

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И РЕШЕНИЯ-УТКИ НА МЕДЛЕННОМ МНОГООБРАЗИИ В ЗАДАЧЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Л. И. Кононенко

Институт математики им. С. Л. Соболева СО РАН

e-mail: larakon2@gmail.ru

Е. П. Волокитин

Институт математики им. С. Л. Соболева СО РАН

e-mail: volok@math.nsc.ru *

Рассматривается система дифференциальных уравнений, описывающая каталитическую реакцию окисления СО на иридии:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= 2b_1x_7^2 - b_2x_6x_1 - b_8x_1x_2, \\ \dot{x}_2 &= b_4x_7 - b_5x_2 - b_8x_1x_2 - b_9x_2x_3 - b_{12}x_2x_4, \\ \dot{x}_3 &= b_2x_6x_1 - 2b_3x_3^2 - b_6x_3 + b_7x_5 - b_9x_2x_3 + 2b_{10}x_4x_5 + b_{12}x_2x_4, \\ \dot{x}_4 &= 2b_3x_3^2 - b_{10}x_4x_5 - b_{12}x_2x_4, \\ \dot{x}_5 &= b_6x_3 - b_7x_5 - b_{10}x_4x_5 - b_{11}x_5,\end{aligned}\tag{1}$$

где $x_6 = 1 - x_3 - x_4 - x_5$, $x_7 = 1 - x_1 - x_2 - x_3 - x_4 - x_5$.

Детальный механизм, кинетическая схема этой реакции, описываемой системой (1), выражения для коэффициентов b_i , $i = 1, 2, \dots, 12$, приведены в [1, 2].

Областью изменения переменных является множество

$$W = \left\{ (x_1, \dots, x_5) \mid 0 \leq x_i \leq 1, \sum_{j=1}^5 x_j \leq 1, i = 1, \dots, 5 \right\}.\tag{2}$$

Учитывая, что скорость реакции на поверхности катализатора существенно выше, чем скорость адсорбции, и константы десорбции малы по сравнению с константами адсорбции, мы используем при анализе модели следующую иерархию параметров:

$$b_{10} > b_8 \gg b_7 > b_1, b_2, b_3, b_4, b_6, b_{11}, b_{12} \gg b_5, b_9.\tag{3}$$

Система (1) изучается с использованием техники интегральных многообразий [3–5], позволяющей вместо качественного анализа полной системы ограничиться исследованием строения многообразия медленных движений и качественным анализом систем меньшей размерности на листах этого многообразия.

*Работа поддержана РФФИ (проект 09-01-0070) и Сибирским отделением РАН (междисциплинарный интеграционный проект №107, 119)

Сначала пятимерная система сводится к трехмерным, рассматриваемым на четырех листах медленной поверхности, а затем в одной из трехмерных систем выделяются две быстрые и одна медленная переменные и исследуется медленное уравнение на медленном параметризованном многообразии (кривой), заданном двумя алгебраическими уравнениями.

Далее изучается геометрия медленной кривой с использованием найденной параметризации. Проведен качественный анализ трехмерной системы на одном из устойчивых листов; при этом была показана возможность существования решений-уток в окрестности самопересечения медленной кривой [6].

Замена переменных

$$s = x_4 - x_5, \quad u = x_1 - x_2, \quad v = x_3 + x_4 + x_5,$$

приводит систему (1) к сингулярно возмущенной системе уравнений вида

$$\dot{x} = f(x, y, \varepsilon), \quad \varepsilon \dot{y} = g(x, y, \varepsilon), \quad (4)$$

где $x = (s, u, v)$ — медленные, $y = (x_2, x_5)$ — быстрые переменные, $\varepsilon = 1/b_{10}$ — положительный малый параметр. Нахождение решения данной системы сводится к отысканию решения вырожденной системы, получаемой из исходной, если параметр ε формально положить равным нулю; порядок исходной системы равен 5, а медленной подсистемы равен 3.

Интегральное многообразие в нулевом приближении ($\varepsilon = 0$) задается уравнением $g(x, y, 0) = 0$ (уравнение медленной поверхности).

Имеем систему из двух уравнений, описывающую медленную поверхность $(u + x_2)x_2 = 0$, $(s + x_5)x_5 = 0$. Эта система имеет четыре решения: 1) $u + x_2 = 0$, $s + x_5 = 0$; 2) $u + x_2 = 0$, $x_5 = 0$; 3) $x_2 = 0$, $s + x_5 = 0$; 4) $x_2 = 0$, $x_5 = 0$.

Каждое из решений задает лист медленной поверхности. Следовательно, медленная поверхность системы (4) состоит из четырех листов S_1, S_2, S_3, S_4 :

$$\begin{aligned} (S_1) \quad & x_2 = -u, \quad x_5 = -s, \\ & -1 \leq s \leq 0, \quad -1 \leq u \leq 0, \quad 0 \leq s + v \leq 1, \quad 0 \leq v - u \leq 1; \\ (S_2) \quad & x_2 = -u, \quad x_5 = 0, \\ & 0 \leq s \leq 1, \quad -1 \leq u \leq 0, \quad 0 \leq v - s \leq 1, \quad 0 \leq v - u \leq 1; \\ (S_3) \quad & x_2 = 0, \quad x_5 = -s, \\ & -1 \leq s \leq 0, \quad 0 \leq u \leq 1, \quad 0 \leq s + v \leq 1, \quad 0 \leq u + v \leq 1; \\ (S_4) \quad & x_2 = 0, \quad x_5 = 0, \\ & 0 \leq s \leq 1, \quad 0 \leq u \leq 1, \quad 0 \leq v - s \leq 1, \quad 0 \leq u + v \leq 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Неравенства вытекают из ограничений, заданных в (2).

Границами листов S_i , $i = 1, \dots, 4$, являются поверхности $s = 0$, $u = 0$, $v = 1$.

Проведем анализ системы на устойчивом листе S_2 ($x_1 = 0$, $x_4 = s$).

Имеем $x_5 = 0$, и медленная подсистема системы (4) в координатах u , v , s примет вид

$$\begin{aligned} \dot{u} &= 2b_1(1 + u - v)^2 - b_4(1 + u - v) - b_5u - b_9u(v - s) - b_{12}us, \\ \dot{v} &= b_9u(v - s), \\ \dot{s} &= 2b_3(v - s)^2 - b_6(v - s) + b_{12}us, \end{aligned} \quad (6)$$

где $u = -x_2$, $v = x_3 + s$, $s = x_4$. Система (6) имеет шесть особых точек

$$\begin{aligned}
1. & u_1 = 0, v_1 = 1, s_1 = 1, \\
2. & u_2 = 0, v_2 = 1 - b_4/2b_1, s_2 = 1 - b_4/2b_1, \\
3. & u_3 = 0, v_3 = 1, s_3 = 1 - b_6/2b_3, \\
4. & u_4 = 0, v_4 = 1 - b_4/2b_1, s_4 = 1 - b_4/2b_1 - b_6/2b_1, \\
5. & u_5 = (R_1 - R_2)/4b_1, v_5 = 0, s_5 = 0, \\
6. & u_6 = (R_1 + R_2)/4b_1, v_6 = 0, s_6 = 0,
\end{aligned}$$

где $R_1 = b_4 + b_5 - 4b_1$, $R_2 = \sqrt{R_1^2 - 8b_1(2b_1 - b_4)} = \sqrt{(b_4 + b_5)^2 - 8b_1b_5}$. Для существования особых точек 5, 6 необходимо, чтобы $(b_4 + b_5)^2 - 8b_1b_5 \geq 0$, что выполняется, когда b_5 — мало.

Используя иерархию параметров (3), проанализируем систему (6), полагая малыми b_5, b_9 .

Применив к системе (6) метод интегральных многообразий, сведем анализ системы к рассмотрению медленной подсистемы, состоящей в данном случае из одного уравнения, на одномерном интегральном многообразии. Использование метода возможно в силу того, что в системе имеется малый параметр b_9 .

Сделав замену переменных $\tau = b_9 t$, имеем $b_9 \dot{u}_\tau = f_1(u, v, s)$, $\dot{v}_\tau = f_2(u, v, s)$, $b_9 \dot{s}_\tau = f_3(u, v, s)$. Таким образом, система (6) — система с малым параметром, v — медленная переменная, u, s — быстрые переменные; $\dot{v}_\tau = f_2(u, v, s)$ — медленная подсистема на медленной кривой (при $b_5 = b_9 = 0$), описываемой системой двух уравнений

$$\begin{aligned}
F_1(u, v, s) &\equiv ka(1 + u - v)^2 - (1 + u - v) - bus = 0, \\
F_2(u, v, s) &\equiv a(v - s)^2 - (v - s) + bus = 0,
\end{aligned} \tag{7}$$

где $a = \frac{2b_3}{b_6}$, $b = \frac{b_{12}}{b_6}$, $k = \frac{b_1}{b_3}$. Учтываем, что в данной модели b_4 совпадает с b_6 .

Медленная поверхность является пересечением двух гладких поверхностей (второго порядка) и будет одномерным многообразием (кривой) Γ . В общем случае эта кривая будет гладкой.

В работе [7] был предложен следующий способ описания кривой Γ (без учета ограничений (5)).

Введем параметр $\theta = us$. Тогда, обозначив $\alpha = \sqrt{1 - 4ab\theta}$, $\beta = \sqrt{1 + 4abk\theta}$, перепишем систему (7):

$$\begin{aligned}
2ka(1 + u - v) &= 1 \pm \beta, \\
2a(v - s) &= 1 \pm \alpha.
\end{aligned}$$

Решим данную систему относительно u, v, s :

$$u_i^{(j)} = \frac{1}{2}(d_j \pm \sqrt{d_j^2 + 4\theta}),$$

где

$$\begin{aligned}
d_1 &= \frac{1}{2ka}((1 + \beta) + k(1 + \alpha)) - 1, \\
d_2 &= \frac{1}{2ka}((1 - \beta) + k(1 - \alpha)) - 1, \\
d_3 &= \frac{1}{2ka}((1 - \beta) + k(1 + \alpha)) - 1, \\
d_4 &= \frac{1}{2ka}((1 + \beta) + k(1 - \alpha)) - 1, \\
s_i^{(j)} &= \frac{\theta}{u_i^{(j)}}, v_i^{(j)} = s_i^{(j)} + \frac{1 + \alpha}{2a}, i = 1, 2, j = 1, 2, 3, 4.
\end{aligned}$$

Соответствующие участки кривой Γ будем называть ветвями и обозначать $\Gamma_i^{(j)}$, $i = 1, 2$, $j = 1, 2, 3, 4$.

Исследуя форму медленной кривой, видим, что кривая может быть как несвязным (рис. 1), так и связным множеством (рис. 2).

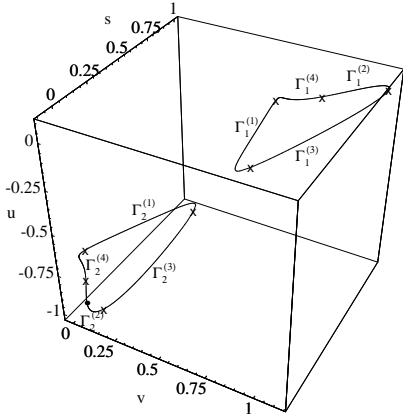


Рис. 1

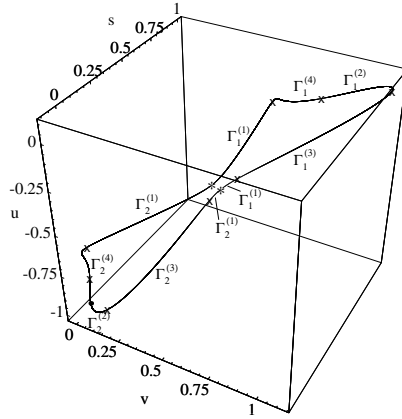


Рис. 2

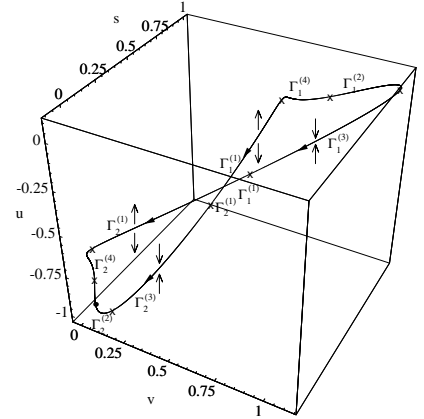


Рис. 3

На рисунке 3 приведена кривая Γ , имеющая точку самопересечения при значениях параметров $a = 2.5$, $b = 2$, $k = k^* \approx 1.41104$. В данном случае каждая из ветвей $\Gamma_{1,2}^{(1)}$ состоит из двух гладких участков, соответствующих значениям $\theta \in [-1/(4abk), \theta_1]$, $\theta \in [\theta_1, 1/(4ab)]$.

Дальнейшие выводы относительно системы (6) будут основываться главным образом на численных экспериментах. В расчетах мы полагали значения коэффициентов b_i близкими к их значениям, предложенными авторами модели [1], с тем, однако, условием, что $2b_3 = ab_6$, $b_{12} = bb_6$, $b_1 = kb_3$.

В регулярных точках медленной кривой Γ имеется медленное векторное поле - проекция векторного поля системы (6) на касательную к медленной кривой. Это поле определяется уравнением $\dot{v} = b_9 u(v - s)$, где u , s есть результат разрешения системы (7). На рис. 3 показано направление медленного поля на участках кривой Γ , примыкающих к точке самопересечения.

Мы проверили численно устойчивость каждого из листов кривой Γ . Выяснилось, что при выбранных значениях параметров каждый из листов устойчив или неустойчив целиком. На рис. 3 показано направление быстрого поля в окрестности участков кривой Γ , примыкающих к точке самопересечения.

Аналогичная картина имеет место при близких значениях параметров.

Кроме того мы выяснили, что на устойчивом листе лежит устойчивый стационар $u = -1$, $v = s = 0$ медленного уравнения (на рис. 1, 2, 3 он изображен жирной точкой). Этот стационар с точностью до малых параметров b_5 , b_9 , $1/b_{10}$ совпадает как с пятым стационаром трехмерной системы (6), так и с устойчивым стационаром исходной системы (1), близким к «угловой» точке $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, $x_3 = x_4 = x_5 = 0$ области W . Этот факт согласуется с результатами работы [2], в которой доказано существование аналогичного устойчивого стационара в широком диапазоне параметров.

В быстро-медленных системах возможно появление решений-уток [6, 8–13], то есть траекторий, проходящих сначала вблизи устойчивого, а затем неустойчивого медленного многообразия. В окрестности точки самопересечения одномерного медленного многообразия, к которой примыкают устойчивый и неустойчивый участки, решения-утки возникают в соответствии со сценарием, предложенным в [6]. Этот сценарий схематично изображен на рис. 4, где на выделенном кадре изображен фазовый портрет, отвечающий «уточному» интервалу значений параметров. В соответствии с таким сценарием, происходит, например, возникновение

решений-уток в исследованной нами модельной системе $\dot{x} = x^2 - y^2 - a$, $\dot{y} = \varepsilon(1 - x)$, $\dot{z} = -z$ в параметрической окрестности точки $\varepsilon = 0, a = 0$.

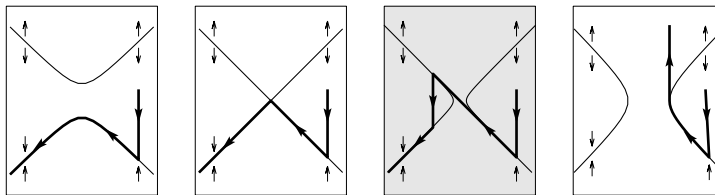


Рис. 4

Сравнивая рис. 1, 2, 3 с рис. 4, мы видим, что выполняются предпосылки для возникновения решений-уток в системе (6), в которой в качестве параметра малости взят коэффициент b_0 , а в качестве второго (уточного) параметра - параметр k , меняющийся вблизи значения k^* .

Список литературы

- [1] Боронин А.И., Низовский А.И., Елохин В.И., Яблонский Г.С., Савченко В.И., Экспериментальное обоснование механизма реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ на иридии и его численное моделирование // 4 Всесоюзная конференция по механизму каталитических реакций: Тезисы доклфдов. Часть 2. М., 1986. С. 196-200.
- [2] Гайнова И. А., Фадеев С. И., Елохин В. И., Боронин А. И. Реакция окисления CO на поликристаллической фольге иридия. Моделирование кинетики поверхностных процессов. Международная конференция по вычислительной математике. Труды конференции. Часть I. Новосибирск, 2004. С. 449–454.
- [3] Митропольский Ю. А., Лыкова О. Б. Интегральные многообразия в нелинейной механике. М. : Наука, 1963. 256 с.
- [4] Васильева А.В., Бутузов В.Ф. Сингулярно возмущенные уравнения в критических случаях. М.: Изд-во МГУ, 1978.
- [5] Гольдштейн В.М., Соболев В.А. Качественный анализ сингулярно возмущенных систем. Новосибирск: изд. Ин-та математики СО АН СССР, 1988.
- [6] Арнольд В. И., Афраймович В. С., Ильяшенко Ю. С., Шильников Л. П. Теория бифуркаций. В кн.: Современные проблемы математики. Фундаментальные направления. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 5. С. 5–218.
- [7] Кононенко Л. И. Параметризация медленной кривой в одной задаче химической кинетики. Сиб. журн. индустр. математики. 2010. Т. XIII, №3(43). С. 51–57.
- [8] J.-L. Callot, F. Diener, M. Diener. Le problème de la "chasse au canard". — C. R. Acad. Sci. Paris, sér. 1. 1978. V. 286:22. P. 1059–1061.
- [9] Chumakov G. A., Chumakova N. A. Relaxation oscillations in a kinetic model of catalytic hydrogen oxidation involving a chase on canards // Chem. Eng. J. V. 91. No. 2–3. P. 151–158.
- [10] Кононенко Л. И. Релаксации в сингулярно возмущенных системах на плоскости // Вестник НГУ. Серия: Математика, механика, информатика. 2009. Т. 9, вып. 4. С. 45–50.

- [11] Бобкова А. С., Колесов А. Ю., Розов Н. Х. Проблема "выживания уток" в трехмерных сингулярно возмущенных системах с двумя медленными переменными. Мат. заметки. 2002. Т. 71. Вып. 6. С. 818–831.
- [12] Соболев В. А., Щепаккина Е. А. Интегральные поверхности со сменой устойчивости и траектории-утки. Изв. РАН. Сер. МММИУ. 1997. Т. 1. № 3. С. 176–187.
- [13] Wechselberger M. Canards. Scholarpedia. 2(4):1356. 2007.