивания при помощи клеточных автоматов / А. О. Айт, В. К. Ванаг // ЖФХ. — 1996. — Т. 70. — № 8. — С. 1385—1390.
43. Ванаг, В. К. Флуктуационная кинетика, колебательные реакции и химические неустойчивости в макрообъеме как системе взаимодействующих микрообъемов : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.17 / В. К. Ванаг. — М., 1996. — 71 с.
44. Vanag, V. K. Effects of stirring on Photoinduced Phase Transition in a Batch Mode Briggs-Rauscher Reaction / V. K. Vanag, M. V. Alfimov // The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — Vol. 97. — № 9. — P. 1884—1890.
45. Ванаг, В. К. Влияние перемешивания на фотоиндуцированный кинетический фазовый переход в реакции Бриггса — Раушера в условиях непроточного реактора / В. К. Ванаг, А. О. Айт // ЖФХ. — 1993. — Т. 67. — № 11. — С. 2246—2252.
46. Мелихов, Д. П. Эффекты макроперемешивания при фотоиндуцированном неравновесном фазовом переходе в реакции Бриггса — Раушера в непромышленном реакторе / Д. П. Мелихов, В. К. Ванаг // ЖФХ. — 1995. — Т. 69. — № 11. — С. 2064—2069.
47. Vanag V. K. A new autocatalytic step in the Briggs-Rauscher reaction / V. K. Vanag // Journal of Chemical and Biochemical Kinetics (USA). — 1992. — Vol. 2. — № 1/2. — P. 75—83.
48. Kinetics of nonhomogeneous processes / ed. by G. R. Freeman. — New York : Wiley, 1987.

Глава 7

ФРАКТАЛЫ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В предыдущих главах были рассмотрены примеры систем, демонстрирующих сложное поведение во времени, но обладающих однородным пространственным строением. В то же время значительный интерес для химии и химической технологии представляют сложные пространственные структуры, возникающие в таких процессах, как кристаллизация (рост дендритов), формирование коллоидных агрегатов и образование шероховатых поверхностей. В настоящее время общепринятой является следующая точка зрения: наиболее эффективно задача описания сложных пространственных структур может быть решена при использовании подходов фрактальной геометрии [1].

Неспециалисты также наверняка встречались с фракталами в повседневной жизни. Снежинка, крона дерева, кровеносная система — все это примеры фрактальных объектов, главной чертой которых является самоподобие. Иначе говоря, фрактальные объекты выглядят одинаковым образом при различных масштабах наблюдения. В этой главе мы рассмотрим основные положения теории фракталов и проанализируем ее возможное применение для описания строения и свойств ряда физико-химических систем.

7.1. Основные понятия теории фракталов

Многие сложные структуры, представляющие интерес для науки и техники, могут быть количественно описаны в рамках концепции *фрактальной размерности* — величины, которая характеризует геометрическое строение стохастических объектов. Современные достижения в этой области связаны с тем, что большинство стохастических природных структур обладают так называемой *скейлинговой симметрией*. Наличие этого типа симметрии подразумевает, что система обладает масштабной инвариантностью, т. е. выглядит одинаково при различных увеличениях.

Понятие «размерность». Перед тем, как дать определение фрактальной размерности, имеет смысл обсудить само понятие «размерность». Интуитивно ясно, что размерности прямой и плоскости равны соответственно 1 и 2 и что мы живем в трехмерном мире. В физике

часто добавляют ось времени и рассматривают четырехмерное пространство. Все эти размерности совпадают с числом степеней свободы, т. е. с числом независимых переменных, необходимых для описания положения точки в рассматриваемом пространстве. Очевидно, что такой подход позволяет рассматривать гиперпространства со сколь угодно большим (вплоть до ∞), но обязательно целым и неотрицательным значением размерности D . Так, например, стандартным приемом в статистической физике является замена рассмотрения движения m частиц в $6m$ -мерном μ -пространстве (в нем каждой точке соответствует 3 координаты x , y и z и 3 составляющих импульса p_x , p_y и p_z) на рассмотрение движения одной частицы в $6m$ -мерном Γ -пространстве (при применении такого подхода к описанию движения молекул одного моля идеального газа размерность Γ -пространства оказывается довольно внушительной: $3,6 \cdot 10^{24}$!).

Определение размерности через число степеней свободы кажется весьма естественным; однако, оно, во-первых, базируется на чисто эмпирических представлениях, а во-вторых, в ряде случаев его применение может привести к существенным математическим противоречиям. Последние, в силу их специального характера, не рассматриваются в данном пособии, а их подробное обсуждение можно найти, например, в [2].

Размерность подобия. Попытаемся ввести другое определение размерности, основанное на понятии подобия. Разделим отрезок, квадрат и куб на части, подобные исходной фигуре, но с уменьшенной вдвое длиной стороны (рис. 7.1).

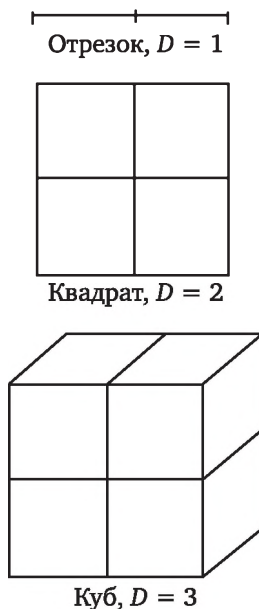


Рис. 7.1. К определению размерности подобия

Отрезок превратится в два отрезка меньшего размера, квадрат и куб окажутся разделены на четыре и восемь частей соответственно. Заметим, что $2 = 2^1$, $4 = 2^2$, $8 = 2^3$, т. е. показатели степени 1, 2 и 3 соответствуют интуитивно определенным размерностям отрезка, квадрата и куба, в то время как основание степени 2 равно коэффициенту подобия. В общем случае можно сказать, что если объект состоит из a^D частей, подобных самому объекту с коэффициентом $1/a$, то показатель степени D есть размерность объекта. Уточним, что определенную таким образом размерность называют *размерностью подобия*.

Размерность подобия обладает замечательным свойством: ее значения не обязательно должны быть целочисленными. Если фигура состоит из b подобных ей фигур размером $1/a$, то размерность подобия будет определяться выражением

$$D = \frac{\log b}{\log a}.$$

Традиционный пример математического объекта с нецелочисленной размерностью — *триадная кривая Коха*. Ее можно построить следующим образом: исходный единичный отрезок делится на три равные части, и вместо средней части вставляется угловой фрагмент длиной стороны, равной $1/3$ длины исходного отрезка (рис. 7.2). После этого операция повторяется с каждым из получившихся отрезков, и так до бесконечности. Очевидно, кривая Коха состоит из четырех подобных ей самой фрагментов, причем коэффициент подобия a равен $1/3$. Следовательно, размерность подобия триадной кривой Коха составляет

$$D = \frac{\log 4}{\log 3} \approx 1,2619$$

и не является целым числом. Каков же физический смысл нецелочисленной размерности? Величина 1,2619... лежит между 1 и 2. Следовательно, можно сделать вывод, что кривая Коха заполняет пространство более «плотно», чем линия, но менее полно, чем квадрат или другая плоская фигура.

Размерность подобия естественным образом расширяет эмпирическое понятие размерности. Однако и оно является недостаточным для описания всего разнообразия геометрических объектов, ибо, по понятным причинам, далеко не все они могут быть разделены на самоподобные фрагменты. С другой стороны, в природе часто встречаются структуры, являющиеся *статистически самоподобными*. Это означает, что они состоят из частей, в которых пространственное распределение усредненных характеристик (например, плотности) является таким же, как и в целом объекте.

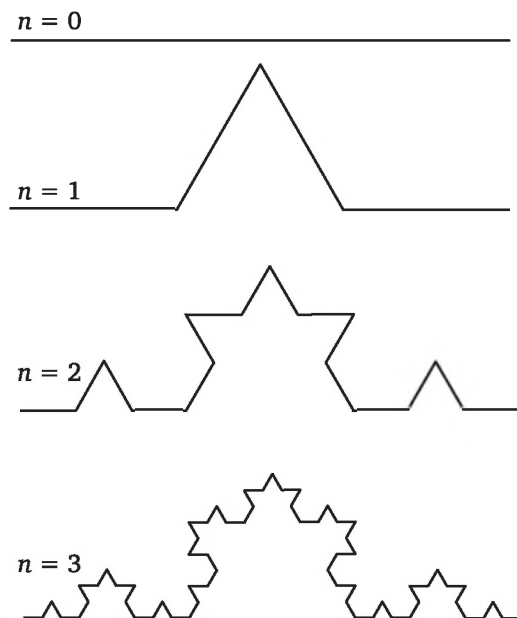


Рис. 7.2. Построение триадной кривой Коха

Покрывтие множества. Для того чтобы ввести универсальное понятие размерности некоторого множества точек, можно воспользоваться следующим рассуждением.

Рассмотрим некоторую кривую линию. Для определения ее длины воспользуемся стандартным приемом, а именно покроем¹ ее одинаковыми малыми отрезками длиной ϵ . Если число таких отрезков равно $N = N(\epsilon)$, то приближенная длина кривой определяется суммарной длиной всех отрезков:

$$L \approx N(\epsilon) \cdot \epsilon.$$

Наша оценка длины кривой будет тем точнее, чем меньше ϵ . Точная длина кривой определяется с помощью предельного перехода:

$$L = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon\} \neq 0.$$

Если мы хотим таким же образом определить площадь нашей кривой, необходимо покрывать ее не отрезками, а квадратами со стороной ϵ (или кругами с диаметром ϵ : в пределе $\epsilon \rightarrow 0$ разница между квадратами и кругами не имеет значения). Окажется, что приближенная площадь кривой составит

¹ *Покрывтием множества S* называется некоторое множество, полностью содержащее в себе все элементы S . Иначе говоря, S является подмножеством своего покрытия.

$$S \approx N(\epsilon) \cdot \epsilon^2$$

или, в пределе,

$$S = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon^2\} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon\} \epsilon = L \cdot \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon = 0.$$

Точно так же объем кривой будет определяться покрытием из малых кубиков со стороной ϵ :

$$V = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon^3\} = 0.$$

Если аналогичным образом попытаться определить длину, площадь и объем некоторой поверхности, получим

$$L = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon\} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\{N(\epsilon) \cdot \epsilon^2\}}{\epsilon} = S \cdot \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} = \infty,$$

$$S = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon^2\} \neq 0,$$

$$V = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon^3\} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon^2\} \epsilon = S \cdot \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon = 0.$$

Как видно, полученные результаты не противоречат здравому смыслу: объем кривой или поверхности равен нулю, длина поверхности бесконечна.

Понятие «мера». Введем теперь понятие меры M , возникающей при покрытии некоторого множества q -мерными кубами¹:

$$M_q = \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{N(\epsilon)} \epsilon_i^q.$$

Как будет вести себя эта величина? По аналогии с рассмотренными выше примерами, следует ожидать, что для малых q мера будет бесконечно большой, при некотором критическом значении $q = D$ мера M_D может стать конечной величиной (хотя это и не обязательно), и, наконец, для любого $q > D$ мера $M_q = 0$. В частности, для гладкой поверхности:

- $M_q = \infty$ при $q < 2$;
- $M_q \neq 0$ при $q = 2$;
- $M_q = 0$ при $q > 2$.

Мера триадной кривой Коха. Рассмотрим теперь меру триадной кривой Коха. В n -м поколении она может быть покрыта конеч-

¹ Элементы покрывающего множества, строго говоря, не обязаны быть одинаковыми, каждый из них может иметь свой уникальный размер ϵ , отсюда символ Σ в выражении для меры. Если считать все q -мерные кубы одинаковыми, получим $M_q = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \{N(\epsilon) \cdot \epsilon^q\}$, т. е. выражение, аналогичное рассмотренным выше для L , S и V .

ным числом отрезков. В первом поколении число отрезков $N = 4$, а длина каждого из них составляет $\varepsilon = 1/3$. Во втором поколении $N = 4^2 = 16$, $\varepsilon = (1/3)^2 = 1/9$. В n -м поколении $N = 4^n$, $\varepsilon = (1/3)^n$. Следовательно, мера M_q n -го поколения кривой Коха задается выражением

$$M_q = 4^n \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{nq}.$$

Мера самой кривой Коха определяется как

$$M_q = \lim_{n \rightarrow \infty} 4^n \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{nq}.$$

Очевидно, что условие $n \rightarrow \infty$ равносильно в данном случае условию $\varepsilon \rightarrow 0$, так как $(1/3)^n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$. Ясно также, что $M_1 = \infty$ ($(4/3)^n \rightarrow \infty$ при $n \rightarrow \infty$), а $M_2 = 0$ ($4^n (1/3)^{2n} = (4/9)^n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$). Однако существует такое q , при котором M_q имеет ненулевое конечное значение. Действительно, для $q = (\log 4) / (\log 3) = D$

$$\begin{aligned} M_D &= \lim_{n \rightarrow \infty} 4^n \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^{n(\log 4)/(\log 3)} = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{4}{3^{(\log 4)/(\log 3)}}\right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{4}{4}\right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} 1^n = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, очевидно, что мера кривой Коха:

- $M_q = \infty$ при $q < (\log 4)/(\log 3) = 1,2619\dots$;
- $M_D \neq 0$ при $q = D = (\log 4)/(\log 3)$;
- $M_q = 0$ при $q > (\log 4)/(\log 3)$.

Критическую величину q , при превышении которой мера меняет значение с ∞ на 0, называют *размерностью Хаусдорфа* — *Безиковича* и обозначают D_H . Очевидно, что D_H может принимать любые (в том числе и нецелочисленные) неотрицательные значения.

Фрактальная размерность. Пользуясь введенным понятием размерности, дадим, следуя Мандельброту [3], определение фрактала. *Фракталом* называется самоподобный объект, размерность Хаусдорфа — Безиковича которого превышает его топологическую размерность¹.

Данная формулировка охватывает все многообразие геометрических фигур, однако область ее применения ограничена математикой. Для физических объектов понятие размерности Хаусдорфа — Безиковича теряет смысл, так как построение меры требует

¹ Топологическая размерность совпадает с размерностью каждого из предыдущих поколений фрактала. Например, для кривой Коха любое предшествующее поколение ($n < \infty$) состоит из конечного числа отрезков, следовательно, топологическая размерность кривой Коха равна единице.

предельного перехода к бесконечно малому, в то время как в природе самоподобие сохраняется лишь до определенного уменьшения масштаба, определяемого, в лучшем случае, размерами атомов.

Таким образом, с точки зрения математики фракталов в природе не существует. Тем не менее огромное число объектов самоподобно на достаточно широком интервале масштабов. Если на такой объект оказывать физическое воздействие, характеристическая длина которого попадает в интервалы самоподобия, то отклик на это воздействие будет таким же, как у математического фрактала, построенного из исходного объекта путем предельного перехода к бесконечно малому.

Можно ли определить фрактальную размерность для объекта, который лишь приближенно является фракталом? Здесь уместна следующая аналогия с обычными геометрическими объектами. Рассмотрим иголку и лист бумаги. Интуитивно сразу ясно, что их можно приближенно считать объектами размерностями 1 и 2 соответственно. Для количественного описания снова воспользуемся теорией покрытий. Будем покрывать иглу и лист бумаги малыми шариками, такими, однако, чтобы диаметр шарика превышал толщину покрываемого объекта. Число шариков, которое потребуется для составления покрытия, зависит не только от размера шариков, но и от размера исследуемого объекта. Число шариков, необходимое для покрытия иглы, пропорционально ее длине ($N \propto L^1$), а для листа бумаги — квадрату его линейного размера ($N \propto L^2$). В общем случае, для некоторого физического объекта, число элементов покрывающего множества зависит от линейного размера объекта следующим образом:

$$N \propto \left(\frac{R}{R_0} \right)^D. \quad (7.1)$$

Здесь R — характерный размер объекта; R_0 — размер частицы покрывающего множества.

Разумеется, выражение (7.1) работает лишь в интервале $a < R_0 < R$, где a — минимальный масштаб, на котором все еще сохраняется самоподобие. Некоторая неясность существует в определении величины R , за которую обычно принимают либо радиус минимального шара, целиком содержащего в себе объект, либо радиус гирации объекта [4].

7.2. Методы измерения фрактальной размерности

Для измерения фрактальной размерности физических тел было разработано довольно большое число экспериментальных методов. Выбор метода измерения для каждого конкретного случая зависит

от природы самой системы и от интервала масштабов, на котором исследуемый объект можно считать фрактальным.

Методы измерения фрактальной размерности можно подразделить на три группы:

1) методы измерения в реальном пространстве, основанные на построении различного рода покрытий, т. е. на прямом использовании определения размерности Хаусдорфа — Безиковича или его следствий;

2) методы измерения в обратном пространстве, основанные на анализе Фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей, электронов или нейтронов;

3) методы исследования энергопереноса на фрактальных частицах, обычно основанные на изучении скорости релаксации возбужденных молекул красителя, распределенных на фрактальной поверхности [5, 6].

В данном параграфе мы подробно рассмотрим первые две группы методов, поскольку, во-первых, именно они в подавляющем большинстве случаев используются для анализа физико-химических систем и, во-вторых, эти методы в настоящее время достаточно хорошо разработаны теоретически.

Методы измерения в реальном пространстве, основанные на построении различного рода покрытий, в свою очередь, можно разделить на два типа: анализ образов (обычно микрофотографий) и адсорбционные методы.

Анализ образов является наиболее естественным способом определения фрактальной размерности объектов. Существует большое количество вариантов этого метода, но все они основаны на использовании соотношения «число частиц — радиус» (7.1), дающего определение размерности физического объекта.

Из соотношения (7.1) следует, что для определения значения D можно варьировать одну из двух величин: либо R (характерный размер объекта), либо R_0 (размер частицы покрывающего множества) [7].

Варьирование характерного размера объекта. В данном случае на фотографии выбирают агрегат, определяют его центр (важный момент, так как, если выделить центр агрегата невозможно, приходится использовать другие варианты метода) и из центра проводят концентрические круги с увеличивающимся радиусом R . Затем считают число точек (пикселей или «мономеров»), принадлежащих анализируемому кластеру, находящихся внутри каждой окружности. Число таких точек N зависит от радиуса окружности R по степенному закону (7.1), так что построение линеаризованной зависимости в координатах $\log N$ — $\log R$ сразу дает величину фрактальной размерности в качестве тангенса угла

наклона прямой. Если на фотографии видно большое количество кластеров различных размеров, можно просто строить зависимость числа точек N , принадлежащих кластеру, от его размера R (в качестве последнего используют либо радиус гирации кластера R_g , что создает определенные проблемы вычислительного характера, либо радиус минимальной окружности, полностью содержащей в себе кластер). Разумеется, для того чтобы использовать этот вариант определения величины D , необходима уверенность в том, что все кластеры обладают одинаковой фрактальной размерностью.

Варьирование размеров частиц покрывающего множества — другая группа методов анализа микрофотографий. Наиболее удобным из них с точки зрения практической реализации и автоматизации на компьютере является так называемый *box-counting метод* или *метод подсчета квадратов*. Суть его состоит в том, что фотография кластера разбивается на 2^{2n} частей (n увеличивают от нуля до того момента, как размер квадрата достигнет размера пикселя), после чего для каждого разбиения подсчитывают число квадратов, которые содержат в себе хотя бы одну точку кластера (рис. 7.3). Затем строят зависимость логарифма числа квадратов, покрывающих кластер, от их размера R_0 : $\log N \propto -D \log R_0$. В этом случае тангенс угла наклона прямой, очевидно, дает значение $(-D)$.

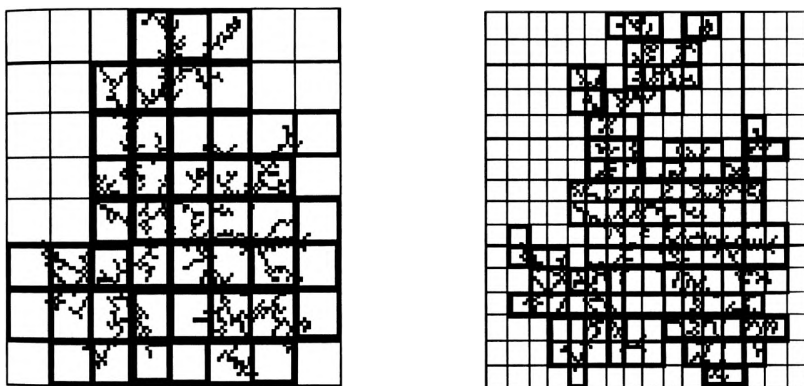


Рис. 7.3. Схема, иллюстрирующая *box-counting* метод анализа изображений

Не всегда на фотографии можно выделить фрактальные кластеры. Весьма часто встречается ситуация, когда сфотографированный объект является компактным, но обладает фрактальной границей (например, шероховатая граница между зернами керамики). В этом случае для определения фрактальной размерности границы используют *yardstick-метод* или *метод циркуля*. Продемонстрировать данный метод действительно проще всего, взяв циркуль с раствором L и под-

считав число шагов, необходимых для того, чтобы полностью обойти анализируемую границу по периметру. Уменьшая раствор циркуля L , мы будем вынуждены фиксироваться на все более мелких деталях границы, так что число шагов, необходимых для обхода периметра, будет изменяться по закону $N \propto L^D$ ($1 < D < 2$, если граница фрактальна).

Если на фотографии видно большое число объектов с фрактальными границами, можно воспользоваться методом «островов Мандельброта», основанном на очевидном следствии из соотношения «число частиц — радиус» (7.1), а именно соотношением между площадью и периметром частиц:

$$S \propto R^2; \quad L \propto R^D \Rightarrow L \propto S^{D/2}.$$

В этом случае нет необходимости изменять масштаб измерения длины, важно лишь, чтобы точность измерений при определении площади и периметра совпадали.

Хотя методы анализа фотографий достаточно наглядны и легко реализуемы, их использование связано с весьма серьезными ограничениями. Основная проблема состоит в том, что фотография является лишь двумерной проекцией реального объекта и фрактальная размерность, определяемая по микрофотографии, очевидно, не может превышать значения $D_{\text{ист}} = 2$. В работах [8, 9] исследовался вопрос, можно ли по размерности проекции частицы восстановить ее истинную размерность. Основной вывод авторов состоит в следующем: если размерность частицы $R_0 < 2$, то размерность двумерного образа совпадает с истинной фрактальной размерностью. В случае $D_{\text{ист}} > 2$ проекция не будет фрактальной ($D_{\text{пр}} = 2$), но должна обладать фрактальной границей. Нагляднее всего, на наш взгляд, ситуацию можно себе представить на примере кучевых облаков: истинная фрактальная размерность облака $D \approx 2,5$, однако ввиду взаимного заслонения протуберанцев мы наблюдаем на небе компактное облако с шероховатыми (фрактальными) границами.

Можно ли по фрактальной размерности границы определить истинную размерность объекта? В простейшем случае $D_{\text{ист}} = 2 + \delta$ ($\delta < 0,1$) можно считать, что $D_{\text{ист}} = D_{\text{границы}} + 1$. В противном случае необходимо численное моделирование проецирования, которое для изотропных фракталов со сферической симметрией было проведено в работе [8]. Однако и этот подход не является исчерпывающим, поскольку, во-первых, построение модельных проекций требует ряда не вполне обоснованных допущений (например, о том, что $D_{\text{границы}}$ не зависит от положения плоскости проецирования), а во-вторых, по двумерному образу все равно невозможно отличить истинный фрактал от компактной частицы с фрактальной границей.

Таким образом, применение методов анализа изображений в большинстве случаев ограничено объектами размерностью $D \leq 2$. При увеличении D точность измерений существенно ухудшается.

Адсорбционные методы

Метод адсорбции молекул на фрактальной поверхности, предложенный в работе [10], основан на идее использования молекул различных веществ в качестве элементов покрывающего множества. Действительно, если тело обладает фрактальной поверхностью, зависимость числа адсорбированных молекул от их линейного размера должна подчиняться соотношению «число частиц — радиус» (рис. 7.4):

$$\Gamma \propto R_0^D \propto \sigma_0^{D/2},$$

где Γ — величина предельной адсорбции; R_0 — линейный размер молекулы; σ_0 — площадь поверхности, занимаемая одной адсорбированной молекулой.

Величина Γ может быть экспериментально измерена, тогда как значения σ_0 обычно приводятся в справочниках.

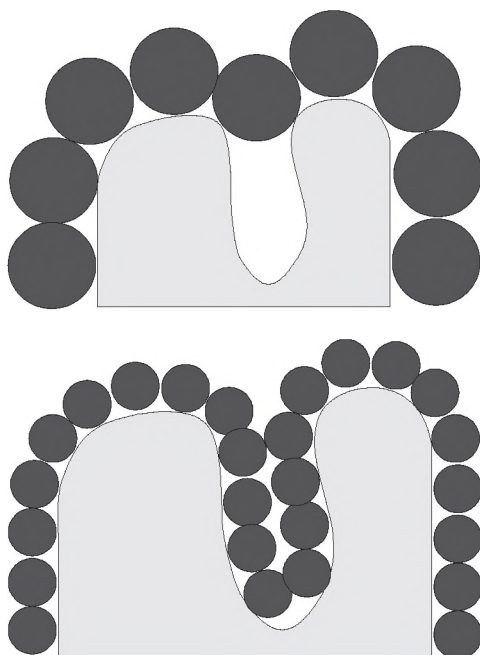


Рис. 7.4. Схема адсорбции молекул различного размера на фрактальной поверхности

На рис. 7.5 приведен график зависимости адсорбции некоторых спиртов на поверхности силикагеля от площади, занимаемой одной молекулой спирта. В логарифмических координатах эта зависимость является линейной, а поверхностная фрактальная размерность силикагеля D_S , определенная по тангенсу наклона прямой, оказывается близка к $D_S = 3$.

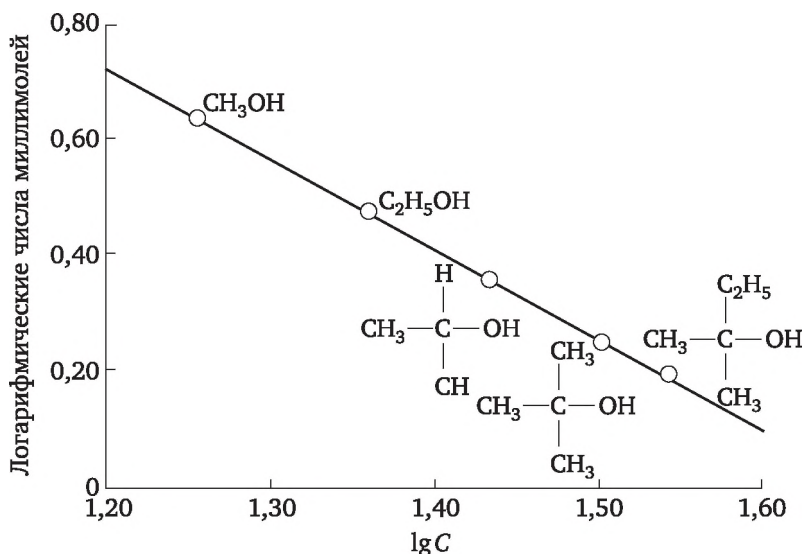


Рис. 7.5. Мономолекулярная адсорбция на силикагеле как функция площади сечения молекул адсорбата σ (\AA^2). Фрактальная размерность адсорбента $D = 3,02 \pm 0,06$ [10]

В работах [11—14] было проведено измерение размерности поверхности большого числа твердофазных объектов (включая минералы, адсорбенты и промышленные катализаторы), которые показали, что величина D_s может принимать практически любые значения в пределах $2 < D_s < 3$.

Описанная выше адсорбционная методика имеет два недостатка:

- во-первых, интервал масштабов, на которых могут быть установлены фрактальные свойства, относительно невелик (несколько десятков ангстрем);
- во-вторых, допущение о монослойной адсорбции на поверхности выполняется далеко не всегда.

Метод капиллярной адсорбции. Возможной модификацией адсорбционного метода является исследование изотерм капиллярной адсорбции газа (обычно N_2) при температуре его кипения [15]. Данная методика основана на применении уравнения Томпсона — Кельвина для равновесного давления газа над поверхностью радиусом кривизны r :

$$p(r) = p_0 + \frac{\text{const}}{r} = p_0 - \frac{\text{const}}{r_{\text{поры}}} \quad (7.2)$$

(знак «минус» (–) в левой части (7.2) связан с тем, что радиус кривизны поры является отрицательной величиной).

Из уравнения (7.2) следует, в частности, что при постепенном повышении давления газа, его конденсация будет наблюдаться сна-

чала в наиболее мелких порах, а затем во все более крупных. Если предположить, что фрактальная поверхность размерностью $D_S = D$ обладает степенным распределением пор по размерам

$$N(r) \propto r_{\text{поры}}^{-D},$$

можно записать выражение для адсорбции при $T = T_{\text{кип}} = \text{const}$ в области капиллярной конденсации в виде

$$\Gamma = \int_0^{r(p)} r^3 r^D dr \propto [r_{\text{max}}(p)]^{4-D},$$

где $r_{\text{max}}(p)$ — максимальный размер пор, заполненных жидкостью при давлении p .

Пользуясь формулой Томпсона — Кельвина, можно рассчитать $r_{\text{max}}(p)$ для каждого p . Тогда построение зависимости $\log \Gamma(p)$ — $\log r_{\text{max}}(p)$ позволяет определить поверхностную фрактальную размерность. Альтернативным вариантом при расчете $r_{\text{max}}(p)$ является использование формулы Дерягина для расклинивающего давления [16—17].

Преимуществом метода капиллярной адсорбции является значительное увеличение интервала масштабов, на котором проводится оценка фрактальной размерности (5—1000 Å), а также возможность осуществления измерений на стандартном оборудовании. Не возникает вопроса о механизме адсорбции, так как область капиллярной адсорбции легко выделяема на экспериментально получаемых изотермах. К недостаткам следует отнести необходимость использовать при расчете $r_{\text{max}}(p)$ не всегда доступную справочную информацию. Кроме того, сравнение с другими методами показывает, что значения D_S , определенные с помощью адсорбционных методов, часто оказываются заниженными, по-видимому, ввиду наличия в твердом теле определенного количества закрытых пор, недоступных для адсорбата [18].

Методы измерения в обратном пространстве, основанные на анализе Фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. Вторая группа методов определения величины D основана на анализе Фурье-образов фрактальных частиц. В основе всех этих методов лежат специфические законы рассеяния волн на фрактальных объектах. В качестве рассеиваемых частиц могут выступать нейтроны, электроны, рентгеновские лучи или видимый свет. Характеристики различных методик рассеяния приведены в табл. 7.1.

Рассмотрим рассеяние волн системой, состоящей из m частиц. Рассеяние от i -го рассеивателя описывается волновой функцией сферической волны¹

¹ Векторные величины обозначены буквами, выделенными прямым жирным шрифтом.

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \frac{f_i f_0}{D} \exp(\mathbf{k}' \mathbf{r} + \varphi_i). \quad (7.3)$$

Здесь f_i — начальная амплитуда рассеянной сферической волны; f_0 — амплитуда падающей волны; D — текущее расстояние между концом вектора \mathbf{r} и центром рассеивателя; \mathbf{k}' — волновой вектор рассеянного излучения; φ_i — фаза.

Таблица 7.1

Характеристики различных методик рассеяния

Излучение	Длина волны, Å	Интервал волновых векторов рассеяния, Å ⁻¹	Интервал масштабов измерения D , Å
Рентгеновские лучи, электроны	1—4	10 ⁻² —10 ⁻⁵	0,5—500
Нейтроны	1—30	10 ⁻³ —10 ⁻⁵	0,5—5000
Видимый свет	4000—6000	5 · 10 ⁻⁵ —3 · 10 ⁻³	2000—100000

Обозначим волновой вектор падающего излучения через \mathbf{k} (рис. 7.6). Суммарная волновая функция рассеяния от системы из m частиц является суперпозицией волновых функций отдельных рассеивателей:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m \Psi_i(\mathbf{r}).$$

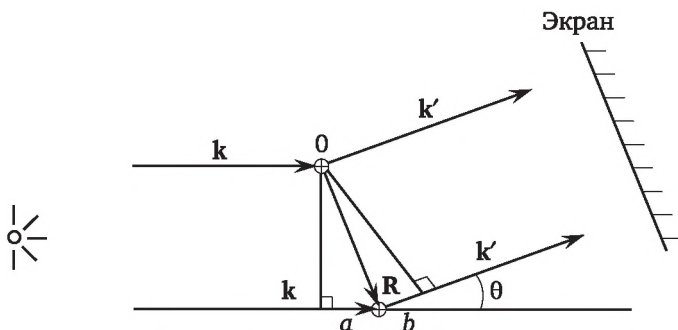


Рис. 7.6. Схема рассеяния волн системой, состоящей из двух частиц

Для того чтобы складывать волновые функции, необходимо определить разность хода волн, идущих от разных рассеивателей. Рассмотрим сначала систему из двух частиц, имеющих координаты 0 и \mathbf{R} (рис. 7.6).

Разница путей, проходимых волнами, идущими от первого и второго рассеивателя, равна сумме $(a + b)$. Последнюю можно выразить через величину R и единичные волновые векторы падающего,

$$\mathbf{k}_e = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|},$$

и рассеянного,

$$\mathbf{k}'_e = \frac{\mathbf{k}'}{|\mathbf{k}'|},$$

излучения:

$$(a+b) = R(\mathbf{k}'_e - \mathbf{k}_e).$$

Тогда разность фаз

$$\varphi_{1-2} = \frac{2\pi}{\lambda} R(\mathbf{k}'_e - \mathbf{k}_e) = R(\mathbf{k}' - \mathbf{k}).$$

Величина $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ обычно обозначается \mathbf{Q} и называется *волновым вектором рассеяния*. Его абсолютное значение определяется как

$$|\mathbf{Q}| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta,$$

где θ — угол рассеяния.

Результирующая волновая функция для системы из двух рассеивателей записывается следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(\mathbf{r}) + \Psi_2(\mathbf{r}) = \frac{f_0}{D} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \{f_1 + f_2 \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}]\}.$$

В общем случае, для m рассеивателей,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{f_0}{D} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] \sum_{i=1}^m f_i \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i].$$

Интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату амплитуды рассеянной волны (в единице объема V). Обычно ее нормируют на интенсивность исходного луча, что позволяет избавиться от множителя (f_0/D) :

$$I(\mathbf{Q}) = \left(\frac{1}{V}\right) |F^*(\mathbf{Q})F(\mathbf{Q})|^2, \quad (7.4a)$$

где

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_{i=1}^m f_i \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i]. \quad (7.4b)$$

Во многих случаях удобно рассматривать не точечные рассеиватели, а непрерывное распределение рассеивающего потенциала в пространстве. Тогда сумму в выражении (7.4б) можно заменить интегралом:

$$F(\mathbf{Q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}] dV. \quad (7.4в)$$

Величина $F(\mathbf{Q})$ в данном случае является пространственным Фурье-преобразованием рассеивающей плотности. Чтобы предсказать картину рассеяния, теперь необходимо задать соответствующее выражение для функции $\rho(\mathbf{r})$. Рассмотрим, например, простейший случай — рассеяние сферической частицей с однородной (но не обязательно постоянной) плотностью. Сферическая симметрия задачи позволяет заменить векторы \mathbf{Q} и \mathbf{r} на их модули, а функцию $\exp[i\mathbf{Q}\mathbf{r}]$ — на $\cos[Qr]$, так как синус является нечетной функцией и пропадает при интегрировании. При переходе к полярным координатам $dV = r^2 \sin \varphi d\varphi d\theta dr$

$$F(\mathbf{Q}) = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{2\pi} \rho(r) r^2 \cos(Qr \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi d\theta dr$$

или

$$F(\mathbf{Q}) = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr. \quad (7.5)$$

Рассмотрим теперь рассеяние агрегатом, состоящим из n связанных частиц. В этом случае удобно разбить сумму в выражении (7.4б) или интеграл в выражении (7.4в) на две части:

$$I(\mathbf{Q}) = \frac{n}{V} P(\mathbf{Q}) S(\mathbf{Q}),$$

где n — число «мономеров»; $P(\mathbf{Q})$ — интенсивность рассеяния индивидуальной частицей агрегата; $S(\mathbf{Q})$ определяется распределением «мономеров» в пространстве.

«Мономеры» можно считать сферически симметричными частицами *постоянной* плотностью и радиусом r_0 , тогда в уравнении (7.5)

$$\rho(r) = \begin{cases} 0 & \leftarrow r > r_0, \\ \text{const} & \leftarrow r < r_0, \end{cases}$$

что после интегрирования дает следующее выражение для $P(\mathbf{Q})$:

$$P(\mathbf{Q}) \propto Q^{-4} \text{ при } Qr_0 \gg 1,$$

$$P(\mathbf{Q}) \approx 1 \text{ при } Qr_0 \ll 1,$$

известное под названием *закона Поро* [19].

Если теперь сделать упрощающее предположение о том, что распределение «мономеров» в агрегате также обладает сферической симметрией, то $S(\mathbf{Q})$ является преобразованием Фурье корреляционной функции

$$G(R) = \frac{1}{n} \int_V \rho(r') \rho(r+r') dr' = \delta(r) + g(r),$$

где $\delta(r)$ — дельта-функция Дирака (ее наличие отражает тот факт, что в начале координат находится частица-«мономер»); $g(r)$ — статистическая корреляционная функция, дающая вероятность того, что на расстоянии r от начала координат находится другая частица.

Тогда

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty g(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} r^2 dr. \quad (7.6)$$

Перед тем как подставить в (7.6) функцию $g(r)$, соответствующую фрактальной частице, рассмотрим общее поведение интенсивности рассеяния $I(Q)$ как функции модуля волнового вектора Q (рис. 7.7). Пусть исследованию подвергается коллоидный раствор, содержащий частицы средним размером R , состоящие из мономеров размером r .

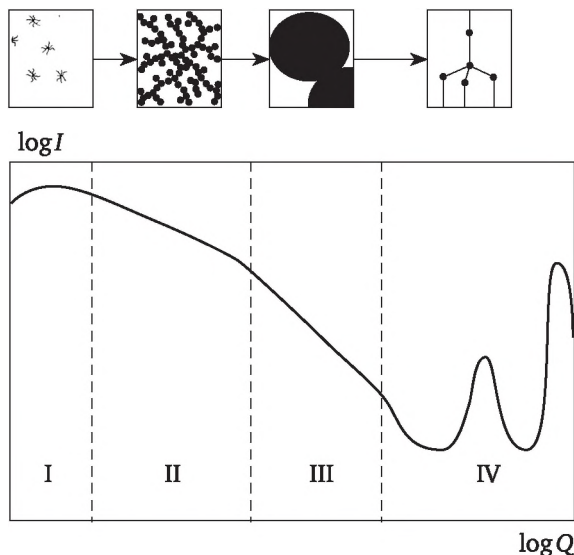


Рис. 7.7. Схематическая зависимость интенсивности I рассеянного излучения от модуля волнового вектора Q при рассеянии на фрактальной частице:

I — отсутствие чувствительности к структуре объекта; II — область чувствительности к распределению мономеров в пространстве. Тангенс угла наклона по абсолютной величине равен фрактальной размерности кластера; III — область рэлеевского рассеяния индивидуальными мономерами. Тангенс угла наклона равен (-4) ; IV — дифракционная картина за счет рассеяния на атомном масштабе;

При очень малых значениях Q ($Q \approx 0$ или, точнее, $QR \ll 1$) каждый из агрегатов ведет себя как точечный рассеиватель, и раствор

оказывается прозрачным для излучения (аналогичным образом истинные растворы, содержащие молекулы и ионы размерами порядка нескольких ангстрем, не рассеивают видимый свет). По мере увеличения Q ($QR \gg 1$, но $Qr \ll 1$) рассеяние становится чувствительным к распределению мономеров в пределах кластера. Дальнейшее увеличение Q ($Qr \gg 1$) приводит к рассеянию от мономеров по закону Поро. Наконец, когда обратное значение Q^{-1} становится сопоставимым с межатомным расстоянием, наблюдается дифракционная картина от атомной структуры частиц-«мономеров» (разумеется, если последняя обладает дальним порядком).

Теперь перейдем к рассмотрению рассеяния фрактальным агрегатом. Когда Q лежит в пределах $QR \gg 1$ и $Qr \ll 1$, $P(Q) \approx 1$, так что $I(Q) \propto S(Q)$. Чтобы записать выражение для интенсивности, необходимо задать парную корреляционную функцию $g(r)$. Для сферически симметричного массового фрактала в трехмерном евклидовом пространстве интересующая нас корреляционная функция определяется радиальной зависимостью плотности частицы

$$g(r) \propto r^{D-3} \quad (7.7)$$

(выражение (7.7) для плотности получается при дифференцировании соотношения «число частиц — радиус» (7.1)). Однако мы не можем использовать данную зависимость в формуле (7.6), так как в этом случае несобственный интеграл в (7.6) может оказаться расходящимся. Это связано с тем, что реальный кластер обладает некоторым конечным размером, так что, строго говоря, интегрировать можно лишь до верхнего предела $R \neq \infty$. В то же время использование несобственных интегралов зачастую удобнее (в данном случае несобственный интеграл, в отличие от интеграла с конечным верхним пределом, можно вычислить аналитически). Поэтому, следуя логике работы [20], прибегнем к стандартному приему: домножим $<g(r)$ на функцию $\exp[-r/\xi]$ ($\xi \approx R$), которая в интервале $0 < r < R$ имеет значения, близкие к единице, а по достижении $r > \xi$ быстро спадает до 0. Таким образом, выражение (7.6) можно записать в конечном виде так:

$$S(Q) = 1 + \text{const} \int_0^{\infty} r^{D-1} \exp\left[-\frac{r}{\xi}\right] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr. \quad (7.8)$$

Интеграл (7.8) является табличным, однако результат интегрирования достаточно сложен и малоинформативен, ввиду чего здесь мы его не приводим (более полное обсуждение можно найти в [21]). Для нас же существенны значения $S(Q)$ в следующих двух предельных случаях:

- $S(Q) \approx 1$ при $Qr_0 \gg 1$;
- $S(Q) \approx 1 + \text{const } Q^{-D}$ при $1/\xi < Q < 1/r_0$.

Следовательно, общая интенсивность рассеяния задается выражениями:

- $I(Q) \approx P(Q) \propto Q^{-4}$ при $Qr_0 \gg 1$;
- $I(Q) \approx S(Q) \propto Q^{-D}$ при $1/\xi < Q < 1/r_0$.

Таким образом, метод малоуглового рассеяния позволяет не только определять фрактальную размерность кластеров D , но и оценивать размер частиц-“мономеров”, из которых состоит агрегат, по значению Q , при котором наклон зависимости $\log I - \log Q$ меняет значение с $(-D)$ на (-4) .

Рассмотрим теперь случай, когда частица является поверхностным фракталом. Не приводя подробного вывода, который можно найти в [22, 23], отметим, что парная корреляционная функция для частицы с поверхностной фрактальной размерностью D_s задается выражением

$$g(r) = 1 - \text{const} \cdot r^{3-D}, \quad (7.9)$$

а интенсивность рассеяния

$$I(Q) \propto Q^{-(6-D_s)}. \quad (7.10)$$

Важным преимуществом методов рассеяния является то, что они, в отличие от рассмотренных выше микроскопических и адсорбционных методов, позволяют отличать поверхностные фракталы от объемных (массовых). Действительно, так как величина D_s лежит в пределах $2 \leq D_s \leq 3$, наклон зависимости $\log I - \log Q$ в случае поверхностных фракталов находится в интервале $-3 \leq \text{tg } \alpha \leq -4$ (см. выражение (7.10)). Предельным случаем является наклон $\text{tg } \alpha = -4$, соответствующий закону рассеяния Поро, выведенного для сферических частиц с гладкой ($D_s = 2$) поверхностью. Для массовых же фракталов выполняется неравенство $\text{tg } \alpha < -3$.

Таким образом, методы рассеяния дают наиболее полную и точную информацию о фрактальной размерности объекта, верхней и нижней границах фрактальности и особенностях строения частиц, поэтому указанные методы являются наиболее популярными среди исследователей физических фракталов.

7.3. Фрактальные модели агрегации

Прежде чем перейти к рассмотрению конкретных примеров образования фракталов в физико-химических системах, необходимо проанализировать возможные механизмы образования фрактальных агрегатов. Математическое описание указанных процессов затрудняется тем фактом, что агрегаты, как правило, формируются в результате последовательных столкновений большого количества частиц, движение которых является стохастическим. В таких случа-

ях удобно использовать компьютерное моделирование, позволяющее легко параметризовать и наглядно интерпретировать динамику развития систем, содержащих большое количество взаимодействующих объектов. В данном параграфе мы рассмотрим различные алгоритмы роста фрактальных агрегатов, которые затем (см. параграф 7.4) дополним экспериментальными примерами.

Каким образом можно задать закон роста фрактальной частицы? Если исходить из физического смысла задачи, очевидно, что должны существовать некие частицы-«мономеры», совершающие случайные блуждания и слипающиеся при столкновениях между собой. Одна из первых компьютерных моделей такого поведения частиц была реализована Т. Виттеном и Л. Сандером в 1981 г. [24]. Она относительно проста: в центре экрана монитора фиксируется точка — «зародыш» будущего кластера; затем на краю экрана (или на некоторой определенным образом заданной границе, если необходимо рассмотреть процесс со специфической симметрией) возникает «мономер», который совершает случайные блуждания до тех пор, пока не окажется по соседству с «зародышем». В этом случае «мономер» прилипает к «зародышу», образуя *кластер*, а с края экрана начинает блуждания следующий «мономер». Результат слипания $\approx 20\,000$ мономеров по модели Виттена — Сандера показан на рис. 7.8: образовавшийся кластер имеет разветвленный дендритоподобный вид. Разумеется, если вновь повторить процесс, получившийся кластер будет несколько отличаться от того, который сформировался в первый раз. Однако все такие кластеры обладают уникальным общим свойством — одинаковой фрактальной размерностью, равной $D = 1,71$ (отметим, что в данном случае рассматривается агрегация в двумерном евклидовом пространстве). Для моделирования в трехмерном пространстве фрактальная размерность частиц, выросших по модели Виттена — Сандера, равна $D = 2,50$.

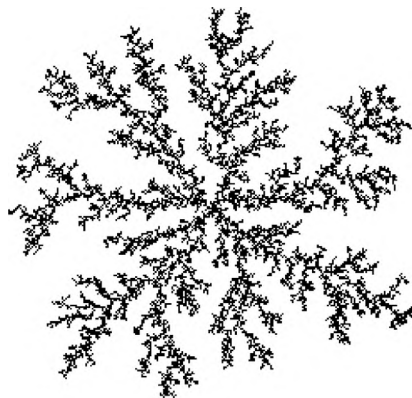


Рис. 7.8. Фрактальный кластер, выращенный по модели Виттена — Сандера ($D = 1,71...$)

С кинетической точки зрения лимитирующей стадией модели Виттена — Сандера является диффузия «мономеров», поскольку частица прилипает к кластеру при каждом столкновении (т. е. собственно кинетическое взаимодействие протекает заметно быстрее диффузии). Поэтому в зарубежной литературе эту модель часто называют моделью DLA (от англ. diffusion limited aggregation), в русскоязычной литературе встречается термин «ограниченная диффузией агрегация» (ОДА). Если необходимо проанализировать процессы, кинетика которых определяется химическим взаимодействием, то обычно рассматривают не равную единице вероятность прилипания частицы к кластеру при столкновении. Эта группа моделей получила название reaction limited aggregation (RLA) — «ограниченная реакцией агрегация». Очевидно, что если частицы слипаются лишь после нескольких столкновений, мономер имеет возможность проникнуть глубже внутрь кластера, поэтому формирующиеся агрегаты должны быть более плотными, чем в случае модели DLA. Кроме того, имеет смысл задавать различные вероятности реакции в точках, имеющих различное число соседей. В самом деле с термодинамической точки зрения вероятность прилипания к единственному соседу должна быть меньше, чем к двум, так как в последнем случае могут образоваться две связи. Повышение вероятности прилипания «мономера» к точкам кластера, характеризующимся более высокой локальной плотностью, также способствует его более компактному росту. Действительно, введение в модель указанных изменений вкупе с постепенным уменьшением вероятности реакции приводит к непрерывному увеличению фрактальной размерности кластеров вплоть до величины $D = 3$ [25, 26].

Здесь условимся, что далее, если не будет специальной оговорки, все приводимые значения фрактальной размерности следует относить к моделированию в трехмерном евклидовом пространстве.

Помимо стадии, лимитирующей рост кластера, важной характеристикой, оказывающей существенное влияние на его структуру, оказывается длина свободного пробега «мономера», т. е. путь, который проходит частица до следующей смены курса. В рассмотренных выше моделях предполагалось, что эта величина относительно мала и сопоставима с размером самого «мономера» (иными словами, на каждом последующем шаге частица «не помнит», в какую сторону она двигалась перед этим). Другой крайностью, получившей название *баллистической модели*, является введение очень большой длины свободного пробега, превышающей размеры не только «мономера», но и самого кластера. Согласно баллистической модели, «мономеры» двигаются по линейным траекториям. Кластер, выращенный по такой модели, также плотнее DLA-кластера, и его фрактальная размерность равна $D = 3$ [27]. Заметим, однако, что, хотя

баллистический и RLA-кластеры имеют размерности $D = 3$, они все же обладают фрактальной поверхностью ($D_s \neq 2$) [28].

Плавный переход от модели DLA к баллистической модели может быть задан с помощью вероятности p_c смены курса «мономером». В этом случае обе модели являются предельными случаями, для которых $p_c = 1$ и $p_c = 0$ соответственно. При изменении величины p_c от 1 до 0 можно наблюдать плавный переход от DLA-кластеров ($D = 2,50$) к баллистическим ($D = 3$) [29].

Наконец, обращает на себя внимание тот факт, что во всех проанализированных выше моделях никак не рассматривается возможное взаимодействие кластеров между собой. Учет последнего возможен в рамках так называемого *кластер-кластерного* механизма роста. Эта модель реализуется следующим образом: первоначально экран «засеивается» «мономерами» (это весьма удобно, так как позволяет варьировать «концентрацию» исходных частиц), которые затем начинают совершать блуждания по случайным либо баллистическим траекториям и слипаются друг с другом при столкновениях (возможно, с некоторой вероятностью $p \neq 1$). Образующиеся при этом агрегаты продолжают блуждания по заданному закону и также могут прилипнуть к «мономерам» или к другим агрегатам при столкновениях. Агрегаты, растущие по кластер-кластерному механизму, получаются более рыхлыми, чем их аналоги, выращенные по моделям «мономер — кластер», рассмотренным выше [30]. Причина этого состоит в том, что реагирующими частицами могут быть сами агрегаты, плотность которых заведомо меньше плотности исходных «мономеров». Результаты компьютерного моделирования по различным моделям роста систематизированы на рис. 7.9 [31]. Отметим, что, хотя на рис. 7.9 изображены результаты моделирования в двухмерном пространстве, фрактальные размерности D , указанные над кластерами, относятся к их трехмерным аналогам.

В чем причина того, что при компьютерном моделировании образуются фрактальные агрегаты? Почему рост «протуберанцев» преобладает над образованием ровной поверхности? Интуитивный ответ на эти вопросы состоит в следующем. Представим ровную поверхность, на которую направлен поток случайно блуждающих частиц, прилипающих к ней при столкновении. Если исходная поверхность является идеально гладкой, а частицы — бесконечно малыми, то растущий фронт должен оставаться ровным. Однако лишь только возникает небольшая неровность (например, за счет прилипания единичной частицы, имеющей некоторый ненулевой размер), оказывается, что вероятность прилипания частиц к ней существенно выше, чем к остальной поверхности. Это связано с тем, что к гладкой поверхности могут прилипнуть только частицы,двигающиеся по направлению к ней (рис. 7.10, а), в то время как с выступом мо-

гут сталкиваться еще и частицы, двигающиеся вдоль поверхности, и, в ряде случаев, от нее (рис. 7.10, б).



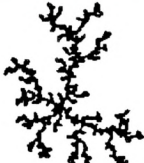
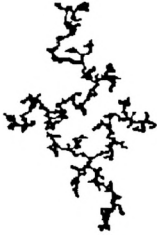

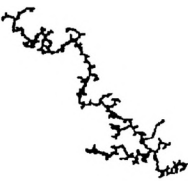
Модель роста	Агрегация, лимитируемая реакцией	Баллистические модели	Агрегация, лимитируемая диффузией
Мономер — кластер	Модель Идена (RLA)  $D = 3,00$	Модель Волда  $D = 3,00$	Модель Виттена — Сандера (DLA)  $D = 2,50$
Кластер — кластер	Модель RLCA $D = 2,09$ 	Модель Сатерленда (Sutherland) $D = 1,95$ 	Модель DLCA $D = 1,80$ 

Рис. 7.9. Структуры, возникающие при компьютерном моделировании процессов агрегации по различным алгоритмам

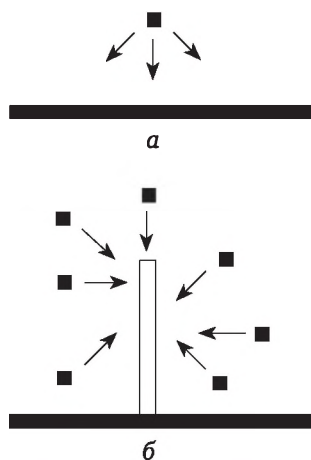


Рис. 7.10. Схема, иллюстрирующая предпочтительность роста разветвленных структур при агрегации

Так как блуждание частиц является случайным, все направления движения «мономеров» равновероятны. Поэтому выпуклости быстро растут, и на них могут образовываться новые выросты, что вызывает разветвление и приводит к самоподобию. Напротив, вероятность попадания частицы внутрь вогнутого фрагмента («ямы» — промежутка между ветвями) крайне мала.

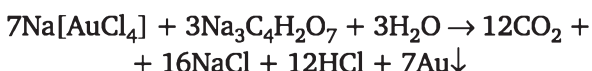
Современное развитие компьютерных моделей связано в основном с введением некоторой небольшой вероятности отрыва «мономера» от кластера, а также с введением движения ветвей агрегата и их возможного слипания (cross-linking) при столкновениях друг с другом. Оба эти процесса позволяют моделировать старение коллоидных растворов. Введение указанных дополнений приводит к увеличению фрактальной размерности кластеров и в конечном счете к превращению частиц либо в поверхностные фракталы, либо в плотные и гладкие нефрактальные частицы [32].

7.4. Экспериментальные наблюдения фракталов в коллоидных системах

Рассмотренные в предыдущем параграфе компьютерные модели роста коллоидных частиц выглядят весьма убедительными, однако их соответствие действительности, несомненно, должно быть проверено экспериментально.

Образование фрактальных агрегатов в аэрозолях железа и цинка. Одним из первых процессов, интерпретированных в рамках фрактальных моделей, является образование фрактальных агрегатов в аэрозолях железа и цинка [33]. В первом случае пар металла получали пропусканием мощного импульса электрического тока через покрытую железом свинцовую пластину, помещенную в сосуд, наполненный гелием. Наличие гелия ограничивает скорость диффузии атомов железа и приводит к образованию агрегатов микронного размера, состоящих из нанокристаллов Fe диаметром порядка 20 нм. Электронная микроскопия позволила определить фрактальную размерность этих агрегатов, которая изменялась в пределах $1,7 \leq D \leq 1,9$.

Образование коллоидных частиц золота является особенно хорошим (и вследствие этого практически всегда цитируемым в литературе по фракталам) примером роста коллоидных частиц по механизму DLA [36]. Золь получают восстановлением тетрахлораурата натрия цитратом по реакции



В результате восстановления образуются сферические частицы золота диаметром 14—15 нм, устойчивые в растворе за счет оттал-

кивания отрицательно заряженных цитрат-ионов, адсорбированных на их поверхности. При добавлении к раствору пиридина последний вытесняет цитрат-ионы в раствор за счет более сильного комплексообразования с золотом, так что наночастицы становятся электрически нейтральными и начинают агрегироваться. При относительно высоких концентрациях пиридина (10^{-2} М) слой цитрат-ионов полностью «смывается» с частиц золота и образуются агрегаты, показанные на рис. 7.11.

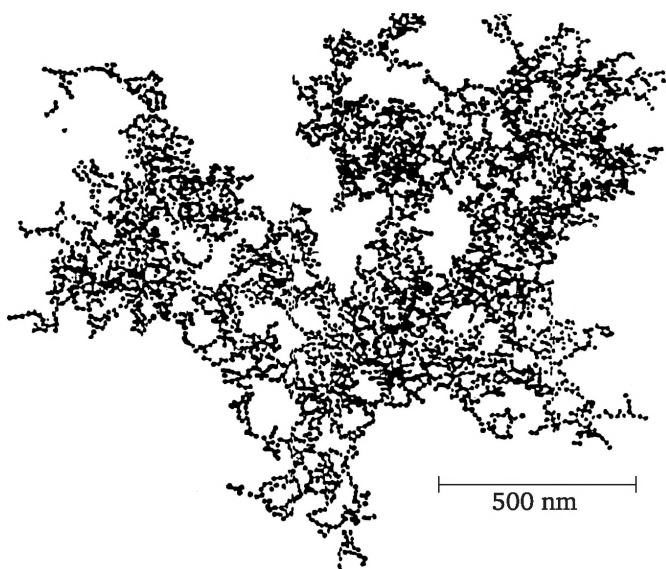


Рис. 7.11. Фрактальный кластер золота, полученный при восстановлении $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ цитратом натрия в присутствии 10^{-2} М пиридина [36]

Анализ электронных микрофотографий показывает, что они фрактальны с размерностью $D = 1,75 \pm 0,10$, т. е. значение D хорошо согласуется с величинами, полученными при моделировании процессов DLA, протекающих по кластер-кластерному механизму ($D_{\text{теор}} = 1,80$) [37]. Весьма впечатляющим является тот факт, что при использовании очень разбавленных растворов пиридина (10^{-5} М) размерность образующихся кластеров изменяется и становится равной $D = 2,1 \pm 0,1$, что соответствует кластер-кластерному росту по модели RLA. Действительно, этого и следует ожидать: если пиридина мало, то цитрат-ионы удаляются с поверхности наночастиц золота лишь частично и вероятность их «слипания» при столкновениях резко уменьшается, т. е. изменяется лимитирующая стадия процесса [38].

Образование фрактальных агрегатов в системе «тетраэтоксилан — вода». Итак, контролируя кинетический механизм процесса, можно выращивать кластеры с заданной величиной фрактальной

размерности D . В частности, формирование золей и гелей в системе «тетраэтоксисилан — вода» (ТЭОС — H_2O) при кислотном и основном катализе сопровождается образованием фрактальных агрегатов. Исследования Д. Шефера и К. Кефера [39], выполненные с помощью методов малоуглового рассеяния света и рентгеновских лучей, показывают, что наблюдаемые фрактальные размерности коллоидных частиц кремниевой кислоты близки к $D \approx 2$. Тем не менее воспроизводимо наблюдаются небольшие различия в строении частиц, полученных с использованием кислотного и основного катализа: в первом случае $D < 2$ ($1,8 \leq D \leq 1,95$), во втором случае $D > 2$ ($2,05 \leq D \leq 2,2$). Это свидетельствует о том, что при основном катализе формируются более «разветвленные» полимеры. Значения D показывают, что наиболее вероятным механизмом агрегации в случае основного катализа является RLA, тогда как для кислотного катализа лимитирующей стадией оказывается диффузия (в обоих случаях реализуется взаимодействие по механизму «кластер — кластер») [40].

Эволюция фрактальных агрегатов, формирующихся в коллоидном растворе. В работе [41] авторы ставили задачу проследить эволюцию фрактальных агрегатов, формирующихся в коллоидном растворе, при переходе от раствора к продуктам сублимационной сушки — криохимическим порошкам, а также при участии последних в некоторых твердофазных процессах. На первом этапе были синтезированы коллоидные растворы гидроксополимерных комплексов некоторых металлов и измерены фрактальные размерности существующих в них частиц. Возникает вопрос, можно ли получать коллоидные частицы с заданной фрактальной размерностью? Эксперименты показывают [41], что даже при прецизионном воспроизведении концентрации и pH растворов фрактальные размерности коллоидных агрегатов оказываются различными. Тем не менее в большинстве случаев величины D оказываются близки к значениям, предсказываемым компьютерными моделями агрегации.

На рис. 7.12 показаны значения фрактальной размерности D , измеренные для золей гидроксидов железа (III), алюминия и оловянной кислоты с различными исходными концентрациями и значениями pH. Пунктирными линиями показаны значения фрактальных размерностей, получаемые при компьютерном моделировании процессов агрегации частиц. Из рис. 7.12 следует, что по мере роста pH или концентрации раствора величина фрактальной размерности частиц закономерно возрастает.

Образование фрактальных агрегатов с участием сажи. Приведем еще один пример коллоидных объектов, растущих по закону DLA. К ним относятся частицы сажи, образующиеся при неполном сгорании углеводородов в недостатке O_2 . При горении в таких условиях в пламени образуются мельчайшие частицы углерода диаметром 10—20 нм, которые могут агрегироваться с образованием фрак-

тальных кластеров. Величина их фрактальной размерности близка к $D \approx 1,7$. Спрессованные в таблетки частицы сажи известны под названием «Активированный уголь» и широко используются в технике в качестве адсорбента и катализатора. Очевидно, что по сравнению, скажем, с кристаллическим графитом, образец, состоящий из фрактальных агрегатов, обладает существенно большей удельной поверхностью и активностью в физико-химических процессах. В последнее время активно обсуждается возможность экологического вреда, наносимого сажей, образующейся при работе двигателей внутреннего сгорания. По всей вероятности, частицы сажи хорошо адсорбируют канцерогены и ввиду своей низкой плотности и, следовательно, высокой летучести, легко доставляют их в организм человека [2].

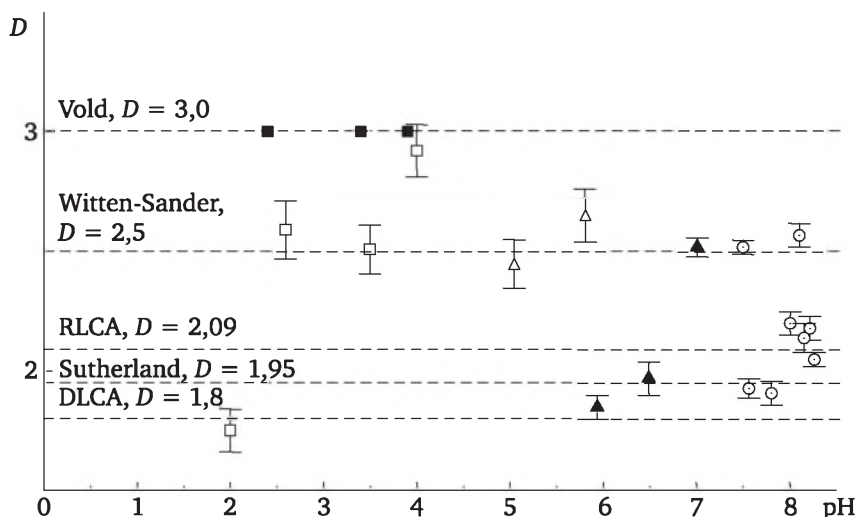


Рис. 7.12. Значения фрактальных размерностей коллоидных агрегатов, измеренных для растворов гидроксидов железа и алюминия и оловянной кислоты:

\square — Fe(OH)_3 , 0,5 M; \blacksquare — Fe(OH)_3 , 0,2 M; \triangle — Al(OH)_3 , 0,5 M;
 \blacktriangle — Al(OH)_3 , 0,2 M; \circ — SnO_2 , 0,01 M

Поведение фракталов в топохимических реакциях. Значительный интерес представляет вопрос о влиянии фрактальной структуры материалов на их физико-химические свойства. Исследование участия фрактальных частиц в химических процессах является, по-видимому, одной из новых проблем, еще не подвергавшейся систематическому изучению. Особый интерес должно представлять поведение фракталов в топохимических реакциях, поскольку твердофазная система с готовностью откликается на тончайшие различия в механической, термической и химической предыстории исходных реагентов. Нами была исследована кинетика реакции дегидратации гидроксидов железа (III) и алюминия, характеризу-

ющихся различными значениями поверхностной фрактальной размерности [42]. Кинетический эксперимент проводили в политермических условиях при различных скоростях нагрева. Статистический анализ показывал, что кинетические кривые дегидратации при малых скоростях нагрева ($< 7^\circ\text{C}/\text{мин}$) совпадают, откуда можно сделать вывод о равновесности процесса, так как каждой температуре соответствует фиксированная потеря воды образцом.

Рассмотрим модель, описывающую дегидратацию фрактальных частиц. Данная модель основана на следующих посылах:

1) вода в образце адсорбирована в порах, температура кипения воды в порах растет с уменьшением их радиуса;

2) процесс дегидратации протекает равновесно, в силу этого, по мере повышения температуры, вода испаряется сначала из крупных пор, потом из все более мелких;

3) масса воды в поре пропорциональна площади поверхности этой поры;

4) функция распределения пор по размерам для фрактальной частицы имеет вид

$$f(r) \propto r^{-D};$$

5) зависимость поверхностного натяжения воды от температуры является линейной:

$$\sigma(T) = \sigma_b(1 - \beta(T - T_b)), \quad (7.11)$$

где σ_b — поверхностное натяжение при температуре кипения воды T_b ($T_b = 373\text{ K}$); $\beta = \text{const}$.

Используя указанные допущения, можно вычислить массу воды, содержащейся в образце при некоторой температуре T :

$$m(T) \propto \int_{R_0}^{R_{\max}(T)} r^{2-D} dr. \quad (7.12)$$

Здесь R_0 — минимальный размер пор; $R_{\max}(T)$ — критический размер пор, все еще содержащих воду при данной температуре.

Величину $R_{\max}(T)$ можно определить согласно положениям термодинамики, записав выражение для избыточной поверхностной свободной энергии:

$$\Delta G_b = \Delta H_b - T \cdot \Delta S_b + \frac{2\sigma(T)}{R_{\max}} = \Delta H_b - T \cdot \Delta S_b + \frac{2\sigma_b(1 - \beta(T - T_b))}{R_{\max}} = 0,$$

где

$$R_{\max} = \frac{2\sigma_b(1 - \beta(T - T_b))}{(T - T_b)\Delta S_b}. \quad (7.13)$$

Так как при критической температуре T_{cr} выполняется равенство $\sigma(T_{cr}) = 0$, то

$$T_{cr} = T_b + 1/\beta,$$

$$R_{max}(T) = \frac{2\sigma_b\beta(T_{cr} - T)}{(T - T_b)\Delta S_b} \propto \frac{T_{cr} - T}{T - T_b}. \quad (7.14)$$

Интегрируя (7.12) с учетом (7.14), получаем следующую зависимость степени превращения от температуры:

$$m(T) \propto 1 - \alpha \left(\frac{T_{cr} - T}{T - T_b} \right)^{3-D}, \quad (7.15)$$

где α — степень превращения; D — фрактальная размерность.

На рис. 7.13 представлены полученные нами экспериментальные термогравиметрические кривые (TG-кривые), которые были построены в соответствующих логарифмических координатах. Оказалось, что предложенная модель вполне работоспособна: как следует из рис. 7.13, на кинетических кривых дегидратации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ действительно имеется линейный участок, соответствующий интервалу температур 150—300 °C, причем тангенс угла наклона хорошо коррелирует с величиной $(3 - D)$, где D — фрактальная размерность образца, измеренная независимым способом [43]. Аналогичная ситуация наблюдается и для гидроксида алюминия. На рис. 7.14 представлено соотношение между этими величинами для всех исследованных образцов.

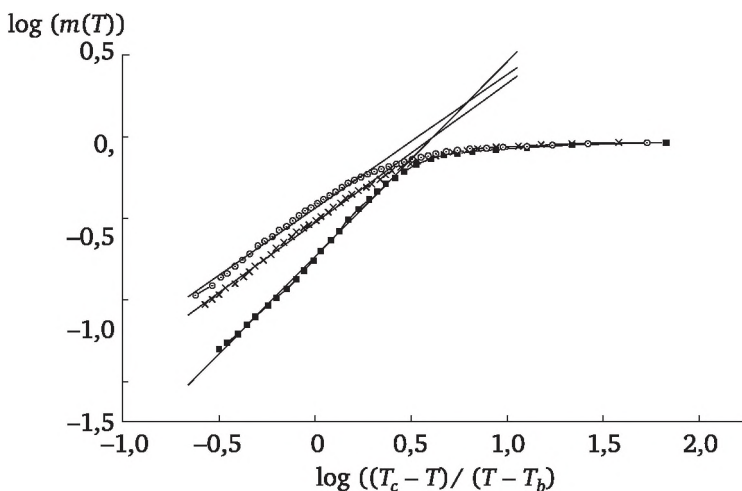


Рис. 7.13. Термогравиметрические кривые для образцов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с различными значениями фрактальной размерности D , построенные в логарифмических координатах, соответствующих модели (7.15):

—■— $D = 2,03$; —×— $D = 2,28$; —○— $D = 2,17$

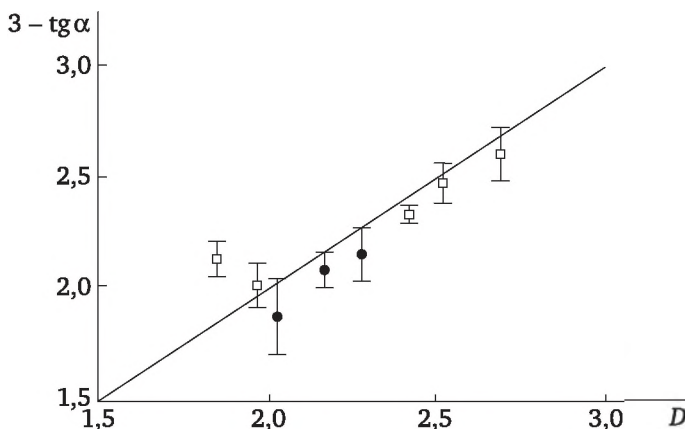


Рис. 7.14. Корреляция между величиной фрактальной размерности D коллоидных частиц в растворе и наклонами $\text{tg } \alpha$ линеаризованных кривых, представленных на рис. 7.13:

□ — Al(OH)_3 ; ● — Fe(OH)_3 ; — — $y = x$

Таким образом, использование подходов фрактальной геометрии позволяет создать модель, находящуюся в количественном согласии с экспериментом.

Контрольные вопросы и задания

- 7.1. Сформулируйте основное понятие теории фракталов.
- 7.2. Какие существуют методы измерения фрактальной размерности? Приведите примеры.
- 7.3. Какие фрактальные модели агрегации вам известны? Приведите примеры.
- 7.4. Приведите примеры фракталов в коллоидных системах.

Список литературы

1. Voigt, J. A. Powder and Precursor Preparation by Solution Techniques / J. A. Voigt // Characterization of Ceramics ; ed. by Ronald E. Lehman. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1993. — P. 1—27.
2. Takayasu, H. Fractals in the Physical Sciences / H. Takayasu. — Manchester : Manchester Univ. Press, 1990. — P. 39.
3. Mandelbrot, B. B. The Fractal Geometry of Nature / B. B. Mandelbrot. — San-Francisco : Freeman and Co., 1982. — 288 p.
4. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. — М. : Мир, 1991. — 260 с.
5. Blumen, A. Models for reaction dynamics in glasses / A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen // Optical Spectroscopy of Glasses ; ed. by I. Zschokke. — Dordrecht : Springer Netherlands, 1986. — P. 199—265.
6. Evesque, P. Energy Migration: Theory / P. Evesque // Fractal Approach to Heterogenous Chemistry ; ed. by D. Avnir. — New York : John Wiley and Sons, 1989. — P. 81.

7. Tence, M. On the Measurement of the Fractal Dimension of Aggregated Particles by Electron Microscopy: Experimental Method, Corrections and Comparison with Numerical Model / M. Tence, J. P. Chevalier, R. Jullien // J. Physique. — 1986. — Vol. 47. — № 11. — P. 1989—1998.

8. Farestam, T. Projection effects in electron micrographs of three-dimensional fractal aggregates: theory and application to gas-evaporated specimens / T. Farestam, G. A. Nicklasson // J. Phys. Condens. Matter. — 1989. — Vol. 1. — P. 2451—2463.

9. Мельник, В. Н. Фрактальная и стереометрическая оценки РЭМ-изображений шероховатых поверхностей / В. Н. Мельник, В. Н. Соколов // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1993. — Т. 57. — № 8. — С. 99—107.

10. Pfeifer, P. Scaling Behavior of Surface Irregularity in the Molecular Domain: From Adsorption Studies to Fractal Catalysts / P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin // J. Stat. Phys. — 1984. — Vol. 36. — № 5—6. — P. 699—716.

11. Avnir, D. Fractal Dimension in Chemistry: An Intensive Characteristic of Surface Irregularity / D. Avnir, P. Pfeifer // Nouv. J. Chim. — 1983. — Vol. 7. — № 2. — P. 71—72.

12. Avnir, D. Chemistry in Noninteger Dimensions between Two and Three. II. Fractal Surfaces and Adsorbents / D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer // J. Chem. Phys. — 1983. — Vol. 79. — P. 3566—3571.

13. Avnir, D. Molecular Fractal Surfaces / D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer // Nature. — 1984. — Vol. 308. — P. 261—263.

14. Pfeifer, P. Ideally Irregular Surfaces of Dimension Greater than Two in Theory and Practice / P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin // Surface Sci. — 1983. — Vol. 126. — P. 569—572.

15. Surface Characterization of Titanated α -Fe₂O₃ / Y. Hotta [et al.] // Langmuir. — 1991. — Vol. 7. — № 11. — P. 2649—2653.

16. Neimark, A. V. Berechnung der Fraktaldimension einiger poröser Feststoffe aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme / A. V. Neimark, E. Robens, K. K. Unger // Z. Phys. Chem. — 1994. — Bd. 187. — P. 265—280.

17. Ravikovich, P. I. Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41 / P. I. Ravikovich [et al.] // Langmuir. — 1995. — Vol. 11. — P. 4765—4772.

18. Yoshizawa, N. Evaluation of Unaccessible Pore Structures in Random Porous Solid / N. Yoshizawa [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1996. — Vol. 407. — P. 51—56.

19. Porod, G. General Theory / G. Porod // Small-Angle X-Ray Scattering ; ed. by O. Glatter and O. Kratky. — London ; New York : Academic Press, 1982. — 212 p.

20. Physics of finely divided matter / ed. by N. Boccara and M. Daod. — Berlin : Springer-Verlag, 1985. — P. 31.

21. Nan, C.-W. Physics of Inhomogeneous Inorganic Materials / C.-W. Nan // Progress in Materials Science. — 1993. — Vol. 37. — P. 1—116.

22. Bale, H. D. Small Angle X-Ray Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties / H. D. Bale, P. W. Schmidt // Phys. Rev. Lett. — Vol. 53. — № 6. — P. 596—599.

23. Small-Angle X-Ray Scattering of the Submicroscopic Porosity of Some Low-Rank Coals / H. D. Bale [et al.] // ACS Symposium Series. — Washington : Am. Chem. Soc., 1984. — №. 264. — P. 79—94.

24. Witten, T. A. Diffusion-Limited Aggregation / T. A. Witten, L. M. Sander // Phys. Rev. — 1983. — Vol. B27. — № 9. — P. 5686—5697.

25. *Meakin, P.* The Growth of Fractal Aggregates / P. Meakin // Time-Dependent Effects in Disordered Materials ; ed. by R. Pynn and T. Riste. — New York : Plenum Press, 1987. — P. 45—70.

26. *Meakin, P.* Scaling Properties for the Growth Probability Measure and Harmonic Measure of Fractal Structures / P. Meakin // Phys. Rev. — 1987. — Vol. A35. — P. 2234—2247.

27. *Meakin, P.* Fractal Aggregates and their Fractal Measures / P. Meakin // Phase Transitions and Critical Phenomena ; ed. by C. Domb and J. L. Lebowits. — New York : Academic Press, 1987. — P. 28—41.

28. *Meakin, P.* Scaling Properties for the surfaces of Fractal and Non-Fractal Structures: An Infinite Hierachy of Critical Exponents / P. Meakin [et al.] // Phys. Rev. — 1986. — Vol. A34. — P. 3325—3340.

29. *Jullien, R.* Aggregation and Fractal Aggregates / R. Jullien, R. Botet. — Singapore : World Scientific, 1987. — 188 p.

30. Жульен, Р. Агрегация кластеров / Р. Жульен, Р. Боте, М. Кольб // Фракталы в физике ; под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М. : Мир, 1988. — С. 353—359.

31. *Jullien, R.* Fractal Aggregates / R. Jullien // Comm. Cond. Mat. Phys. — 1987. — Vol. 13. — № 4. — P. 177—207.

32. Кольб, М. Обратимость при агрегации кластеров / М. Кольб // Фракталы в физике ; под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М. : Мир, 1988. — С. 365—369.

33. *Harrison, A.* Fractals in Chemistry / A. Harrison. — New York : Oxford University Press, 1995 — P. 28.

34. Аэрогельные структуры в газе / А. А. Лушников [и др.] // Успехи физических наук. — 1991. — Т. 161. — № 2. — с. 113—123.

35. *Lushnikov, A. A.* Aerosol-Aerogel Transition / A. A. Lushnikov, A. E. Negin, A. V. Pakhomov // J. of Aerosol Science. — 1991. — Vol. 22. — № S1. — p. 191—194.

36. *Weitz, D.* A Self-Similar Structures and the Kinetics of Aggregation of Gold Colloids / D. A. Weitz, J. S. Huang // Aggregation Gelation ; ed. by F. Family and D.P. Landau. — Amsterdam : North-Holland, 1984. — P. 19—28.

37. *Weitz, D. A.* Fractal Structures Formed by Kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids / D. A. Weitz, M. Olivera // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. — P. 1433—1436.

38. Scaling in Colloidal Aggregation / D. A. Weitz [et al.] // Scaling Phenomena in Disordered Systems ; ed. by R. Pynn and A. Skjeltorp. — New York : Plenum Press, 1985. — P. 171—188.

39. Шефер, Д. Структура случайных силикатов: коллоиды, полимеры и пористые твердые тела / Д. Шефер, К. Кефер // Фракталы в физике ; под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М. : Мир, 1988. — С. 62—71.

40. *Pope, E. J. A.* Fractal Growth Model of Gelation / E. J. A. Pope // Chemical Processing of Ceramics ; ed. by B. I. Lee. — New York : Plenum Press, 1994. — p. 337—357.

41. Вертегел, А. А. Синтез высокодисперсных оксидов металлов с контролируемой фрактальной структурой : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Вертегел Алексей Александрович. — М., 1996. — 149 с.

42. Dehydration of fractal particles: iron (III) and aluminum hydroxides / A. A. Vertegel [et al.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1996. — Vol. 407. — P. 405—409.

43. Visible spectra of fractal particles in colloidal solutions / A. A. Vertegel [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 262. — P. 455—459.

Список литературы

Хакен, Г. Синергетика / Г. Хакен. — М. : Изд-во «Едиториал УРСС», 2015. — 880 с.

Пригожин, И. Р. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках / И. Р. Пригожин. — М. : Ком-Книга, 2006. — 325 с.

Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости, флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Р. Пригожин. — М. : Изд-во «Едиториал УРСС», 2003. — 280 с.

Пригожин, И. Р. Порядок из хаоса / И. Р. Пригожин, И. Стенгерс. — М. : Едиториал УРСС, 2014. — 304 с.

Николис, Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Р. Пригожин. — М. : Едиториал УРСС, 2014. — 360 с.

Николис, Г. Познание сложного. Введение / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Ленанд, 2017. — 360 с.

Орлов, Б. Н. Исследование массообмена на примере ректификации в колонне с колпачковыми тарелками : дис. ... канд. техн. наук / Орлов Борис Николаевич. — М., 1961. — 124 с.

Кольцов, К. С. Исследование кинетических закономерностей процесса ректификации в колонне с ситочными тарелками : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Кольцов Константин Степанович. — М., 1962. — 128 с.

Нигматулин, Р. И. Механика сплошной среды / Р. И. Нигматулин. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 640 с.

Буренко, В. А. Исследование гидродинамики и массопередачи на провальных тарелках при ректификации бинарных смесей : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Буренко Вениамин Андреевич. — М., 1974. — 141 с.

Пригожин, И. Р. Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени / И. Р. Пригожин, И. Стенгерс. — М. : Едиториал УРСС, 2014. — 240 с.

Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. — М. : Наука, 1967. — 494 с.

Тарасов, В. В. Динамический межфазный слой в неравновесных системах «жидкость — жидкость» / В. В. Тарасов, Дун Сян Чжан // Докл. РАН. — 1996. — Т. 350. — № 5. — С. 647—649.

Чжан, Дун Сян Динамический межфазный слой в неравновесных системах «жидкость — жидкость» : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 02.00.11 / Дун Сян Чжан. — М., 1996. — 20 с.

Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М. : Наука, 1985. — 399 с.

Хлопин, В. Г. Избранные труды : в 2 т. Т. 1. Труды в области радиохимии / В. Г. Хлопин. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1957. — 372 с.

Старик, И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1959. — 459 с.

Грот, С. Неравновесная термодинамика / С. Грот, П. Мазур. — М. : Мир, 1979. — 578 с.

Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Наука, 1987. — 502 с.

Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Р. Пригожин. — М. : Мир, 1973. — 432 с.

Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Р. Пригожин. — М. : Мир, 1979. — 512 с.

Пригожин, И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефэй. — М. : Бином, 2009. — 533 с.

Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. — Л. : Химия, 1967. — 388 с.

Товбин, М. В. Стабильность пересыщенных растворов солей / М. В. Товбин, С. И. Краснова // Журн. физ. химии. — 1951. — Т. 25. — № 2. — С.161—169.

Хамский, Е. В. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Е. В. Хамский. — М. : Химия, 1979. — 343 с.

Tolman, R. C. The effect of droplet size on surface tension / R. C. Tolman // J. Chem. Phys. — 1949. — Vol. 17. — № 3. — P. 333—337.

Plesner, I. W. // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 40. — P. 1510—1517.

Щербаков, Л. М. О поверхностном натяжении капель малого размера / Л. М. Щербаков // Коллоид. журн. — 1952. — Т. 14. — № 5. — С. 379—382.

Щербаков Л. М., Рязанцев П. П., Филипова Н. П. // Коллоид. журн. — 1961. — Т. 23. — № 3. — С. 338—344.

Bellemans, A. // Physica. — 1963. — Vol. 29. — № 5. — P. 548—554.

Майер, Дж. Статистическая механика / Дж. Майер, М. Гепперт-Майер. — М. : Мир, 1980. — 544 с.

Cahn, J. W. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy II / J. W. Cahn, J. E. Hilliard // J. Chem. Phys. — 1958. — Vol. 28. — № 2. — P. 258—267.

Hart, E. W. Thermodynamics of inhomogeneous systems / E. W. Hart // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 113. — № 2. — P. 412—416.

Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung / M. Volmer. — Dresden ; Leipzig : T. Steinkopff, 1939. — 220 s.

Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. — М. : Изд-во АН СССР, 1946. — 346 с.

Амелин, А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара / А. Г. Амелин. — М. : Химия, 1972. — 304 с.

Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. — М. : Мир, 1979. — 568 с.

Бокий, Г. В. Кристаллохимия / Г. В. Бокий. — Л. : Наука, 1971. — 400 с.

Christiansen, J. On the Mechanism of Precipitation of Sparingly Soluble Salts. Preliminary note / J. Christiansen // Acta Chemica Scand. — 1951. — Vol. 5. — № 4. — P. 676—677.

La Mer, V. K. Nucleation in phase transitions / V. K. La Mer // Ind. Eng. Chem. — 1952. — Vol. 44. — № 6. — P. 1270—1277.

Sutugin, A. G. Formation of condensation aerosols at high vapor supersaturation / A. G. Sutugin, N. A. Fuchs // J. Coll. Interface Sci. — 1968. — Vol. 27. — P. 216—223.

Сутугин, А. Г. Спонтанная конденсация пара и образование конденсационных аэрозолей / А. Г. Сутугин // Успехи химии. — 1969. — Т. 38. — № 1. — С. 166—191.

Taylor H. S., Eyring H., Sherman A. // J. Chem. Phys. — 1933. — Vol. 1. — № 1. — P. 68—76.

Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн ; пер. с англ. под ред. И. Г. Арамановича. — М. : Наука, 1977. — 831 с.

Гантмахер, Ф. Р. Теория матриц / Ф. Р. Гантмахер. — М. : Наука, 1966. — 576 с.

Хьюитт, Дж. Кольцевые двухфазные течения / Дж. Хьюитт, Н. Холл-Тейлор. — М. : Энергия, 1974. — 407 с.

Семенов, П. А. Определение толщины слоя жидкости в аппаратах пленочного типа / П. А. Семенов, М. С. Рейбах, А. С. Горшков // Хим. пром-сть. — 1966. — № 3. — С. 213—219.

Gill, L. E. Sampling Probe Studies of the Gas Core in Annular Two-Phase Flow II — Studies of the Effect of Flow Rates on Phase and Velocity Distribution / L. E. Gill, G. F. Hewitt, P. M. C. Lacey // Chem. Eng. Sci. — 1964. — Vol. 19. — P. 665—676.

Shearer C. J., Nedderman R. N. // Chem. Eng. Sci. — 1965. — Vol. 20. — № 7. — P. 671—683.

Nusselt, W. Die oberflächen-kondensation des wasserdampfes / W. Nusselt // Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure. — 1916. — Vol. 60. — № 27. — P. 541—569.

Николаев Н. А., Сергеев А. Д., Холпанов Л. П. и др. // Теорет. основы хим. технологии. — 1975. — Т. 9. — № 3. — С. 406—411.

Миккал, В. Я. Процесс дистилляции с паром / В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде // Тр. Таллин. политехн. ин-та. — 1964. — № 210. — С. 239—252.

Нигматулин, Р. И. Горение смесей газа с частицами / Р. И. Нигматулин, П. Б. Вайнштейн // ПМТФ. — 1971. — № 4. — С. 141—153.

Tomida, T. Correlation of data on the apparent friction coefficients in upward two-phase flow of air-liquid mixtures / T. Tomida, T. Yamamoto, T. Takebayashi, T. Okazaki // J. Chem. Eng. Jap. — 1975. — Vol. 8. — № 2. — P. 113—118.

К определению средней толщины пленки в дисперсно-кольцевых режимах течения / В. В. Кафаров [и др.] // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 20. — № 1. — С. 145—148.

Чернов, А. А. Слоисто-спиральный рост кристаллов / А. А. Чернов // Успехи физ. наук. — 1961. — Т. 73. — № 2. — С. 277—331.

Козлова, О. Г. Рост и морфология кристаллов / О. Г. Козлова. — М. : Изд-во МГУ, 1972. — 303 с.

Кафаров, В. В. Системный анализ химической технологии. Энтропийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии / В. В. Кафаров, И. Н. Дорохов, Э. М. Кольцова. — М. : Наука, 1988. — 367 с.

Пригожин, И. Р. Химическая термодинамика / И. Р. Пригожин, Р. Дефэй. — Новосибирск : Наука, 1966. — 509 с.

Jouguet, E. Notes de Mécanique Chimique / E. Jouguet // J. Ecole Polytech. (Paris). — 1921. — 2-e Série — 21-e ohier.

Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Р. Пригожин. — М. : Мир, 1973. — 280 с.

Эпштейн, И. Галогеносодержащие колебательные системы в проточном реакторе / И. Эпштейн, М. Орбан // Колебания и бегущие волны в химических системах : сб. науч. тр. — М. : Мир, 1988. — 720 с.

Bray, W. C. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis / W. C. Bray // J. Am. Chem. Soc. — 1921. — Vol. 44. — P. 1262—1267.

Bray, W. C. Reactions involving H_2O_2 and IO_3^- Ion introduction / W. C. Bray, N. A. Liebafsky // J. Am. Chem. Soc. — 1931. — Vol. 53. — № 38.

Briggs, T. S. An oscillating iodine clock / T. S. Briggs, W. C. Rouscher // J. Chem. Educ. — 1973. — Vol. 50. — № 7. — P. 496.

Cooke D. O. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1976. — № 1. — P. 27—28.

Cooke D. O. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1976. — Vol. 4. — P. 329.

Boissonade, J. Spectes théoriques de la double oscillation dans les systèmes dissipatifs chimiques / J. Boissonade // J. Chimie de Physique. — 1976. — Vol. 73. — P. 540—544.

Field, R. J. Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System / R. J. Field, E. Koros, R. M. Noyes // J. Am. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 8649.

Field, R. J. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction / R. J. Field, R. M. Noyes // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 60. — P. 1877—1884.

Alamgir, M. New Chlorite Oscillators: Chlorite-Bromide and ChloriteThiocyanate in a CSTR / M. Alamgir, I. R. Epstein // J. Phys. Chem. — 1985. — Vol. 89. — № 17. — P. 3611—3614.

Epstein I. R., Lengyal I., Rabai Gy. // J. Am. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — № 11. — P. 4606—4607.

Orban M., De Kopper K., Epstein I. R. // J. Phys. Chem. — 1982. — Vol. 86. — № 16. — P. 431.

Beck M. T., Rabai Gy. // J. Phys. Chem. — 1985. — Vol. 89. — № 18. — P. 3907—3910.

Maselko J., Epstein I. R. // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 80. — № 7. — P. 3175—3179.

Бессарабов, А. М. Моделирование и оптимизация производства синтетического диоксида кремния особой чистоты : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / А. М. Бессарабов ; МХТИ им. Д. И. Менделеева. — М., 1980. — 170 с.

Bessarabov A. M., Shalumov B. Z. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1987. — Vol. 34. — № 1. — P. 29—34.

Дэвидсон, И. Псевдооживление твердых частиц / И. Дэвидсон, Д. Харрисон. — М. : Химия, 1965. — 184 с.

Squires A. M. // Chem. Eng. Prog. — 1962. — Vol. 58. — № 4. — P. 66—73.

Zenz F. A. // Ind. Eng. Chem. Fundament. — 1964. — Vol. 3. — № 1. — P. 63—75.

Гельперин, Н. И. Основы техники псевдооживления / Н. И. Гельперин, В. Г. Айнштейн, В. Г. Кваша. — М. : Химия, 1967. — 664 с.

Ostwald W. // Kolloid. Z. — 1925. — Vol. 36. — P. 330.

Буянов Р. А., Криворучко О. П. // Кинетика и катализ. — 1976. — Т. 17. — № 3. — С. 765—775.

Garside J. // Chem. Eng. Soc. — 1985. — Vol. 40. — № 1. — P. 3—26.

Hulthert H. M. // AIChE Symp. Ser. — 1984. — Vol. 80. — № 235. — P. 77—89.

Shock R. // Process Eng. (G. Brit.). — 1984. — Vol. 65. — № 9. — P. 43—49.

Астахов, В. Процессы и механизмы кристаллогенезиса / В. Астахов. — М. : Наука, 1984. — 168 с.

Мелихов И. В., Михеева И. Е., Рудин В. Н. // Теорет. основы хим. технол. — 1985. — Т. 19. — № 6. — С. 742—748.

Gosele W., Edel-Hess W. u. a. // Chem. Ing. Tech. — 1990. — № 7(62). — S. 544—552.

Трейвус, Е. Б. Кинетика расчета и растворения кристаллов / Е. Б. Трейвус. — Л. : Наука, 1979. — 248 с.

Бран О. Избранные труды / О. Бран. — Л. : Наука, 1974. — С. 139—270.

Кристаллогенезис и процессы минералообразования. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1976. — С. 23—29.

Елисеев, Э. Н. Структура развития сложных систем / Э. Н. Елисеев. — Л. : Наука, 1983. — 264 с.

Чернов А. А., Рашкович Л. Н., Смольский И. А. и др. // Рост кристаллов. — 1986. — Т. 15. — С. 43—88.

Ракин, В. И. Голография кристаллообразующих сред / В. И. Ракин. — Л. : Наука, 1990. — 92 с.

Мелихов И. В., Берлиннер Л. Б. // Докл. АН СССР. — 1979. — Т. 245. — № 5. — С. 1159—1162.

Мелихов И. В., Белоусова М. Я. и др. // Кристаллография. — 1978. — Т. 19. — № 6. — С. 1263—1267.

Трейвус Е. Б., Новикова Л. Т. // Кристаллография. — 1978. — Т. 23. — № 4. — С. 876—878.

Бувевич Ю. А., Наталуха Л. Т. // Инж.-физ. журн. — 1986. — № 4. — С. 640—648.

Poilor V., Rylov V. // Industrial Crystallization — 87, Praha: Asad, 1989. — P. 529—532.

Givargizov E. I. // Kristall und Technik. — 1975. — Bd. 10. — № 5. — S. 473—484.

Сандер, Л. М. Фрактальный рост / Л. М. Сандер // В мире науки. — 1987. — № 3. — С. 62—69.

Нельсон, Д. Р. Квазикристаллы / Д. Р. Нельсон // В мире науки. — 1986. — № 10. — С. 18.

Шевчук И. А., Бородай Ю. К. // ДАН УССР. Серия Б: Биология, геофизика, химия. — 1978. № 6. — С. 543—544.

Широков, Ю. Г. Примеры периодических реакций и их кинетика при образовании гидроксидов металлов / Ю. Г. Широков. — Иваново, 1987. — Деп. в ОНИИТЭХИМ.

Кольцова Э. М. // Теорет. основы хим. технол. — Т. 28. — № 5. — С. 471—482.

Белоусов Б. П. // Сб. рефератов по радиационной медицине за 1958 г. — М. : Медгиз, 1959. — С. 145—148.

Zhabotinsky A., Rovinsky A. // React. Kinetics and Cat. Lett. — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 161—162.

Шноль, С. Э. Физико-химические факторы биологической эволюции / С. Э. Шноль. — М. : Наука, 1979. — 262 с.

Rovinsky A. // React. Kinetics and Cat. Lett. — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 162—181.

Tikhonova L. // React. Kinetics and Cat. Lett. — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 367—373.

Kovalenko A. S., Tikhonova L. P. and Moshkovich F. // React. Kinetics and Cat. Lett. — 1990. — Vol. 42. — № 2. — P. 383—388.

Хакен, Г. Синергетика / Г. Хакен. — М. : Мир, 1980. — 404 с.

Хакен, Г. Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен. — М. : Мир, 1985. — 419 с.

Вольтер, Б. В. Устойчивость режимов работ химических реакторов / Б. В. Вольтер, И. Е. Сальников. — М. : Химия, 1981. — 196 с.

Эрроусмит, Д. Обыкновенные дифференциальные уравнения. Качественная теория с приложениями / Д. Эрроусмит, К. Плейс. — М. : Мир, 1986. — 243 с.

Гласс, Л. От часов к хаосу. Ритмы жизни / Л. Гласс, М. Мэки. — М. : Мир, 1991. — 248 с.

Методы анализа нелинейных динамических моделей / М. Холоднюк, А. Клич, М. Кубичек, М. Марек. — М. : Мир, 1991. — 365 с.

Курдюмов, С. П. Структуры в нелинейных средах / С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий, А. А. Самарский // Компьютеры и нелинейные явления / под ред. А. А. Самарского. — М. : Наука, 1988. — С. 5—44.

Ахромеева, Т. С. Парадоксы мира нестационарных структур / Т. С. Ахромеева, С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий // Компьютеры и нелинейные явления / под ред. А. А. Самарского. — М. : Наука, 1988. — С. 44—123.

Николис, Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Мир, 1990. — 342 с.

Николис, Дж. Динамика иерархических систем. Эволюционное представление / Дж. Николис. — М. : Мир, 1989. — 486 с.

Лоскутов, А. Ю. Введение в синергетику / А. Ю. Лоскутов, А. С. Михайлов. — М. : Наука, 1990. — 270 с.

Фейгенбаум, М. Универсальность в поведении нелинейных систем / М. Фейгенбаум // Успехи физ. наук. — 1983. — Т. 141. — Вып. 2. — С. 341—374.

Томпсон, Дж. М. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике / Дж. М. Томпсон. — М. : Мир, 1985. — 254 с.

Фейгин, М. И. Особенности поведения динамических систем в окрестности опасных бифуркационных границ / М. И. Фейгин // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 7. — С. 122—127.

Фейгин, М. И. О существовании области пониженной управляемости для судов, неустойчивых на прямом курсе / М. И. Фейгин, М. М. Чиркова // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. — 1985. — № 2. — С. 73—78.

Фейгин, М. И. Вынужденные колебания систем с разрывными нелинейностями / М. И. Фейгин. — М. : Наука, 1994. — 288 с.

Шемякин, Ф. М. Ритмические отложения осадка в газовой фазе / Ф. М. Шемякин // Коллоид. журн. — 1948. — Т. 10. — С. 394.

Зельдович, Я. Б. О пространственном распределении осадков при кристаллизации взаимно диффундирующих веществ / Я. Б. Зельдович, П. В. Афанасьев, О. М. Тодес // Журн. физ. химии. — 1949. — Т. 23. — № 2. — С. 156.

Брун, Е. Б. К теории периодического образования осадков при встречной диффузии реагирующих веществ. I. Случай необратимой реакции / Е. Б. Брун, Г. П. Гладышев // Журн. физ. химии. — 1983. — Т. 57. — № 6. — С. 1337—1442.

Брун, Е. Б. К теории периодического образования осадков при встречной диффузии реагирующих веществ. II. Анализ различных способов получения пространственных структур / Е. Б. Брун, Г. П. Гладышев, Г. И. Литвиненко // Журн. физ. химии. — 1983. — Т. 57. — № 7. — С. 1713—1718.

Широков, Ю. Г. Примеры периодических реакций и их кинетика при образовании гидроксидов металлов / Ю. Г. Широков. — Иваново, 1987. — 21 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 01.09.87, хд 87.

Анищенко, В. С. Детерминированный хаос / В. С. Анищенко // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 6. — С. 70—76.

Шустер, Г. Детерминированный хаос / Г. Шустер. — М. : Мир, 1988. — 236 с.

Grossmann, S. Invariant Distributions and Stationary Correlation Functions of One-Dimensional Discrete Processes / S. Grossmann, S. Thomae // Z. Naturforsch. — 1977. — Vol. 32A. — P. 1953.

Feigenbaum, M. J. Quantitative Universality for a Class of Nonlinear Transformations / M. J. Feigenbaum // J. Stat. Phys. — 1978. — Vol. 19. — № 1. — P. 25—52.

Coullet, P. Iterations d'Endomorphismes et Groupe de Renormalisation / P. Coullet, J. Tresser // C. R. Acad. Sci. Paris. — 1978. — Ser. A287. — P. 577—588.

Manneville, P. Intermittency and the Lorenz Model / P. Manneville, Y. Pomeau // Phys. Lett. — 1979. — Vol. 75A. — № 1—2.

Ruelle, D. On the Nature of Turbulence / D. Ruelle, F. Takens // Commun. Math. Phys. — 1971. — Vol. 20. — P. 167—192.

Newhouse, S. Occurrence of Strange Axiom — A Attractors near Quasiperiodic Flow on T^m , $m \geq 3$ / S. Newhouse, D. Ruelle, F. Takens // Commun. Math. Phys. — 1978. — Vol. 64. — № 1. — P. 35—40.

Ландау, Л. Д. К проблеме турбулентности / Л. Д. Ландау // ДАН СССР. — 1944. — Т. 44. — С. 339—342.

Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : в 10 т. Т. 6. Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 3-е изд. — М. : Наука, 1986. — 736 с.

Newitt, D. The Oxidation of Propane / D. Newitt, L. Tchorne // J. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 57. — P. 1657.

Emeleus, H. J. The Spectra of the phosphorescent Flames of CS_2 and Ether / H. J. Emeleus // J. Chem. Soc. — 1926. — Vol. 48. — P. 2948.

Kondratiev, V. Spectrum of the cold Flame of Ether / V. Kondratiev // Acta Physicochim. — 1936. — Vol. 4. — P. 556.

Гриффитс, Дж. Термокинетические колебания при гомогенном газофазном окислении / Дж. Гриффитс // Колебания и бегущие волны в химических системах : сб. науч. тр. — М. : Мир, 1988. — 720 с.

Bailey, J. Cyclic Operation of Reaction Systems: Effects of Heat and Mass Transfer Resistance / J. Bailey, F. Norn, R. Lin // AIChE J. — 1971. — Vol. 17. — P. 818.

Halstead, M. A mathematical model of the cool-flame oxidation of acetaldehyde / M. Halstead, A. Prothero, C. Quinn // Proc. Roy. Soc. — 1971. — Ser. A. — Vol. 322. — P. 377—403.

Halstead, M. Modelling the ignition and cool-flame limits of acetaldehyde oxidation / M. Halstead, A. Prothero, C. Quinn // Combust Flame. — 1973. — Vol. 20. — № 2. — P. 211—221.

Ross, J. Some new topics in Chemicals / J. Ross // J. Chem. Phys. — 1985. — Vol. 82. — № 4. — P. 1924—1936.

Pugh, S. A. Effects of two periodic perturbations on the oscillatory combustion of acetaldehyde / S. A. Pugh, B. De Kock, J. Ross // J. Chem. Phys. — 1986. — Vol. 85. — № 2. — P. 879—887.

Pugh, S. A. Measurements of [OH], [CH₃CHO] oscillations and phase relations in the combustion of CH₃CHO / S. A. Pugh, H. Kim, J. Ross // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 86. — № 2. — P. 776—784.

Harding, R. H. Complex oscillations in the combustion of acetaldehyde / R. H. Harding, H. Sevciova, J. Ross // J. Chem. Phys. — 1988. — Vol. 89. — № 8. — P. 4737—4742.

Roelofs, M. G. Heat production in steady states and oscillations / M. G. Roelofs // J. Chem. Phys. — 1988. — № 9. — P. 5516—5524.

Noyes, R. M. Mathematical Model of the Bray-Liebhafsky Oscillations / R. M. Noyes, L. V. Kalachev, R. J. Field // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 99. — № 11. — P. 3514—3521.

Гервард, Ю. Г. Периодические реакции и механизм окисления углеводородов / Ю. Г. Гервард, Д. А. Франк-Каменецкий // Изв. АН СССР. — 1942. — С. 210.

Dutton, J. A Study of Oscillatory Processes in a Continuous System / J. Dutton // Ph. D. Thesis. London, 1968.

Gray, B. On the Unification of the Thermal and Chain Theories of Explosion Limits / B. Gray, C. Jang // J. Phys. Chem. — 1965. — Vol. 69. — № 8. — P. 2747—2750.

Albahadily, F. N. An experimental investigation of periodic and chaotic electrochemical oscillations in the anodic dissolution of copper in phosphoric acid / F. N. Albahadily, M. Schell // J. Chem. Phys. — 1988. — Vol. 88. — № 7. — P. 4312—4319.

Bassett, M. R. Experimental evidence of period doubling of tori during an electrochemical reaction / M. R. Bassett, J. L. Hudson // *Physica D.* — 1989. — Vol. 35. — P. 289—298.

Loto, C. A. Electrochemical noise generation during SCC of high strength aluminium alloy / C. A. Loto, R. A. Gottis // *Corrosion.* — 1989. — Vol. 45. — № 2. — P. 136—141.

Gottis, R. A. Electrochemical noise generation during stress corrosion cracking of high strength carbon steel / R. A. Gottis, C. A. Loto // *Corrosion.* — 1990. — Vol. 46. — № 1. — P. 12—18.

Green, M. E. A Study of the noise generated during ion transport across membranes / M. E. Green, M. Yafuso // *J. Chem. Phys.* — 1968. — Vol. 72. — № 12. — P. 4072—4078.

Fang, Y. Noise spectra of transport at an anion membrane-solution interface / Y. Fang, Q. Li, M. E. Green // *J. Colloid Interface Sci.* — 1982. — Vol. 86. — № 1. — P. 185—190.

Li, Q. Turbulent light scattering fluctuation spectra near cation electro dialysis membrane / Q. Li, Y. Fang, M. E. Green // *J. Colloid Interface Sci.* — 1983. — Vol. 91. — № 2. — P. 412—417.

Maletski, F. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different condition of free convection / F. Maletski, H. W. Rosler, E. Staude // *J. Membr. Sci.* — 1992. — Vol. 71. — P. 105—115.

Колюбин, А. В. Использование фликкер-шумовой спектроскопии для изучения механизма запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / А. В. Колюбин, А. В. Максимычев, С. Ф. Тимашев // *Электрохимия.* — 1996. — Т. 32. — № 2. — С. 227—234.

Будников, Е. Ю. Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной / Е. Ю. Будников [и др.] // *Журн. физ. хим.* — 1999. — Т. 73. — № 2. — С. 198—213.

Будников, Е. Ю. Анализ флуктуационных явлений в области запредельных токов в электро мембранной системе : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.17.18 / Будников Егор Юрьевич. — М., 2000. — 115 с.

Myerson, A. S. Crystallization in the 1990s. An overview / A. S. Myerson // *Crystallization as a separation process. ACS Symposium series.* — 1990. — № 438. — P. 1—14.

Mullin, J. W. Evidence of molecular cluster formation in supersaturation solutions of citric acid / J. W. Mullin, C. L. Leci // *The Philosophical Magazine.* — 1969. — Vol. 19. — № 157—163. — P. 1075—1077.

Allen, A. T. Athermal concentration gradients in supersaturated solutions of sucrose / A. T. Allen [et al.] // *Nature Physical Science.* — 1972. — Vol. 235. — № 53—61. — P. 36—37.

Larson, M. A. Solute clustering in supersaturated solutions / M. A. Larson, J. Garside // Chemical Engineering Science. — 1986. — Vol. 41. — № 5. — P. 1285—1289.

Lo, P. Y. PhD Dissertation / P. Y. Lo. — New York : Polytechnic University, 1989.

Khamskii, E. V. Crystallization from solutions / E. V. Khamskii. — New York : Consultants Bureau, 1969.

Hussman, G. A. Characterization of solution structure near the surface of a growing crystal by Raman spectroscopy / G. A. Hussman, M. A. Larson, K. A. Berglund // Industrial Crystallization. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — P. 21—26.

McMahon, P. M. Raman spectroscopic studies of the structure of supersaturated KNO_3 solutions / P. M. McMahon, K. A. Berglund, M. A. Larson // Industrial Crystallization. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — P. 229.

Rustli, I. T. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system – solute clustering in supersaturated solutions / I. T. Rustli, G. L. Schradler, M. A. Larson // Journal of Crystal Growth. — 1989. — Vol. 97. — P. 345—351.

Fung K. H., Tang I. N. // Chemical Physics Letters. — 1988. — Vol. 147. — P. 509.

Cerreta M. K., Berglund K. A. // Industrial Crystallization. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — P. 233.

Fourier Transform Infrared Spectrometer for a Single Aerosol Particle / G. S. Grader [et al.] // Rev. Sci. Instrum. — 1987. — Vol. 58. — № 4. — P. 584—587.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy of a Single Aerosol Particle / G. S. Grader [et al.] // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 86. — № 11. — P. 5897—5903.

Sorell, L. Diffusivity of urea in concentrated saturated and supersaturated solutions / L. Sorell, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1982. — Vol. 28. — P. 772.

Chang Y. C., Myerson A. S. // AIChE Journal. — 1984. — Vol. 30. — P. 820.

Chang, Y. C. The diffusivity of potassium chloride and sodium chloride near the surface / Y. C. Chang, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1985. — Vol. 31. — P. 980.

Chang, Y. C. Diffusional separation in ternary systems / Y. C. Chang, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1986. — Vol. 32. — P. 1747—1749.

Chang, Y. C. Cluster diffusion in metastable solutions / Y. C. Chang, A. S. Myerson // AIChE Journal. — 1987. — Vol. 33. — № 4. — P. 697—699.

Myerson, A. S. Diffusion and cluster formation in supersaturated solutions / A. S. Myerson, P. Y. Lo // Journal of Crystal Growth. — 1990. — Vol. 99. — P. 1048—1052.

Myerson A. S., Lo P. Y. // J. Crystal Growth. — 1990. — Vol. 110. — P. 20.
Kim, S. Diffusion and cluster formation in aqueous solutions of potassium aluminium sulfate / S. Kim, A. S. Myerson, M. Kohl // Journal of Crystal Growth. — 1997. — Vol. 181. — № 1/2. — P. 61—69.

Larson, M. A. Solute clustering and interfacial tension / M. A. Larson, J. Garside // Journal of Crystal Growth. — 1986. — Vol. 76. — P. 88—92.

Буянов, Р. А. Изучение механизма зарождения и роста кристалла гидроокиси и окиси железа в маточных растворах / Р. А. Буянов, О. П. Криворучко, И. А. Рыжак // Кинетика и катализ. — 1972. — Т. XIII. — Вып. 2. — С. 470—478.

Khight, A. E. W. Cluster: A fifth state of matter? / A. E. W. Khight // Chemistry in Australia. — 1991. — Vol. 58. — № 8. — P. 328.

The effect of solvent-solute and interactions on the rate of a Michael addition in supercritical fluoform and ethane / T. Rhodes [et al.] // Journal of Physical Chemistry. — 1995. — Vol. 99. — № 24. — P. 9903—9908.

Свидерский, В. А. Перколяционно-кластерный механизм образования алкоксидных гелей / В. А. Свидерский, В. С. Клименко, С. В. Клименко // Коллоид. журн. — 1995. — Т. 57. — № 1. — С. 126—128.

Михеева, И. Е. Иерархическая структура полугидрата сульфата кальция в условиях, моделирующих получение фосфорной кислоты полугидратным способом : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Михеева Ирина Евгеньевна. — М., 1987. — 156 с.

Петров, Ю. М. Кластеры и малые частицы / Ю. М. Петров. — М. : Наука, 1986.

Новиков, Д. В. Кластерная структура поверхности триацетилцеллюлозных пленок с малыми добавками поливинилбутирала / Д. В. Новиков, А. В. Варламов // Коллоид. журн. — 1997. — Т. 59. — № 3. — С. 355—360.

Markworth, A. J. Deterministic chaos theory and its application to materials science / A. J. Markworth, J. Stringer, R. W. Rollins // Mrs. Bulletin. — July 1995. — P. 20—28.

Kirkaldy, J. S. Deterministic chaos and eutectoid phase transformations / J. S. Kirkaldy // Scripta metallurgica et materialia. — 1990. — Vol. 24. — P. 179—184.

Берже, П. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности / П. Берже, И. Помо, К. Видаль. — М. : Мир, 1991. — 368 с.

Явление, механизм и энергетические уровни образования дисперсных систем / А. В. Нехорошев [и др.] // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 258. — № 1. — С. 149—153.

Свойство коллоидных систем генерировать низкочастотный переменный ток / Н. М. Жаворонков [и др.] // Докл. АН СССР. — 1983. — Т. 270. — № 1. — С. 124—126.

Фейгенбаум, М. Универсальность в поведении нелинейных систем / М. Фейгенбаум // Успехи физ. наук. — 1983. — Т. 141. — Вып. 2. — С. 341—374.

Rossler, O. E. An Equation continuous chaos / O. E. Rossler // Phys. Lett. — 1976. — Vol. 57A. — № 5. — P. 397—398.

Гарел, Д. Колебательные химические реакции / Д. Гарел, О. Гарел. — М. : Мир, 1986. — 148 с.

Gurel, O. Decomposed partial peeling and limit bundles / O. Gurel // Phys. Lett. — 1977. — Vol. 61A. — № 4. — P. 219—223.

Кольцова, Э. М. Математическое моделирование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты / Э. М. Кольцова, Б. А. Максименко, А. В. Гриневиц // Теоретические основы хим. технол. — 1991. — Т. 25. — № 5. — С. 686—695.

Кольцова, Э. М. К вопросу о механизме синтеза фосфита натрия из фосфорного шлама / Э. М. Кольцова, Г. Г. Ларин, А. Ю. Стругацкая // Журн. прикл. химии. — 1994. — Т. 67. — № 7. — С. 1065—1070.

Системы элементарный фосфор — сильные основания в синтезе фосфорорганических соединений / Б. А. Трофимов [и др.] // Усп. хим. — 1991. — Т. 60. — № 12. — С. 2619—2632.

Электрохимически индуцированные процессы образования производных кислот фосфора. 1. Синтез триалкилфосфатов из белого фосфора / А. С. Ромахин [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1992. — № 6. — С. 1322—1328.

Епифанова, В. С. Об окислении гипофосфита натрия в водных растворах / В. С. Епифанова, Ю. В. Прусов, В. Н. Флеров // Электрохимия. — 1977. — Т. 13. — Вып. 12. — С. 1866—1868.

Романова, Н. В. Фосфорноватистая кислота и ее соли / Н. В. Романова, Н. В. Демиденко // Усп. хим. — 1975. — Т. 44. — № 12. — С. 2150.

Лоскутов, А. Ю. Введение в синергетику / А. Ю. Лоскутов, А. С. Михайлов. — М. : Наука, 1990. — 269 с.

Turner, J. S. Alternating periodic and chaotic regimes is a chemical reaction — experiment and theory / J. S. Turner [et al.] // Phys. Lett. — 1981. — Vol. 85A. — № 1. — P. 9—12.

Видаль, К. Синергетика / К. Видаль. — М. : Мир, 1984. — С. 109—125.

Kantz, H. Nonlinear Time Series Analysis / H. Kantz, T. Schreiber. — Cambridge : Cambridge University Press, 1997. — 304 p.

Hegger, R. Practical implementation of nonlinear time series methods: the TISEAN package / R. Hegger, H. Kantz, T. Schreiber // Chaos. — 1999. — Vol. 9. — № 2. — P. 413—435.

The Analysis of Observed Chaotic Data in Physical Systems / H. Abarbanel [et al.] // Rev. of Modern Phys. — 1993. — Vol. 65. — № 4. — P. 1331—1392.

Тимашев, С. Ф. «Новый диалог» с Природой: о законе эволюции природных систем, «стреле времени» и копенгагенской интерпретации квантовой механики / С. Ф. Тимашев // Журн. физ. хим. — 2000. — Т. 74. — № 1. — С. 16—30.

Тимашев, С. Ф. Фликкер-шум как индикатор «стрелы времени». Методология анализа временных рядов на основе теории детерминированного хаоса / С. Ф. Тимашев // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 1997. — Т. 41. — № 3. — С. 17—29.

Timashev S. F. Complexity and Evolutionary Law for Natural Systems: A «New Dialogue» with Nature — In Looking for a Language as a Means of Intercourse with Nature / S. F. Timashev // Annals of the New York Academy of Sciences. — 1999. — Vol. 879. — June 30. — P. 129—142.

Timashev, S. F. Evolution of dynamical dissipative systems as a temporal «colour» fractal / S. F. Timashev [et al.] // Mathematical Models of Non-Linear Excitations, Transfer, Dynamics and Control in Condensed Systems and Other Media. — New York : Plenum Publishing Corporation, 1999. — P. 17—50.

Методология анализа временных рядов на основе теории детерминированного хаоса / С. Ф. Тимашев [и др.] // Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. — М. : Научный мир, 1998. — Гл. 38. — С. 386—397.

Анализ флуктуационных явлений в процессе электрохимического выделения водорода на платине / Е. Ю. Будников [и др.] // Журн. физ. хим. — 1999. — Т. 73. — № 3. — С. 530—537.

Лоскутов, А. Ю. Подавление хаоса в динамических системах : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.02 / А. Ю. Лоскутов. — М. : МГУ, 1997. — 24 с.

Лоскутов, А. Ю. Об одном свойстве семейства квадратных отображений со стохастической динамикой при параметрическом воздействии / А. Ю. Лоскутов, А. И. Шишмарев // Успехи мат. наук. — 1993. — Т. 48. — № 1. — С. 169—170.

Квазирезонансные свойства периодически возмущенных однопараметрических логистически-подобных отображений / Е. В. Евдокимов [и др.] // Журн. физ. химии. — 1997. — Т. 71. — № 11. — С. 2003—2008.

Лоскутов, А. Ю. О возможности предсказания поведения биосистем, находящихся в хаотическом режиме движения / А. Ю. Лоскутов // Биофизика. — 1992. — Т. 37. — № 1. — С. 133—141.

Alekseev, V. V. Ecosystems stochasticity mode / V. V. Alekseev, A. N. Kornilovsky // Ecol. Modelling. — 1985. — Vol. 28. — P. 217—229.

Лоскутов, А. Ю. Параметрическая дестокхастизация систем со странным аттрактором спирального типа и механизмы перехода

к динамической стохастичности / А. Ю. Лоскутов. — М., 1987. — 42 с. — Деп. в ВИНТИ 7.07.87, № 4802, В 87.

Rossler, O. E. An equation for continuous chaos / O. E. Rossler // Phys. Lett. A. — 1976. — Vol. 57. — № 5. — P. 397—398.

Rossler, O. E. Chaos and strange attractors in chemical kinetics / O. E. Rossler // Springer Series in Synergetics. — 1979. — Vol. 3. — P. 107—113.

Комарова, Н. Л. Стабилизация хаотического поведения математической модели колебательной химической реакции / Н. Л. Комарова, А. Ю. Лоскутов // Математическое моделирование. — 1995. — Т. 7. — № 10. — С. 133—134.

Aganina, A. V. The cluster model for crystallizing hardly soluble substances predicting regularity and chaos under crystallisation / A. V. Aganina, E. M. Koltsova, V. A. Vasilenko // Proceedings of 14th International Symposium on Industrial Crystallization. 12—16 September 1999. Robinson College. Cambridge University. UK.

Borman, S. First Control of Chaos in a Chemical Reaction / S. Borman // C&EN. — 1993. — Feb. 15. — P. 18—29.

Fowler, T. B. Application of Stochastic Control Techniques to Chaotic Nonlinear Systems / T. B. Fowler // IEEE Trans. Auto. Contr. — 1989. — Vol. 34. — P. 201—205.

Dong, X. Controlling Discrete Time Chaotic Systems / X. Dong, G. Chen // American Control Conference. — 1992. — P. 2234—2235.

Guermez, J. Control of Chaos in Unidimensional Maps / J. Guermez, M. A. Matias // Phys. Lett. A. — 1993. — Vol. 181. — P. 29—32.

Hartley, T. T. A classical Approach to Controlling Lorenz Equation / T. T. Hartley, F. Massayebi // Int. Journal of Bifurcations and Chaos. — 1992. — Vol. 2 — № 4. — P. 881—887.

Hogg, T. Controlling Chaos in Distributed Systems / T. Hogg, B. A. Huberman // IEEE Trans. on Sys. Man. Cyber. — 1991. — Vol. 21. — № 6. — P. 1325—1332.

Henrich, E. D. Control of Pitchfork and Hopf Bifurcations / E. D. Henrich, P. Menkewitz // American Control Conference. — 1992. — P. 2217—2221.

Jackson, E. A. Periodic Entrainment of Chaotic Logistic Map Dynamics / E. A. Jackson, A. Hubler // Physica D. — 1990. — Vol. 44. — P. 407—420.

Pyragas, K. Continuous Control of Chaos by Self-Controlling Feedback / K. Pyragas // Phys. Lett. A. — 1992. — Vol. 170. — P. 421—428.

Pyragas, K. Experimental Control of Chaos by Self-Controlling Feedback / K. Pyragas // Phys. Lett. A. — 1993. — Vol. 180. — P. 99—102.

Rajasekar, S. Controlling of Chaos in Bontroetter van der Pol Oscillator / S. Rajasekar, M. Lakshmanan // Int. J. of Bifurc. and Chaos. — 1992. — Vol. 2. — № 1. — P. 201—204.

Ott, E. Controlling Chaos / E. Ott, C. Grebogi, J. A. Yorke // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 64. — № 11. — P. 1196—1199.

Wang, Y. Controlling Chaos in a Thermal Convection Loop / Y. Wang, J. Singer, H. H. Bau // J. Fluid. Mech. — 1993. — Vol. 237. — P. 479—498.

Peng, B. Controlling Chemical Chaos / B. Peng, V. Petrov, K. Showalter // J. Phys. Chem. — 1991. — Vol. 95. — P. 4957—4959.

Gang, H. Controlling Chaos in System Described by Partial Differential Equations / H. Gang, H. Keifen // Phys. Rev. Lett. — 1993. — Vol. 71. — № 23. — P. 3794—3797.

Ditto, W. L. Experimental Control of Chaos / W. L. Ditto, S. N. Rausco, M. L. Spano // Phys. Rev. Lett. — 1990. — Vol. 65. — № 26. — P. 3211—3214.

Mehte, N. J. Controlling Chaos to Generate Aperiodic Orbits / N. J. Mehte, R. M. Henderson // Phys. Rev. Lett. A. — 1991. — Vol. 44. — № 8. — P. 4861—4865.

Hunt, E. R. Stabilizing High-Period Orbit in a Chaotic System The Diode Resonator / E. R. Hunt // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 67. — № 15. — P. 1953—1955.

Control of Chaos in Nonlinear Chemical Reactor / J. S. Lee [et al.] // 93's KACC IS proc. in Korea. P. 48—52.

Petrov, V. A map-based algorithm for controlling low-dimensional chaos / V. Petrov, B. Peng, K. Showalter // J. Chem. Phys. — 1992. — Vol. 96. — № 10. — P. 7506—7513.

Gray P., Scott S. K. Ber. Bunsenges // J. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 94. — P. 985.

Peng, B. Period doubling and chaos in a treevariable Avtocatalator / B. Peng, S. K. Scott, K. J. Showalter // J. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 94. — № 13. — P. 5243—5247.

Transient Chaos in a Closed Chemical Sistem / S. K. Scott [et al.] // J. Chem. Phys. — 1991. — Vol. 94. — P. 1134—1140.

Grassberg, P. On the Characterization of Strange Attractors / P. Grassberg, I. Procaccia // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Vol. 50. — P. 346—354.

Lorenz, E. N. Deterministic Nonperiodic Flow / E. N. Lorenz // J. Atmos. Sci. — 1963. — Vol. 20. — № 2. — P. 130—141.

Degn H., Harrison D. E. F. // J. Theor. Biol. — 1969. — Vol. 22. — P. 238.

Lengyel, I. Diffusion Induced Instability in Chemically Reacting Systems: Steady State Multiplicity, Oscillation and Chaos / I. Lengyel, I. R. Epstein // Chaos. — 1991. — Vol. 1. — P. 69—76.

Controlling Chaos in the Belousov — Zhabotinsky reaction / V. Petrov [et al.] // Nature. — 1993. — Vol. 361. — P. 240—243.

Simoui, R. H. One-dimensional dynamics in a multicomponent chemical reaction / R. H. Simoui, A. Wolf, H. L. Swinney // Phys. Ref. Lett. — 1982. — Vol. 49. — P. 245—248.

Universality, multiplicity, and the effect of iron impurities in the Belousov-Zhabotinskii reaction / K. G. Coffmann [et al.] // J. Chem. Phys. — 1987. — Vol. 86. — № 1. — P. 119—129.

Noszticzius, Z. Effect of trace impurities on a bifurcation structure in the Belousov-Zhabotinskii reaction: preparation of high-purity malonic acid / Z. Noszticzius, W. D. McCormick, H. L. Swinney // J. Phys. Chem. — 1987. — Vol. 91. — № 19. — P. 5129—5134.

Gyorgyi, L. A three-dimensional model of deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction / L. Gyorgyi., R. J. Field // Nature. — 1992. — Vol. 335. — P. 808—810.

Continuous Control of Chemical Chaos by Time Delayed Feedback / F. W. Schneider [et al.] // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97. — P. 12244—12248.

Винер, Н. Проведение импульсов в сердечной мышце. Математическая формулировка проблемы проведения импульсов в сети связанных возбудимых элементов, в частности, в сердечной мышце / Н. Винер, А. Розенблум // Кибернетический сборник. — М. : Изд-во иностр. лит. — 1961. — Т. 3. — С. 7—56.

Нейман, Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов / Дж. Нейман. — М. : Мир, 1971. — 381 с.

Wolfram, S. Twenty problems in the theory of cellular automata / S. Wolfram // Physica Scripta. — 1985. — Vol. T9. — P. 170—183.

Wolfram, S. Theory and Application of Cellular Automata / S. Wolfram // World scientific. — Singapore, 1986.

Беркович, С. Я. Клеточные автоматы как модель реальности: поиски новых представлений физических и информационных процессов / С. Я. Беркович. — М. : Изд-во МГУ, 1983. — С. 110.

Малинецкий, Г. Г. Клеточные автоматы в математическом моделировании и обработке информации / Г. Г. Малинецкий, М. С. Шакаева // Препринт института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН. — 1994. — № 57. — С. 33.

Лоскутов, А. Ю. Введение в синергетику / А. Ю. Лоскутов, А. С. Михайлов. — М. : Наука, 1990. — 270 с.

Гуревич, А. В. Локализованные волны в неоднородных средах / А. В. Гуревич, Р. Г. Минц // УФН. — 1984. — Т. 142. — С. 61—98.

Маломед, Б. А. Нелинейные волны. Структуры и бифуркации / Б. А. Маломед. — М. : Наука, 1987. — С. 251—261.

Frish, U. Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions / U. Frish, J. P. Crutchfield, B. Hasslacher // Complex systems. — 1987. — Vol. 1. — P. 649—707.

Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems : Proc. of the Winter school, Les Houches, France, Febr. 21—28, 1989 / ed. by P. Manneville. — Berlin : Springer, 1990. — P. 118.

Gunstensen, A. K. A lattice-gas model for three immiscible fluids / A. K. Gunstensen, D. H. Rothman // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 47—52.

Papatracos P. // Numerical J. of ComP. Phis. — 1993. — Vol. 104. — P. 313.

Hulin and others // Phys. Rev. Lett. — 1988. — Vol. 61. — № 3.

Liu, F. Deterministic lattice model for diffusion-controlled crystal growth / *F. Liu, N. Goldenfeld* // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 124—131.

Vicsek, T. Pattern formation in diffusion-limited aggregation / *T. Vicsek* // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — № 24. — P. 2281—2284.

Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems : Proc. of the Winter school, Les Houches, France, Febr. 21—28, 1989 / ed. by *P. Manneville*. — Berlin : Springer, 1990. — P. 257.

Oono, Y. Discrete model of chemical turbulence / *Y. Oono, M. Kohmoto* // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 55. — № 27. — P. 2927—2931.

Малинецкий, Г. Г. О клеточном автомате, моделирующем колебательные химические реакции на поверхности / *Г. Г. Малинецкий, М. С. Шакаева* // ДАН СССР. — 1992. — Т. 325. — № 4. — С. 716—723.

Малинецкий, Г. Г. К исследованию клеточного автомата, моделирующего колебательные химические реакции / *Г. Г. Малинецкий, М. С. Шакаева* // ДАН СССР. — 1991. — Т. 321. — № 4. — С. 711.

Greenberg, J. M. Pattern formation and periodic structures in systems modeled by reaction-diffusion equations / *J. M. Greenberg, B. D. Hassard, S. P. Hastings* // Bull. Amer. Math. Soc. — 1978. — Vol. 84. — P. 1296—1327.

Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems : Proc. of the Winter school, Les Houches, France, Febr. 21—28, 1989 / ed. by *P. Manneville*. — Berlin : Springer, 1990. — P. 130.

Kong X. P. // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 9.

Cliffe K. A. // Physica D. — 1991. — Vol. 47. — P. 275.

Baer // Ann. Rev. Biophys. — 1974. — Vol. 3. — P. 255.

Дискретная модель фазовых переходов в смеси аморфной и кристаллической фаз / *С. В. Демишев [и др.]* // Изв. АН Латвийской ССР. Физ. и техн. науки. — 1990. — № 2. — С. 69—75.

Dynamical system and cellular automata / ed. by *J. Demongeot, E. Goles, M. Tehuente*. — London : Acad. Press., 1985. — 399 p.

Демишев, С. В. Структурная релаксация и кристаллизация объемных образцов аморфного антимонида галлия / *С. В. Демишев, Ю. В. Косичкин, В. И. Ларчев* // Физ. и техн. полупр. — 1988. — Т. 22. — Вып. 9. — С. 1666—1671.

Transition temperature and heat of crystallisation of amorphous hilk gallium antimonida obtained by rapid quenching from melt high pressure / *M. M. Alexandrova [et al.]* // Phys. Status Solidi (a). — 1985. — Vol. 91. — № 1. — P. K5—K8.

Шкловский, В. А. Взрывная кристаллизация аморфных веществ / В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко // УФН. — 1989. — Т. 157. — Вып. 2. — С. 311—338.

Kessler, D. A. Pattern selection in fingered growth phenomena / D. A. Kessler, J. Koplik, H. Levine // Adv. Phys. — 1988. — № 37. — P. 255—339.

Bensimon, D. Viscous flows in two dimensions / D. Bensimon [et al.] // Rev. Mod. Phys. — 1986. — Vol. 58. — № 4. — P. 977—999.

Sawada, Y. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits / Y. Sawada, A. Dougherty, J. P. Gollub // Phys. Rev. Lett. — 1986. — Vol. 56. — P. 1260—1263.

Kinetics of Aggregation and Gelation / ed. by F. Family, D. P. Landau. — Amsterdam : North-Holland, 1984.

Physicochemical Hydrodynamics / ed. M. Velarde. — New York : Plenum Press, 1988. — P. 547.

Vicsek T. // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 53. — P. 2281.

Goldenfeld, N. D. Theory of spherulitic solidification / N. D. Goldenfeld // J. Cryst. Growth. — 1987. — Vol. 84. — P. 601.

May S. E., Mather J. V. // Phys. Rev. A. — 1989. — Vol. 40. — P. 1723.

Chan, S. K. On the stationary growth shapes of NH_4Cl dendrites / S. K. Chan, H. H. Reimer, M. Kahlweit // J. Cryst. Growth. — 1976. — Vol. 32. — P. 303—315.

Справочник азотчика: физико-химические свойства газов и жидкостей. — М. : Химия, 1983.

Ванаг, В. К. Моделирование эффекта перемешивания в автокаталитической реакции при помощи вероятностного клеточного автомата / В. К. Ванаг, А. Ю. Вирченко, К. В. Ванаг // Прикл. нелин. динамика. — 1996. — № 3. — Т. 4. — С. 87—96.

Айт, А. О. Моделирование кинетического неравновесного фазового перехода в условиях турбулентного перемешивания при помощи клеточных автоматов / А. О. Айт, В. К. Ванаг // ЖФХ. — 1996. — Т. 70. — № 8. — С. 1385—1390.

Ванаг, В. К. Флуктуационная кинетика, колебательные реакции и химические неустойчивости в макрообъеме как системе взаимодействующих микрообъемов : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.17 / В. К. Ванаг. — М., 1996. — 71 с.

Vanag, V. K. Effects of stirring on Photoinduced Phase Transition in a Batch Mode Briggs-Rauscher Reaction / V. K. Vanag, M. V. Alfimov // The Journal of Physical Chemistry. — 1993. — Vol. 97. — № 9. — P. 1884—1890.

Ванаг, В. К. Влияние перемешивания на фотоиндуцированный кинетический фазовый переход в реакции Бриггса — Раушера в условиях непроточного реактора / В. К. Ванаг, А. О. Айт // ЖФХ. — 1993. — Т. 67. — № 11. — С. 2246—2252.

Мелихов, Д. П. Эффекты макроперемешивания при фотоиндуцированном неравновесном фазовом переходе в реакции Бриггса — Раушера в непромышленном реакторе / Д. П. Мелихов, В. К. Ваняг // ЖФХ. — 1995. — Т. 69. — № 11. — С. 2064—2069.

Vanag V. K. A new autocatalytic step in the Briggs-Rauscher reaction / V. K. Vanag // Journal of Chemical and Biochemical Kinetics (USA). — 1992. — Vol. 2. — № 1/2. — P. 75—83.

Kinetics of nonhomogeneous processes / ed. by G. R. Freeman. — New York : Wiley, 1987.

Voigt, J. A. Powder and Precursor Preparation by Solution Techniques / J. A. Voigt // Characterization of Ceramics ; ed. by Ronald E. Lehman. — Oxford : Butterworth-Heinemann, 1993. — P. 1—27.

Takayasu, H. Fractals in the Physical Sciences / H. Takayasu. — Manchester : Manchester Univ. Press, 1990. — P. 39.

Mandelbrot, B. B. The Fractal Geometry of Nature / B. B. Mandelbrot. — San-Francisco : Freeman and Co., 1982. — 288 P.

Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. — М. : Мир, 1991. — 260 с.

Blumen, A. Models for reaction dynamics in glasses / A. Blumen, J. Klafter, G. Zumofen // Optical Spectroscopy of Glasses ; ed. by I. Zschokke. — Dordrecht : Springer Netherlands, 1986. — P. 199—265.

Evesque, P. Energy Migration: Theory / P. Evesque // Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry ; ed. by D. Avnir. — New York : John Wiley and Sons, 1989. — P. 81.

Tence, M. On the Measurement of the Fractal Dimension of Aggregated Particles by Electron Microscopy: Experimental Method, Corrections and Comparison with Numerical Model / M. Tence, J. P. Chevalier, R. Jullien // J. Physique. — 1986. — Vol. 47. — № 11. — P. 1989—1998.

Farestam, T. Projection effects in electron micrographs of three-dimensional fractal aggregates: theory and application to gas-evaporated specimens / T. Farestam, G. A. Nicklasson // J. Phys. Condens. Matter. — 1989. — Vol. 1. — P. 2451—2463.

Мельник, В. Н. Фрактальная и стереометрическая оценки РЭМ-изображений шероховатых поверхностей / В. Н. Мельник, В. Н. Соколов // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1993. — Т. 57. — № 8. — С. 99—107.

Pfeifer, P. Scaling Behavior of Surface Irregularity in the Molecular Domain: From Adsorption Studies to Fractal Catalysts / P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin // J. Stat. Phys. — 1984. — Vol. 36. — № 5—6. — P. 699—716.

Avnir, D. Fractal Dimension in Chemistry: An Intensive Characteristic of Surface Irregularity / D. Avnir, P. Pfeifer // Nouv. J. Chim. — 1983. — Vol. 7. — № 2. — P. 71—72.

Avnir, D. Chemistry in Noninteger Dimensions between Two and Three. II. Fractal Surfaces and Adsorbents / D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer // J. Chem. Phys. — 1983. — Vol. 79. — P. 3566—3571.

Avnir, D. Molecular Fractal Surfaces / D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer // Nature. — 1984. — Vol. 308. — P. 261—263.

Pfeifer, P. Ideally Irregular Surfaces of Dimension Greater than Two in Theory and Practice / P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin // Surface Sci. — 1983. — Vol. 126. — P. 569—572.

Surface Characterization of Titanated α -Fe₂O₃ / Y. Hotta [et al.] // Langmuir. — 1991. — Vol. 7. — № 11. — P. 2649—2653.

Neimark, A. V. Berechnung der Fraktaldimension einiger poroser Feststoffe aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme / A. V. Neimark, E. Robens, K. K. Unger // Z. Phys. Chem. — 1994. — Bd. 187. — P. 265—280.

Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41 / P. I. Ravikovich [et al.] // Langmuir. — 1995. — Vol. 11. — P. 4765—4772.

Evaluation of Unaccessible Pore Structures in Random Porous Solid / N. Yoshizawa [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — 1996. — Vol. 407. — P. 51—56.

Porod, G. General Theory / G. Porod // Small-Angle X-Ray Scattering ; ed. by O. Glatter and O. Kratky. — London ; New York : Academic Press, 1982. — 212 p.

Physics of finely divided matter / ed. by N. Boccaro and M. Daod. — Berlin : Springer-Verlag, 1985. — P. 31.

Nan, C.-W. Physics of Inhomogeneous Inorganic Materials / C.-W. Nan // Progress in Materials Science. — 1993. — Vol. 37. — P. 1—116.

Bale, H. D. Small Angle X-Ray Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties / H. D. Bale, P. W. Schmidt // Phys. Rev. Lett. — Vol. 53. — № 6. — P. 596—599.

Small-Angle X-Ray Scattering of the Submicroscopic Porosity of Some Low-Rank Coals / H. D. Bale [et al.] // ACS Symposium Series. — Washington : Am. Chem. Soc., 1984. — №. 264. — P. 79—94.

Witten, T. A. Diffusion-Limited Aggregation / T. A. Witten, L. M. Sander // Phys. Rev. — 1983. — Vol. B27. — № 9. — P. 5686—5697.

Meakin, P. The Growth of Fractal Aggregates / P. Meakin // Time-Dependent Effects in Disordered Materials ; ed. by R. Pynn and T. Riste. — New York : Plenum Press, 1987. — P. 45—70.

Meakin, P. Scaling Properties for the Growth Probability Measure and Harmonic Measure of Fractal Structures / P. Meakin // Phys. Rev. — 1987. — Vol. A35. — P. 2234—2247.

Meakin, P. Fractal Aggregates and their Fractal Measures / P. Meakin // Phase Transitions and Critical Phenomena ; ed. by C. Domb and J. L. Lebowitz. — New York : Academic Press, 1987. — P. 28—41.

Scaling Properties for the surfaces of Fractal and Non-Fractal Structures: An Infinite Hierarchy of Critical Exponents / P. Meakin [et al.] // Phys. Rev. — 1986. — Vol. A34. — P. 3325—3340.

Jullien, R. Aggregation and Fractal Aggregates / R. Jullien, R. Botet. — Singapore : World Scientific, 1987. — 188 p.

Жульен, Р. Агрегация кластеров / Р. Жульен, Р. Боте, М. Кольб // Фракталы в физике ; под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М. : Мир, 1988. — С. 353—359.

Jullien, R. Fractal Aggregates / R. Jullien // Comm. Cond. Mat. Phys. — 1987. — Vol. 13. — № 4. — P. 177—207.

Кольб, М. Обратимость при агрегации кластеров / М. Кольб // Фракталы в физике ; под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М. : Мир, 1988. — С. 365—369.

Harrison, A. Fractals in Chemistry / A. Harrison. — New York : Oxford University Press, 1995. — P. 28.

Аэрогельные структуры в газе / А. А. Лушников [и др.] // Успехи физических наук. — 1991. — Т. 161. — № 2. — С. 113—123.

Lushnikov, A. A. Aerosol-Aerogel Transition / A. A. Lushnikov, A. E. Negin, A. V. Pakhomov // J. of Aerosol Science. — 1991. — Vol. 22. — № S1. — P. 191—194.

Weitz, D. A Self-Similar Structures and the Kinetics of Aggregation of Gold Colloids / D. A. Weitz, J. S. Huang // Aggregation Gelation ; ed. by F. Family and D.P. Landau. — Amsterdam : North-Holland, 1984. — P. 19—28.

Weitz, D. A. Fractal Structures Formed by Kinetic Aggregation of Aqueous Gold Colloids / D. A. Weitz, M. Olivera // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52. — P. 1433—1436.

Scaling in Colloidal Aggregation / D. A. Weitz [et al.] // Scaling Phenomena in Disordered Systems ; ed. by R. Pynn and A. Skjeltorp. — New York : Plenum Press, 1985. — P. 171—188.

Шефер, Д. Структура случайных силикатов: коллоиды, полимеры и пористые твердые тела / Д. Шефер, К. Кефер // Фракталы в физике ; под ред. Л. Пьетронеро и Э. Тозатти. — М. : Мир, 1988. — С. 62—71.

Pope, E. J. A. Fractal Growth Model of Gelation / E. J. A. Pope // Chemical Processing of Ceramics ; ed. by B. I. Lee. — New York : Plenum Press, 1994. — P. 337—357.

Вертегел, А. А. Синтез высокодисперсных оксидов металлов с контролируемой фрактальной структурой : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Вертегел Алексей Александрович. — М., 1996. — 149 с.

Dehydration of fractal particles: iron (III) and aluminum hydroxides / A. A. Vertegel [et al.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1996. — Vol. 407. — P. 405—409.

Visible spectra of fractal particles in colloidal solutions / A. A. Vertegel [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1996. — Vol. 262. — P. 455—459.

Новые издания по дисциплине «Термодинамика» и другим смежным дисциплинам

1. Белов, Г. В. Термодинамика в 2 ч. : учебник и практикум для академического бакалавриата / Г. В. Белов. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 264 с. — (Бакалавр. Академический курс).

2. Белов, Г. В. Техническая термодинамика : учебное пособие для академического бакалавриата / Г. В. Белов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 252 с. — (Бакалавр. Академический курс. Модуль).

3. Ефремов, Ю. С. Статистическая физика и термодинамика : учебное пособие для академического бакалавриата / Ю. С. Ефремов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 209 с. — (Бакалавр. Академический курс).

4. Прошкин, С. С. Механика, термодинамика и молекулярная физика. Сборник задач : учебное пособие для академического бакалавриата / С. С. Прошкин, В. А. Самолетов, Н. В. Нименский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 467 с. — (Бакалавр. Академический курс).

5. Цирлин, А. М. Методы оптимизации в необратимой термодинамике : учебное пособие для вузов / А. М. Цирлин. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 320 с. — (Авторский учебник).