

2. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Реакционные сети химических реакций, представляющих практический интерес, насчитывают тысячи элементарных стадий и сотни интермедиатов. В таких системах возможны все известные типы нелинейного поведения, играющего одну из ключевых ролей в создании современных гибких высоких технологий. С учетом этого основная задача раздела – последовательно изложить подход к моделированию кинетики сложных химических реакций на примере реакций, представляющих технологический интерес. Вводится понятие кинетического механизма реакции, графа механизма, матрицы механизма. Излагается матричный формализм, позволяющий генерировать матрицы механизмов с использованием компьютерных программ, а также получать кинетические модели в виде систем нелинейных автономных дифференциальных уравнений первого порядка. Обсуждается подход к анализу таких систем в терминах фазовых и параметрических портретов. Подчеркивается неединственность кинетического механизма и обсуждается современный взгляд на роль теории и эксперимента в построении множества механизмов для той или иной реакции. Как и предыдущая, тема начинается с сопоставления простого и сложного в кинетике. Показано, что реакция образования воды из простых веществ, служившая простым примером в рамках термодинамики, в рамках кинетики уже не годится на эту роль: ее кинетический механизм включает в себя 30 элементарных стадий. Приведены примеры гораздо более сложных механизмов реакций, представляющих практический интерес (окисление углеводородов, синтез Фишера-Тропша, синтез метанола, окисление биотоплива и т. д.). Реакционные сети наиболее изученных реакций насчитывают тысячи элементарных стадий и сотни интермедиатов. Основные понятия вводятся и разъясняются на примере упрощенной модели синтеза аммиака. Подробно обсуждается значение нелинейных режимов в химии и химической технологии. Этот раздел темы иллюстрируется реакцией Белоусова-Жаботинского. С одной стороны, такая иллюстрация является хорошей прелюдией к обсуждению нелинейных режимов в гетерогенном катализе. С другой – дает возможность рассказать о создании реакционно-диффузионного компьютера в качестве примера зарождающейся технологии (emergent technology). Еще один пример современной технологии – радикальная полимеризация в среде Белоусова-Жаботинского. Подход к анализу систем нелинейных дифференциальных уравнений излагается на примере классической модельной реакции гетерогенного катализа – окисления CO на платине. Обсуждаются нелинейные режимы, возможные в этой системе.

Несмотря на Эйринга и Аррениуса, химическая кинетика – это сплошная неразбериха. Но сквозь всю путаницу усложнений просвечивает один мощный луч надежды. Многочисленные последовательные, конкурирующие и обратные реакции сами по себе являются простыми мономолекулярными или бимолекулярными реакциями, которые в принципе подчиняются простым законам. Мы боремся, следовательно, не столько с первичными стадиями, сколько с задачей их взаимной увязки для того, чтобы объяснить наблюдаемые факты и сделать практические предсказания.

Ф. Даниэльс

Любой процесс, в том числе и химико-технологический, развивается во времени. В этом смысле кинетические модели играют центральную роль в понимании и разработке различных химико-технологических процессов. Химическая кинетика рассматривает превращение одних веществ в другие как процесс, протекающий во времени по определенному механизму.

При обсуждении термодинамических моделей в качестве простого примера, отталкиваясь от которого можно говорить о сложном, была выбрана химическая реакция



При обсуждении кинетических механизмов этот пример уже не является простым. Механизм реакции (2.1) включает в себя 30 элементарных стадий (таблица 2.1). На «простой» фланг можно поставить любую из этих элементарных стадий (каждая из которых протекает с преодолением одного энергетического барьера). Истинных моно-, би- и тримолекулярных реакций относительно немного. Иногда при детальном исследовании реакции, долгое время считавшиеся простыми, оказываются сложными. Так, реакция $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ долгое время приводилась в учебниках в качестве прекрасного примера бимолекулярной реакции, однако со временем было показано, что она протекает в несколько стадий. В современной литературе можно встретить следующие примеры простых реакций. Мономолекулярная реакция:



бимолекулярная реакция:



тримолекулярная реакция:



Таблица 2.1

Механизм реакции образования воды (2.1)

1. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	16. $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$
2. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	17. $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
3. $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	18. $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$
4. $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	19. $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$
5. $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	20. $\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$
6. $2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	21. $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$
7. $2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	22. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
8. $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	23. $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$
9. $2\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	24. $\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{H} + \text{M}$
10. $\text{OH} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	25. $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
11. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	26. $\text{H}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
12. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	27. $\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$
13. $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	28. $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
14. $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	29. $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
15. $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	30. $\text{H} + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$

Для элементарных реакций и стадий справедливы закон действующих масс

$$v = k \prod_i C_i^{n_i} \quad (2.5)$$

и закон Аррениуса

$$k = A e^{-E/RT} , \quad (2.6)$$

где v – скорость реакции, k – константа скорости, C_i – концентрации реагентов, n_i – стехиометрические коэффициенты, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, A – предэкспонента, T – абсолютная температура. Нужно не упускать из виду, что эти законы справедливы только в том случае, если реакция термически активирована, протекание реакции не нарушает Максвелл–Больцмановское распределение энергии по

степеням свободы реагирующих частиц, реагенты равномерно распределены по всему реакционному пространству и протекание реакции не изменяет существенно свойств среды. Они могут видоизменяться, если реакция активируется излучением или электрическим током, если реакция протекает в неравновесных условиях, если результатом протекания реакции является сильное изменение ионной силы или рН раствора и т. д. Отметим также, что стехиометрия элементарной реакции не может быть произвольной (как при записи термодинамического ЗДМ), т. к. отражает механизм взаимодействия частиц.

Что меняется, если соотношения (2.5) и (2.6) записывают для произвольной (неэлементарной) реакции? Они, по сути, перестают быть законами. Величины n_i не совпадают со стехиометрическими коэффициентами и могут быть нецелочисленными (порядки реакции по реагентам). Энергия активации E приобретает эпитет «эффективная», который подчеркивает, что эта величина не может быть соотнесена с каким-либо энергетическим барьером. При этом линейность соотношения (2.6) в аррениусовских координатах $\ln k = f(1/T)$ выполняется для очень большого количества сложных систем. Это легко понять. Преобразуем уравнение Аррениуса следующим образом: продифференцируем, вычислим частную производную по температуре и выразим энергию активации через остальные величины:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}, \quad (2.8)$$

$$E = RT^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}. \quad (2.9)$$

Если константа¹⁴ скорости сложной реакции может быть представлена как произведение или частное нескольких констант скоростей элементарных стадий $k' = k_1^{n_1} \cdot k_2^{n_2}$, то

$$RT^2 \frac{\partial \ln k'}{\partial T} = RT^2 \left(n_1 \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln k_2}{\partial T} \right) = n_1 E_1 + n_2 E_2 = E'. \quad (2.10)$$

¹⁴ IUPAC рекомендует в случае сложных реакций использовать термин «коэффициент скорости» (а не «константа скорости»), но в современной литературе этот термин не прижился.

Это означает формальное выполнение закона Аррениуса, при котором E' не соответствует никакому конкретному энергетическому барьеру. Таким образом, линейность зависимости $\ln k = f(1/T)$ не дает никаких оснований считать реакцию простой. Она нарушается, если кинетический коэффициент включает сумму или разность констант скоростей (например, $k = k_1 \pm k_2$), которой нельзя пренебречь.

Обратимся к «сложному» флангу. Механизмы практически всех реакций (особенно каталитических), представляющих технологический интерес, включают в себя большое число элементарных стадий. Они уточняются по мере совершенствования экспериментальных и расчетных методов. Для синтеза Фишера–Тропша предложена реакционная сеть, включающая 55 стадий, для гомогенного окисления метана – 92 стадии, для гетерогенно-гомогенного процесса окислительного сочетания метана до C_3 -углеводородов – 500 гомогенных элементарных стадий, для окисления метана до синтез-газа – 277 гомогенных и 19 гетерогенных стадий, для процесса окисления смеси $C_3 - C_6$ парафинов – 3000 стадий (150 интермедиатов).

Изучение все более сложных систем стимулировало на рубеже веков переход к компьютерному синтезу механизмов с использованием матричного формализма. Именно это дало возможность работать с реакционными сетями, насчитывающими тысячи элементарных стадий и сотни интермедиатов. Такой подход активно используется, в частности, в экологии. Одна из базовых моделей, используемых в экологии атмосферы, включает в себя 3900 элементарных стадий и 1400 интермедиатов. При обсуждении озоновой проблемы в реакционную сеть включили 12800 элементарных стадий. Недавно начало развиваться новое направление – изучение механизмов окисления биотоплива.

Задача взаимной увязки стадий, упомянутая в эпиграфе, решается с использованием теории графов.

2.1. ГРАФЫ МЕХАНИЗМОВ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Доказательства механизмов в химической кинетике меньше всего напоминают математические доказательства и больше похожи на доказательства в кодексе законов.

П. Эткинс

Теория графов возникла из головоломки о Кенигсбергских мостах, решение которой принадлежит Леонарду Эйлеру. Ее обсуждение позволяет лучше понять, каким образом графы используются в

химической кинетике. Городок расположен на обоих берегах реки и на двух островах. Они соединены семью мостами, как показано на рис. 2.1. Можно ли совершить прогулку по городу так, чтобы по каждому из мостов пройти только один раз и вернуться в исходную точку?

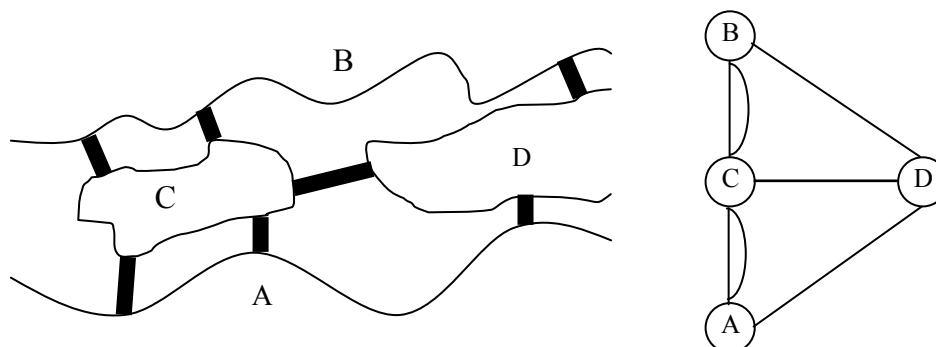


Рис. 2.1. Иллюстрация к задаче о Кенигсбергских мостах

Эйлер дал отрицательный ответ на этот вопрос, поставив в соответствие задаче граф, показанный на рис. 2.1 справа. Вершины графа (кружочки) соответствуют участкам суши (берега, острова); ребра графа (линии) соответствуют мостам. Эйлер показал, что такой граф не представляет собой единого цикла. Значит, из какой бы вершины мы ни начали обход, мы не сможем обойти все вершины и вернуться обратно, не пройдя никакого ребра дважды. Возникшее таким образом понятие цикла на графе важно при анализе механизмов химических реакций.

Аналогично представим в терминах теории графов упрощенный механизм каталитического синтеза аммиака. Суммарное уравнение реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Механизм включает в себя четыре стадии, приведенные в табл. 2.2 (Z – каталитический центр на поверхности).

Таблица 2.2

Упрощенный механизм синтеза аммиака

№	Стадия	Стехиометрическое число стадии
1	$N_2 + Z = ZN_2$	1
2	$ZN_2 + H_2 = ZN_2H_2$	1
3	$ZN_2H_2 + Z = 2ZNH$	1
4	$ZNH + H_2 = NH_3 + Z$	2

В вершинах графа указываются только промежуточные соединения. Стабильные начальные и конечные соединения в граф не включаются. Поскольку промежуточные соединения образуются в одних стадиях и

расходятся в других, такой граф будет циклом. Ребра графа соответствуют стадиям механизма. Все ребра графа ориентированные, т. е. имеют определенное направление, указанное стрелками. Элементарные стадии считаются необратимыми. Номер ребра соответствует номеру стадии. Если реакция обратима, обратной стадии соответствует отдельно записанное уравнение и свое ребро. На первой стадии Z превращается в ZN_2 ; на второй – ZN_2 превращается в ZN_2H_2 . В третьей стадии участвует более одного промежуточного вещества. Такая стадия называется нелинейной. Значение этого понятия станет ясно в дальнейшем. На графе этому соответствует ребро $3'$, которое указывает на образование второй частицы ZNH . Такое ребро называется вторичным. Для того чтобы замкнуть цикл, по ребру 4 нужно пройти дважды. Соответствующая характеристика механизма называется стехиометрическим числом стадии. В обсуждаемом примере для стадий 1–3 оно равно единице, а для стадии 4 – двум. Стехиометрические числа стадий записываются в механизме справа.

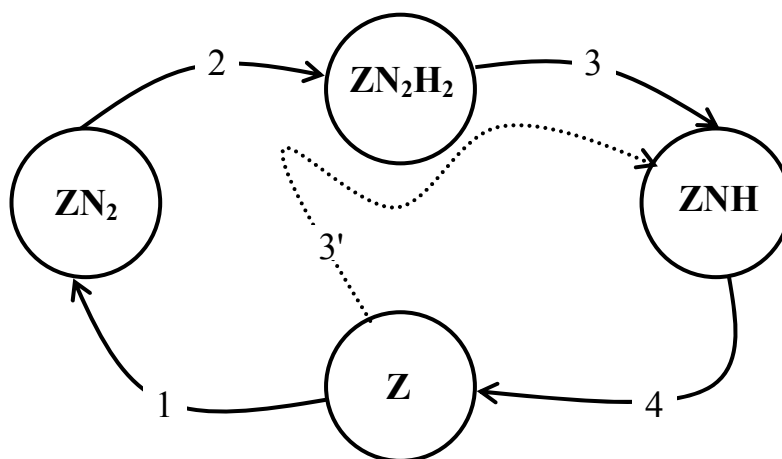


Рис. 2.2. Граф механизма, приведенного в таблице 2.2

В общем случае не все циклы, которые можно найти на графе, являются независимыми; некоторые могут быть получены как линейная комбинация других. Число независимых циклов определяется цикломатическим числом D , которое вычисляется как число ребер – число вершин +1. Еще один способ вычисления максимального возможного числа независимых циклов (маршрутов) на графе – это теорема Хориути: число независимых циклов равно числу стадий за вычетом числа независимых промежуточных соединений. В обсуждаемом примере имеем 4 стадии и 4 промежуточных соединения. При этом промежуточные соединения связаны одним условием, поэтому только три являются независимыми. Значит есть только один независимый маршрут.

2.2. МАТРИЧНЫЙ ФОРМАЛИЗМ

Граф отображает топологическую структуру механизма. Эволюцию системы во времени описывает система дифференциальных уравнений, соответствующая механизму. Записать такую систему можно с использованием матрицы механизма. Строки этой матрицы соответствуют элементарным стадиям, включенным в механизм, а столбцы – веществам, участвующим в этих реакциях. В отличие от графа, в матрицу механизма включатся все вещества (не только промежуточные). В рассматриваемом примере механизм включает в себя четыре стадии и семь веществ. При записи системы дифференциальных уравнений удобно работать с транспонированной матрицей механизма, представленной на рис. 2.3. Ноль в этой матрице означает, что вещество не участвует в данной стадии, положительное число – что вещество образуется, отрицательное – что вещество расходуется. Первый столбец соответствует первой реакции. В этой реакции расходуются (-1) N_2 и Z , образуется (1) ZN_2 , остальные вещества не участвуют (0).

	1	2	3	4
1 N_2	-1	0	0	0
2 H_2	0	-1	0	-1
3 NH_3	0	0	0	1
4 Z	-1	0	-1	1
5 ZN_2	1	-1	0	0
6 ZN_2H_2	0	1	-1	0
7 ZNH	0	0	2	-1

Рис. 2.3. Матрица механизма, представленного в таблице 2.2

Для рассмотренного небольшого учебного примера матрицу механизма легко записать, просто глядя на уравнения стадий. Если механизм большой, матрицу механизма M генерируют из атомной матрицы A . Столбцы атомной матрицы соответствуют атомам, входящим в состав реагирующих веществ, строки – этим веществам. Если атомная матрица имеет размер $N \times n$ и из нее можно выделить квадратную подматрицу $A1$ с неравным нулю детерминантом, то $M = -A2 \cdot A1^{-1} | E$, где матрица $A2$ состоит из строк, не вошедших в $A1$, и E – единичная матрица $((N-n) \times (N-n))$. Эта запись означает, что к матрице $-A2 \cdot A1^{-1}$ справа добавляется единичная матрица. Приведенный алгоритм может быть использован при компьютерном синтезе сложных механизмов.

Каждая стадия, включенная в механизм, считается элементарной, и для нее может быть записан закон действующих масс. В результате получаем вектор-столбец скоростей стадий. В рассматриваемом примере он имеет следующий вид:

$$W = \begin{pmatrix} w_1 = k_1 [N_2][Z] \\ w_2 = k_2 [H_2][ZN_2] \\ w_3 = k_3 [ZN_2H_2][Z] \\ w_4 = k_4 [ZNH][Z] \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Произведение матрицы механизма на вектор-столбец скоростей стадий ($M \cdot W$) дает систему дифференциальных уравнений, описывающую поведение моделируемой системы во времени. Последовательность уравнений этой системы соответствует последовательности веществ в матрице механизма:

$$\begin{cases} \frac{d[N_2]}{dt} = -w_1 = -k_1 [N_2][Z] \\ \frac{d[H_2]}{dt} = -w_2 - w_4 = -k_2 [H_2][ZN_2] - k_4 [ZNH][Z] \\ \frac{d[NH_3]}{dt} = w_4 = k_4 [ZNH][Z] \\ \frac{d[Z]}{dt} = -w_1 - w_3 + w_4 = -k_1 [N_2][Z] - k_3 [ZN_2H_2][Z] + k_4 [ZNH][Z] \\ \frac{d[ZN_2]}{dt} = w_1 - w_2 = k_1 [N_2][Z] - k_2 [H_2][ZN_2] \\ \frac{d[ZN_2H_2]}{dt} = w_2 - w_3 = k_2 [H_2][ZN_2] - k_3 [ZN_2H_2][Z] \\ \frac{d[ZNH]}{dt} = 2w_3 - w_4 = 2k_3 [ZN_2H_2] \end{cases} \quad (2.12)$$

Всего в систему входит 7 дифференциальных уравнений первого порядка. Все они нелинейны, т. к. включают произведения концентраций. Уравнения не содержат время в явном виде (автономные уравнения).

Приведенный пример иллюстрирует общий формализм. Кинетический механизм сложной химической реакции описывается с помощью циклического графа и системы нелинейных дифференциальных автономных уравнений первого порядка. Граф отражает топологическую структуру механизма: взаимосвязь интермедиатов, число маршрутов и их взаимосвязи. Система уравнений включает в себя физико-химическую информацию в виде констант скоростей стадий и описывает протекание

сложной реакции во времени. Система уравнений может быть получена с помощью компьютерных программ исходя из атомной матрицы.

Один из наиболее значимых результатов изучения кинетических механизмов сложных реакций состоит в осознании того, что в подавляющем большинстве случаев экспериментально наблюдаемому кинетическому поведению системы можно поставить в соответствие не один, а несколько механизмов. С другой стороны, один и тот же механизм может описывать различное кинетическое поведение при разных допущениях о соотношении скоростей стадий. Это, по сути, означает невозможность восстановить механизм непосредственно из экспериментальных кинетических данных. В результате изменился подход к изучению механизмов сложных реакций: выдвигаются различные гипотезы о возможных механизмах, составляется план дискриминационных экспериментов, на основании полученных экспериментальных данных отвергаются неработающие гипотезы. Остальные гипотезы остаются открытыми для дальнейшей проверки. В рамках такого подхода разработка сложных механизмов в значительной степени поручается вычислительным машинам.

Выше уже отмечалось особое значение нелинейных стадий, входящих в кинетический механизм. С формальной точки зрения нелинейность означает математические проблемы при решении систем уравнений. Общего подход к решению систем нелинейных дифференциальных уравнений не существует. Закономерно возникает вопрос, чем важна нелинейность с физической точки зрения, какую роль она играет в технологии, что именно оправдывает значительные усилия, которые требуются для изучения нелинейных систем.

2.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ НЕЛИНЕЙНОГО ПОВЕДЕНИЯ

Порядок из хаоса.

И. Пригожин

Одним из наиболее ярких примеров нелинейного поведения в химии является знаменитая реакция Белоусова–Жаботинского¹⁵, которая сыграла одну из ключевых ролей в становлении нескольких современных междисциплинарных направлений, имеет интересные технологические перспективы, а также помогает лучше понять нелинейные явления в гетерогенном катализе. Прежде чем обсуждать закономерности этой реакции, стоит привести более простые и интуитивно понятные примеры.

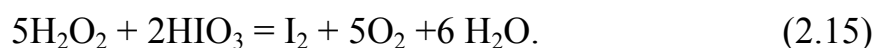
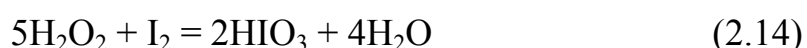
¹⁵ Предполагается демонстрация колебаний окраски, бегущих и стоячих волн в реакции Белоусова–Жаботинского во время лекции.

Когда водитель ведет машину, он твердо уверен, что при небольшом повороте руля машина повернет на небольшой угол. Никто не ожидает, что машина при этом резко развернется на 180° и поедет в обратную сторону. Это житейский пример линейного поведения. Столь же легко найти в обыденной жизни пример нелинейного поведения. Скажем, электрический выключатель. Если приложить к нему небольшое усилие, ничего не произойдет. По мере возрастания усилий какое-то время никакого результата не будет. Затем выключатель скачком перейдет во второе состояние (включено/выключено). Прилагать еще большие усилия бессмысленно, ничего не произойдет. Долгое время считалось, что для реального мира типично линейное поведение, а нелинейное поведение встречается лишь как исключение. Не в последнюю очередь этому способствовали математическая простота анализа линейных систем и основные положения классической равновесной термодинамики закрытых систем. За последние десятилетия взгляды коренным образом изменились. Сейчас изучение и создание нелинейных процессов – один из главных приоритетов химии и химической технологии. В англоязычной литературе эту тенденцию отражает термин «Engineering the Chemical Complexity».

История того, как химические колебания утвердились в науке, поучительна и заслуживает краткого экскурса. Отдельные примеры были известны уже в середине XIX столетия: колебания в электрохимической реакции (Т. Фехнер, 1828), колебания в гетерогенной каталитической реакции (В. Гершель, 1833), колебания свечения фосфора в закрытой колбе (М. Розеншельд, 1834). Если говорить о пространственных структурах, в первую очередь следует упомянуть кольца Лизеганга (1896). Однако классическая равновесная термодинамика не допускает возможности таких реакций. Поэтому они не привлекали особого внимания и объяснялись либо неомогенностью системы, либо различными нехимическими факторами. В 1910 году А. Лотка теоретически показал существование колебаний в модели двух последовательных автокаталитических реакций



В 1921 году У. Брей продемонстрировал колебательный характер реакции разложения пероксида водорода, катализируемой йодатом. Идея поиска колебаний в этой системе заключалась в том, что пероксид водорода выступает здесь и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя:



Результаты Брея хорошо воспроизводились, однако наблюдаемые закономерности вновь объяснили гетерогенностью реакции (выделение кислорода). Такое неприятие химических колебаний стало постепенно уменьшаться после появления в 1940-е годы работ Л. Онзагера по неравновесной термодинамике. Идея химических колебаний перестает быть антитермодинамической. Вскоре Д. А. Франк-Каменецкий дает объяснение колебаний в газофазных системах. В 1951 году Б. П. Белоусов в поисках неорганического аналога цикла Кребса открыл колебания в реакции лимонной кислоты с броматом калия, катализируемой в кислой среде ионами церия. Результаты удалось опубликовать лишь в 1959 году благодаря усилиям С. Э. Шноля. Он же поддержал дальнейшие исследования в этой области, которыми занялся А. М. Жаботинский. И лишь после столь длительного «индукционного периода» химические колебания становятся предметом систематического изучения химиков. В 1968 году И. Р. Пригожин предложил модель реакции Белоусова–Жаботинского, получившую название брюсселятор. Более детальная модель предложена в 1972 году Филдсом, Керешом и Нойзом.

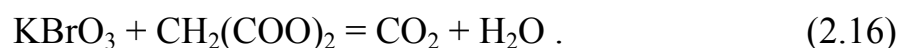
Важный общий вывод, который вытекает из этих исследований: химические колебания можно объяснить исходя из общих принципов химической кинетики.

2.3.1. Реакция Белоусова–Жаботинского

Крупнейшие научные открытия – результат наблюдения за мельчайшими фактами

А. Жид

Термин «реакция Белоусова–Жаботинского» охватывает множество колебательных реакций, в которых различные органические субстраты окисляются различными окислителями при участии металлов переменной валентности в качестве катализатора. Остановимся на основных закономерностях реакции малоновой кислоты с броматом калия, катализируемой в кислой среде ферроином. Брутто-реакция имеет следующий вид:



При этом соотношение окислительно-восстановительных потенциалов таково, что без катализатора реакция не идет. Ионы Fe^{3+} достаточно легко окисляют малоновую кислоту и образующиеся при этом интермедиаты (вплоть до CO_2 и H_2O). С другой стороны, KBrO_3 легко окисляет Fe^{2+} до

Fe^{3+} . Основные стадии реакции сгруппированы в таблице 2.3 в три процесса так, как это сделали авторы.

Таблица 2.3

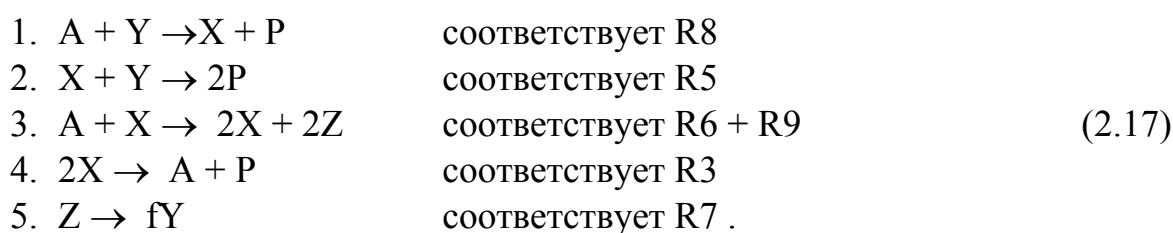
Механизм реакции Белоусова–Жаботинского, предложенный Филдсом,
Кершем и Нойзом

Процесс А	
R1	$3(\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O})$
R2	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HOBr}$
R3	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$
А	$\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Процесс В	
R4	$2\text{HBrO}_2 \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$
R5	$2(\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{BrO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O})$
R6	$4(\text{BrO}_2^\bullet + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{HBrO}_2)$
В	$\text{BrO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + \text{HOBr} + 2\text{H}_2\text{O}$
Процесс С	
R7	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow{\text{H}^+} (\text{HO})_2\text{C}=\text{CHCOOH}$
R8	$(\text{HO})_2\text{C}=\text{CHCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$
R9	$2\text{Fe}^{3+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + f\text{Br}^- + \dots$

Начать обсуждение механизма проще с процесса С. Он представляет собой окисление малоновой кислоты ионами Fe^{3+} . Приведено лишь несколько из множества возможных стадий. Существенная деталь этого процесса – образование и окисление броммалоновой кислоты. В результате в системе образуются ионы Br^- , которые играют важную роль отрицательной обратной связи. В процессе В окислитель BrO_3^- расходуется на окисление ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} . В реакциях (R5)+(R6) HBrO_2 играет роль автокатализатора. Процесс А объединяет реакции между ключевыми частицами, которые обеспечивают колебания в системе. В демонстрационном эксперименте реакция начинается с добавления в систему ионов Fe^{2+} . Этому соответствует красная окраска ферроина, играющего роль индикатора. Начинается процесс В, в результате которого увеличивается концентрация ионов Fe^{3+} и автокатализатора HBrO_2 . Цвет меняется на синий. При высоких концентрациях ионов Fe^{3+} высока скорость образования Br^- . Эти ионы

тормозят цепную реакцию окисления ионов Fe^{2+} и концентрация ионов Fe^{3+} резко падает, стремясь к своему нижнему пороговому значению. Таким образом происходит переключение окраски. В дальнейшем будет возможность сравнить этот механизм с механизмом возникновения колебаний в модельной гетерогенно-каталитической реакции окисления СО на платине.

Приведенный в табл. 2.3 механизм достаточно сложен для математического анализа в терминах нелинейных уравнений. Поэтому авторы выделили из него минимальный механизм, который демонстрирует все типы нелинейного поведения в системе. Он получил название орегонатора:



Здесь $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = \text{Fe}^{3+}$, $A = \text{BrO}_3^-$, $P = \text{HOBr}$.

2.3.2. Особенности поведения систем вдали от равновесия

В общем случае сложная система, в том числе и химическая, может демонстрировать пять основных типов нелинейного поведения: бистабильность, колебания, бегущие волны, стоячие волны, динамический хаос.

Одно из самых интересных свойств сложных систем, как в академическом, так и в практическом отношении, получило название эмергентности. Целое не равно сумме частей; по мере удаления от равновесия в системе могут самопроизвольно возникать различные пространственно-временные структуры. Теория состояний, далеких от равновесия, возникла в результате синтеза трех направлений исследований: кинетика, синергетика, теория катастроф. В результате удалось сформулировать общую концепцию описания состояний, далеких от равновесия. На ее основе был, в частности, снят ряд противоречий, ранее существовавших в науке. Одно из них – противоречие между теорией эволюции и теорией тепловой смерти Вселенной. Образная формулировка теории тепловой смерти принадлежит Дж. Джинсу: «Машина Вселенной постоянно ломается, трескается и разрушается, реконструкция ее невозможна. Второй закон термодинамики заставляет

вселенную двигаться все время в одном направлении по дороге, которая приводит к смерти и уничтожению». Сейчас понятно, что эта точка зрения справедлива лишь для систем вблизи равновесия, для которых адекватной является модель изолированной, замкнутой системы, термодинамически равновесное состояние которой – состояние максимального хаоса. Все коренным образом меняется, если система сильно удаляется от состояния равновесия и рассматривается как открытая, обменивающаяся с окружающей средой энергией и веществом. При определенных обстоятельствах ничтожно малое воздействие может приводить к значительным последствиям. Система может стать неустойчивой, и возврат к начальному состоянию может стать необязательным. Появляются точки бифуркации, в которых поведение системы неоднозначно. Возникают эффекты согласования, когда частицы как бы устанавливают связь друг с другом на макроскопических расстояниях, через макроскопические интервалы времени. В результате согласованного взаимодействия подсистем происходят процессы упорядочения, возникновения из хаоса определенных структур. Чем больше отклонение от равновесия, тем больший охват корреляциями и взаимосвязями.

Сказанное представляет интерес как для химии, так и для химической технологии. В прикладном аспекте наличие в системе обратных связей создает возможности эффективного управляющего воздействия на систему. На этом, в частности, основано создание гибких самоорганизующихся технологий, близких по своей природе к биофизическим и биохимическим процессам. Значительный интерес вызывают возможности управления колебательными процессами в гетерогенном катализе. Другое прикладное направление – использование уникальных свойств нелинейных химических систем. Здесь будет рассмотрено два примера: процессы полимеризации в среде Белоусова–Жаботинского и разработка реакционно-диффузионного компьютера.

2.4. ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СРЕДЕ БЕЛОУСОВА–ЖАБОТИНСКОГО

Среда Белоусова–Жаботинского содержит много разных радикалов, концентрация которых периодически изменяется во времени и в пространстве. Это дает возможность управлять процессами радикальной полимеризации. Один из самых простых примеров – периодическая изотермическая полимеризация акрилонитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ в среде Белоусова–Жаботинского, катализируемой катионами церия. Исходный мономер хорошо растворим в среде, а образующийся полимер – нет. Среда

с ионами церия сама по себе прозрачна. Это дает возможность судить о ходе реакции по помутнению раствора. В отсутствие колебаний (индукционный период) полимер не образуется. После запуска колебаний наибольшая скорость процесса полимеризации регистрируется по помутнению при максимальной концентрации ионов Ce^{4+} . Концентрация ионов Ce^{4+} колеблется с определенным периодом. Значительное помутнение раствора совпадает с максимумами этих колебаний; в промежутках мутность изменяется мало.

Немного иной аспект – управление свойствами растворов полимеров. Примером может служить колебание вязкости раствора N-изопропилакриламида в среде Белоусова–Жаботинского, катализируемой ионами рутения. Кислотность раствора регулируется акриламид-2-метилпропансульфоновой кислотой. Варьируя концентрацию полимера и/или температуру, можно изменять период колебаний вязкости в довольно широких пределах. Температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса.

Еще более интересна возможность зафиксировать пространственную структуру. Для этого система должна содержать сшивку. Так, при полимеризации акриламида в среде Белоусова–Жаботинского, катализируемой ферроином, образуется однородный полимер. Но если добавить в систему бис-акриламид в качестве сшивки, фиксируется волновая структура образующегося гидрогеля и рябь на поверхности материала.

Наконец, одним из самых интригующих направлений является создание биомиметиков с периодически изменяющимися свойствами. Одним из примеров служит поли(N-изопропилакриламид) с ковалентно иммобилизованным катализатором реакции Белоусова–Жаботинского. При наличии в системе всех реагентов наблюдается периодический переход материала «растворимый – нерастворимый» без какого-либо изменения внешних условий. Если материал приготовлен в виде геля, наблюдается его периодическое набухание, также без изменения внешних условий. У функциональных материалов с такими свойствами много потенциальных приложений.

Отметим, что ряд современных подходов в этой области перекликается с идеями, высказанными в 1952 году британским математиком Аланом Тьюрингом в статье «The Chemical Basis of Morphogenesis».

2.5. РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЙ КОМПЬЮТЕР

Если однажды мы захотим создать компьютер, близкий по мощности и вычислительной сложности к человеческому мозгу, я бы сделал ставку на один из вариантов химических или молекулярных вычислений.

Франтишек Стефанек

Работы по созданию реакционно-диффузионного компьютера – один из интересных примеров зарождающейся технологии (emergence technology). Они базируются на парадигме, принципиально отличающейся от парадигмы фон-Неймана, лежащей в основе используемых сейчас компьютеров. Основным стимулом этих работ являются задачи чрезвычайно большой вычислительной сложности, с которыми традиционные компьютеры справляются плохо. Например, задачи распознавания образов. Такие альтернативы, как нейронные сети, использующие ту же самую полупроводниковую электронику, не позволяют существенно повысить эффективность решения подобных задач. Это заставляет задуматься не только о другой архитектуре компьютера, но и о другой элементной базе. Одно из возможных направлений – использование нелинейной динамики биомолекул. Действительно, биомолекулярные системы способны решать задачи большой вычислительной сложности, в частности задачи, требующие принятия решений. Это достигается за счет того, что биомолекулы демонстрируют сложные примитивы операций по обработке информации. Существует корреляция между сложностью динамических процессов, лежащих в основе обработки информации, и логической сложностью операций, выполняемых системой. Это порождает интерес к устройствам для обработки информации на основе сложных нелинейных сред. Выигрыш при этом ожидается не столько за счет увеличения скорости операций, сколько за счет усложнения логических примитивов, эквивалентных большому числу элементарных бинарных операций.

Одно из таких устройств разрабатывается в настоящее время на основе среды Белоусова-Жаботинского, катализируемой бипиридилем рутения. Особенность этой среды – чувствительность к видимому свету. Ее способность обрабатывать изображения была впервые продемонстрирована в 1989 году. Затем были теоретически (в терминах клеточных автоматов) обоснованы вычислительные возможности такой среды и продемонстрированы простые операции.

Схема устройства показана на рис. 2.4. Катализатор иммобилизован на плоской подложке, что существенно увеличивает разрешающую способность. Среда Белоусова–Жаботинского размещается в слое толщиной 0.5–1.5 мм. Подвод реагентов и отвод продуктов организованы таким образом, чтобы все концентрации оставались неизменными. Температура также поддерживается постоянной. Ввод информации в такую систему осуществляется с помощью проектора, который проектирует на поверхность среды картинку, предварительно подготовленную с помощью обычного компьютера. Используемый при этом свет должен быть однородным. Считывание (вывод) информации осуществляется посредством очень чувствительной видеокамеры, позволяющей регистрировать возникающие структуры. Считанная информация анализируется с помощью обычного компьютера. Переключение между проектором и видеокамерой обеспечивается с помощью подвижного зеркала.

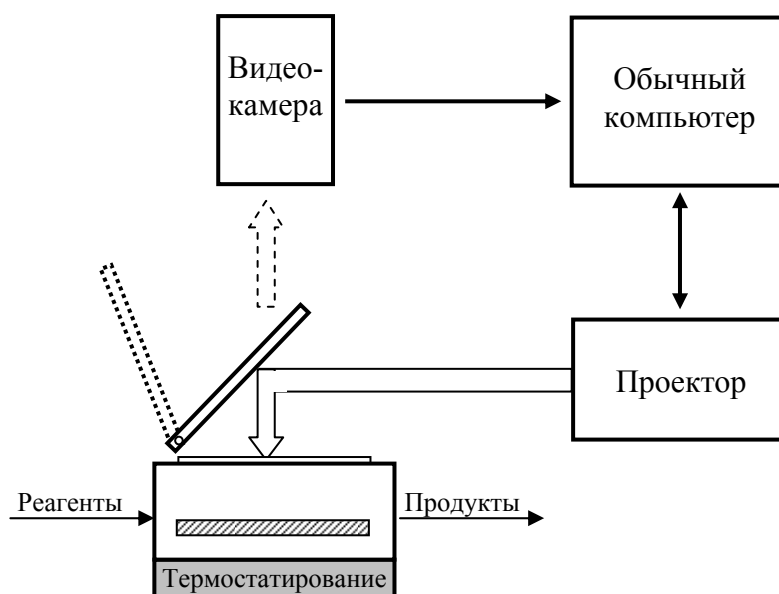


Рис. 2.4. Схема работы химического компьютера

Простейший пример обработки изображения таким компьютером схематически показан на рис 2.5. На поверхность среды Белоусова–Жаботинского проецируется белая окружность на черном фоне. Такое пространственно неоднородное распределение интенсивности света приводит к запуску реакции и эволюции введенного изображения. Наблюдается чередование негативного и позитивного изображений,

четкость которых также закономерно изменяется во времени. Возбужденная среда хранит введенную информацию достаточно долго.

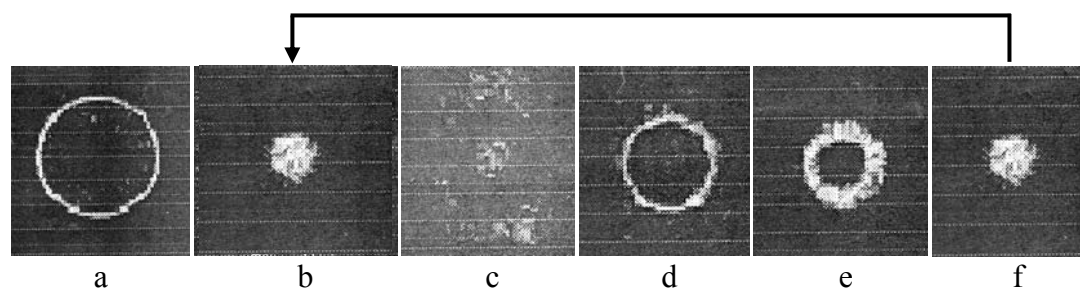


Рис. 2.5. Эволюция простого черно-белого рисунка в среде Белоусова–Жаботинского: а – оригинал; б, с – эволюция негативного изображения; д, е – возникновение и эволюция позитивного изображения; ф – негативное изображение

В случае более сложных исходных образов возможны две группы операций: «акцентирование общих черт» за счет удаления незначительных деталей и «переключение на детали образа». Менять режимы можно, изменяя продолжительность экспозиции или состав среды, в частности, рН. Если на поверхность среды проектируется изображение с градациями серого цвета, области различной яркости проявляются на разных стадиях эволюции среды. Большая экспозиция приводит к усилению контуров, малая – к чередованию негативных и позитивных изображений. Изучая исходный образ при разных экспозициях, можно получить о нем довольно разнообразную информацию.

Реакция Белоусова–Жаботинского демонстрирует волновое поведение, и соответственно логические операции в реакционно-диффузионном компьютере основаны на взаимном усилении или ослаблении концентрационных волн. Это определяет основные отличительные черты такого компьютера. Данными оперируют, изменяя концентрации компонентов системы. Вычисления осуществляются с помощью протекающих химических реакций. В традиционном компьютере поток информации напоминает дорожный трафик, строго ограниченный по числу возможных направлений и очередности прохождения сигналов. В среде Белоусова–Жаботинского волны распространяются во всех направлениях, что теоретически в триллион раз увеличивает возможности переработки информации по сравнению с традиционными компьютерами. В системе протекает множество параллельных химических реакций, химические реакции и диффузия частиц происходят параллельно, мириады микрообъемов обновляют свое

состояние одновременно. В этом смысле реакционно-диффузионный компьютер параллельный. Еще одна важная отличительная черта – устойчивость. Если среду Белоусова–Жаботинского разделить на две части, ее топология восстанавливается очень быстро.

Волны в среде Белоусова–Жаботинского распространяются со скоростью несколько миллиметров в минуту, и этот параметр едва ли может быть кардинально улучшен. Поэтому реакционно-диффузионные компьютеры разрабатываются для задач, для которых современные ИТ технологии не предлагают приемлемых решений. К их числу относится управление бесструктурными (амебоподобными) роботами, тонкий контроль химической сборки, разработка «интеллектуальных» лекарственных препаратов, действие которых локально определяется биохимическим состоянием близлежащих клеток. Одно из академических направлений – моделирование функционирования нейронов головного мозга. Впрочем, в настоящее время успешно развиваются подходы к управлению пространственно-временными структурами на гораздо меньших масштабах, где распространение волн происходит гораздо быстрее. Не исключено, что со временем и они найдут применение в области компьютерной техники.

К основным направлениям развития этой технологии относится использование систем с более сложным поведением, например сопряженных реакций Белоусова–Жаботинского; систем, обладающих свойствами молекулярного распознавания; нелинейных процессов в твердых телах. Значительное усложнение пространственно-временной организации системы – осуществление реакции Белоусова–Жаботинского внутри липидной мембраны. Такой «микрореактор» моделирует клетку. При соприкосновении клеток возможна передача сигнала от одной к другой.

2.6. КАЧЕСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

На могилах биологических систем, не сумевших выдержать борьбы за существование, можно написать: «Они были слишком линейны для этого мира». ... Такая же судьба ожидает и математические модели, не учитывающие этой важной особенности.

А. М. Молчанов

Математической моделью нелинейной химической системы является система нелинейных автономных дифференциальных уравнений первого

порядка. Такие уравнения описывают скорость изменения некоторых величин, называемых фазовыми или динамическими переменными, от значений самих этих величин. Примеры фазовых переменных: концентрации химических веществ в реагирующей смеси, угол отклонения маятника от положения равновесия, численности популяций животных и растений в экологическом сообществе. Наряду с переменными уравнения включают в себя параметры, т. е. величины не изменяющиеся во времени. Примеры параметров: константы скоростей химических реакций, длина маятника.

Решение таких систем уравнений является сложной математической проблемой. В тех случаях, когда задача состоит в изучении возможных нелинейных режимов, значительный интерес представляет качественное изучение систем уравнений, даже в тех случаях, когда имеется точное количественное решение. Основы качественной теории динамических систем были заложены в конце XIX и начале XX столетий в трудах А. Пуанкаре, А. М. Ляпунова, А. А. Андронова и др.

Такой подход допускает наглядную интерпретацию в фазовом пространстве. Каждому возможному состоянию системы в этом пространстве отвечает одна точка. Она называется изображающей точкой. Изменению системы во времени соответствует движение изображающей точки, которая вычерчивает при этом фазовую траекторию. Если фазовых переменных две, то фазовая траектория – это гладкая кривая на плоскости. Фазовые траектории – это способ представить решения системы дифференциальных уравнений. Траектории, отвечающие различным начальным условиям, не пересекаются. Все множество различных траекторий полностью заполняет фазовое пространство. Совокупность траекторий при фиксированном значении параметров называется фазовым портретом. Фазовый портрет дает представление о режимах, возможных в системе при данных значениях параметров.

На плоскости структура фазового портрета определяется типом и взаимным расположением нескольких основных элементов: стационарных состояний, предельных циклов и сепаратрис. Всего на плоскости может быть пять стационарных состояний (рис. 2.6): устойчивый/неустойчивый узел, устойчивый/неустойчивый фокус и седло. В этих точках фазовой плоскости правые части системы уравнений обращаются в нуль. Устойчивость режима определяется поведением соседних траекторий. Устойчивые режимы притягивают ближайшие траектории, неустойчивые – отталкивают. Устойчивый узел или фокус соответствует установившемуся стационарному режиму, вблизи которого все малые возмущения затухают. Стационарное состояние типа седло принципиально отличается от других типов стационарных состояний. Имеется ровно две траектории, которые притягиваются к седлу (входящие сепаратрисы), и две траектории, выходящие из седла (выходящие сепаратрисы). Остальные траектории

могут подходить сколь угодно близко к седлу, но затем с течением времени будут удаляться от него. Такое стационарное состояние неустойчиво. Предельный цикл – это замкнутая траектория на фазовой плоскости. Она отвечает режиму периодических колебаний. Предельный цикл устойчив, если близлежащие траектории наматываются на него. Это соответствует режиму автоколебаний. Если траектории сматываются с цикла, он неустойчив. При анализе фазовых портретов помимо набора возможных режимов интерес представляют области их притяжения и границы этих областей. На плоскости границами могут быть входящие сепаратрисы или неустойчивые предельные циклы.

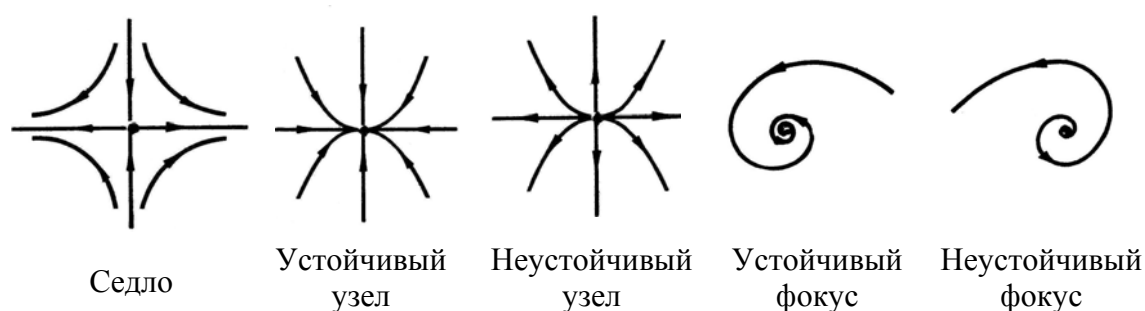


Рис. 2.6. Элементы фазового портрета на плоскости

Пример, приведенный на рис. 2.7 иллюстрирует эти общие соображения. На портрете имеются стационарные состояния всех основных типов и устойчивый предельный цикл. Обратим внимание на два режима: режим автоколебаний G и устойчивый стационарный режим P_5 . Области начальных значений, из которых устанавливается каждый из этих режимов, разделены входящими сепаратрисами седла P_4 . Возможны различные интерпретации такого портрета. Наглядна следующая экологическая интерпретация. Автоколебательный режим соответствует равновесию, установившемуся в природе между жуками-вредителями и поедающими их птицами. Человек решает уничтожить часть жуков-вредителей с помощью инсектицидов. Это выводит систему из заштрихованной области. Но в результате со временем установится стационарное состояние P_5 , которому отвечает большая численность вредных жуков (другого стационарного состояния в этой системе нет). Получили результат, противоположный цели. Этот простой пример наглядно иллюстрирует характер информации об изучаемой системе, которая может быть получена с помощью фазового портрета.

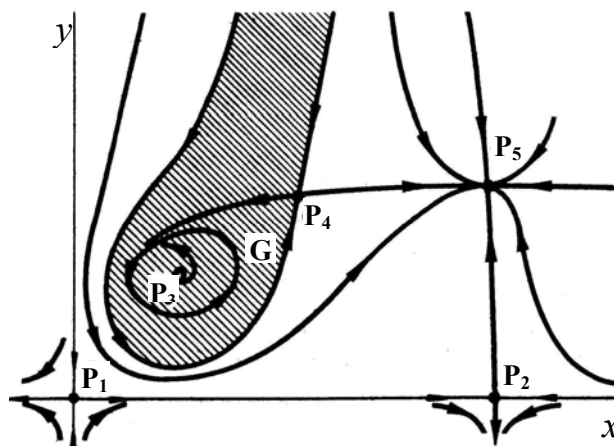


Рис. 2.7. Пример простого фазового портрета на плоскости

Одно из важных свойств фазового портрета – (грубая) структурная устойчивость. Этот термин означает, что при небольших изменениях параметров системы топологическая структура фазового портрета (набор состояний и их взаимное расположение) не изменяется. На плоскости большинство систем обладает этим свойством. Таким образом, для каждого фазового портрета существует область изменения параметров системы, в которой его топологическая структура неизменна. Однако по достижении одним или несколькими параметрами системы некоторых критических значений, один из режимов может претерпеть качественное изменение. Например, при определенной температуре стационарное протекание химической реакции сменяется колебательным. Происходит изменение топологической структуры фазового портрета. Качественные перестройки фазового портрета называются бифуркациями.

В системах с одним параметром встречаются лишь самые простые бифуркации. Для стационарных состояний типичны две бифуркации: (i) слияние и исчезновение двух стационарных состояний (или, наоборот, возникновение двух стационарных состояний); (ii) потеря устойчивости стационарного состояния, сопровождающаяся рождением устойчивого малого предельного цикла (либо исчезновением малого неустойчивого цикла). Если параметра два, то эти бифуркации сохраняются и добавляются новые. Такие бифуркации сложнее. Про них говорят, что они имеют коразмерность два. При переходе к трем параметрам сохраняются бифуркации коразмерностей один и два и добавляются новые бифуркации коразмерности три и т. д. Таким образом, возникает задача разбиения всего пространства параметров системы на области с качественно различными фазовыми портретами. Необходимо перечислить все возможные в системе бифуркации и установить критические значения параметров, разбивающих

все пространство параметров на области с различным динамическим поведением. В результате получаем параметрический портрет.

Изучаемую нелинейную систему характеризуют полный набор фазовых портретов и параметрический портрет с указанием соответствующего фазового портрета для каждой его области.

2.6.1. Целенаправленный поиск химических осцилляторов

В основе такого поиска лежит нелинейная система, включающая в себя два уравнения:

$$\begin{aligned} dx/dt &= (-x^3 - \mu x + \lambda) - \eta y \\ dy/dt &= (x - y)/\tau \end{aligned} \quad (2.18)$$

где η – параметр обратной связи, τ – параметр релаксации, λ и μ – подгоночные параметры.

При $\eta=0$ первое уравнение дает для x три стационарных состояния: два устойчивых и одно неустойчивое. При достаточно больших значениях η и τ система переходит в режим колебаний. Параметрический портрет системы четырехмерный. При фиксированных значениях двух параметров, μ и τ , его двумерное сечение может быть представлено как показано на рис. 2.8. Имеется область бистабильности, область колебаний и две области, соответствующие двум различным стационарным режимам.

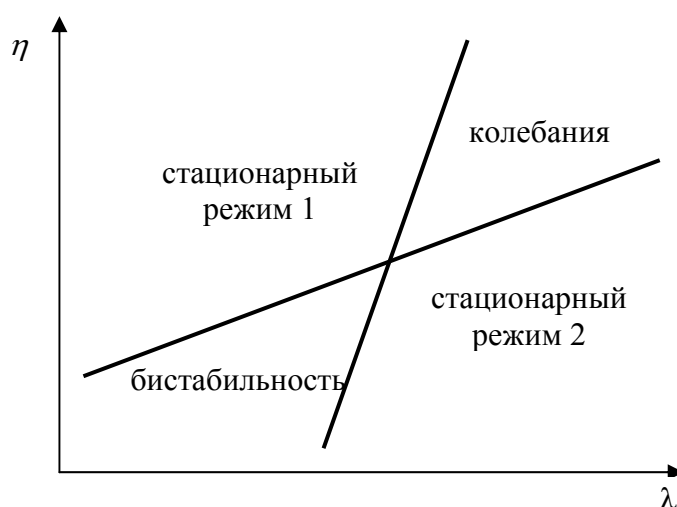


Рис. 2.8. Двумерное сечение параметрического портрета системы (2.18)

Схожие закономерности наблюдаются во многих химических системах с автокаталитическими реакциями. Это подсказывает алгоритм поиска. Выбирают автокаталитическую реакцию. В проточном реакторе для нее ищут область бистабильности. Если такую область удалось найти, переходят к поиску частиц, которые могут обеспечить обратную связь при реакциях с компонентами системы и сузят область бистабильности. Далее увеличивают концентрацию таких частиц, стремясь стянуть область бистабильности в точку и перейти в режим колебаний. По этому алгоритму были найдены десятки химических осцилляторов. Первый из них – это система «хлорит – иодат – арсенит».

2.6.2. Модельная реакция гетерогенного катализа: окисление CO на платине

Окисление монооксида углерода на платине – одна из основных и наиболее изученных модельных реакций гетерогенного катализа, демонстрирующая в эксперименте все основные типы динамического поведения. Она имеет и прикладное значение. Очистка выхлопных газов – одна из важных экологических проблем. Рассмотрим упрощенный модельный механизм реакции:



где $(PtCO)$ – нереакционноспособная форма CO на поверхности. Записанный механизм включает в себя семь элементарных стадий: уравнения 1, 2 и 4 объединяют по две элементарные стадии, прямую и обратную. При условии постоянства температуры и концентраций веществ в газовой фазе он описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[PtO]}{dt} &= 2k_1[Pt]^2 - 2k_{-1}[PtO]^2 - k_3[PtO][PtCO] \\ \frac{d[PtCO]}{dt} &= k_2[Pt] - k_{-2}[PtCO] - k_3[PtO][PtCO] \\ \frac{d[(PtCO)]}{dt} &= k_4[Pt] - k_{-4}[(PtCO)] \end{aligned} \quad . \quad (2.20)$$

Концентрации веществ в газовой фазе включены в константы. Нижний индекс константы соответствует номеру реакции. Знак « \leftrightarrow » указывает на соответствие обратной реакции. Запишем эту систему в более компактном виде:

$$\begin{cases} \dot{x} = 2k_1z^2 - 2k_{-1}x^2 - k_3xy \\ \dot{y} = k_2z - k_{-2}y - k_3xy \\ \dot{s} = k_4z - k_{-4}s \end{cases} \quad (2.21)$$

Здесь z , x , y , s – безразмерные концентрации Pt, PtO, PtCO и (PtCO) соответственно ($z=1-x-y-s$); k_i – параметры модели, являющиеся комбинациями констант скоростей элементарных реакций и концентраций веществ в газовой фазе, поддерживаемых постоянными.

Система включает три дифференциальных уравнения, и ее фазовые портреты трехмерны. Но в одном из измерений стационарные состояния и циклы экспоненциально устойчивы. Благодаря этому все особенности проявляются на плоских портретах. Для рассматриваемой системы найдено 23 существенно разных фазовых портрета, обладающих грубой устойчивостью. Они приведены на рис. 2.9. Устойчивые предельные циклы показаны сплошной линией, неустойчивые – пунктиром. Им соответствуют колебательные режимы в системе. Портрет № 2 – первый среди всех, на котором имеются колебания. На портретах также есть поведение типа триггер – скачкообразный переход из одного стационарного состояния в другое, отделенное от первого сепаратрисой. Примером может служить портрет № 5.

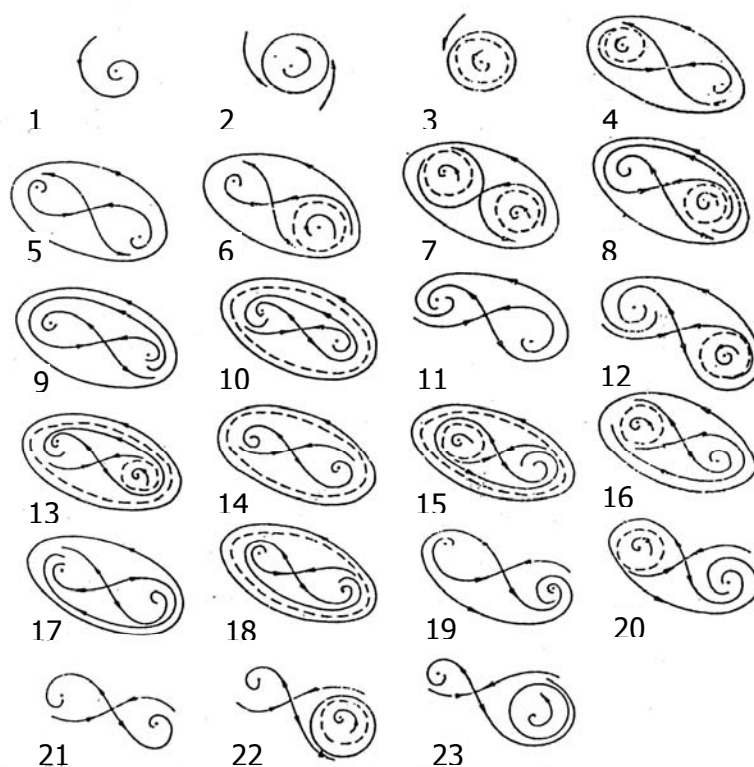


Рис. 2.9. Все фазовые портреты системы (2.21)

Критические значения параметров, при которых изменяется топологическая структура фазового портрета, разбивают все пространство параметров на области, соответствующие разному динамическому поведению. Пространство параметров семимерно и приходится выбирать представительные проекции, которые можно изобразить на плоскости. На рис. 2.10 показана одна из таких проекций на плоскость $(k_2, k_4/k_4)$, оказавшаяся достаточно информативной. Рисунок образован четырьмя линиями.

1. Линия кратных стационарных состояний L_Δ разделяет области существования одного и трех стационарных состояний. «Внутри» этой линии – три стационарных состояния, «снаружи» – одно.
2. Линия нейтральных стационарных состояний L_σ определяет границу устойчивости стационарных состояний. При ее пересечении устойчивый цикл становится неустойчивым, или наоборот.

Взаимное расположение этих двух линий дает информацию о числе и устойчивости стационарных состояний системы. Это линии локальных бифуркаций.

3. На линии петли сепаратрисы L_s период колебаний возрастает до бесконечности.
4. Линия кратных циклов L_c – это линия слияния двух колебательных режимов: устойчивого и неустойчивого.

Эти две линии определяют границы, на которых происходит жесткое исчезновение автоколебаний. Они являются линиями нелокальных бифуркаций. Указанные четыре линии разбивают плоскость параметров на области одинакового динамического поведения. Каждой такой области однозначно соответствует фазовый портрет системы определенной структуры. Соответствие фазовых портретов указано номерами.

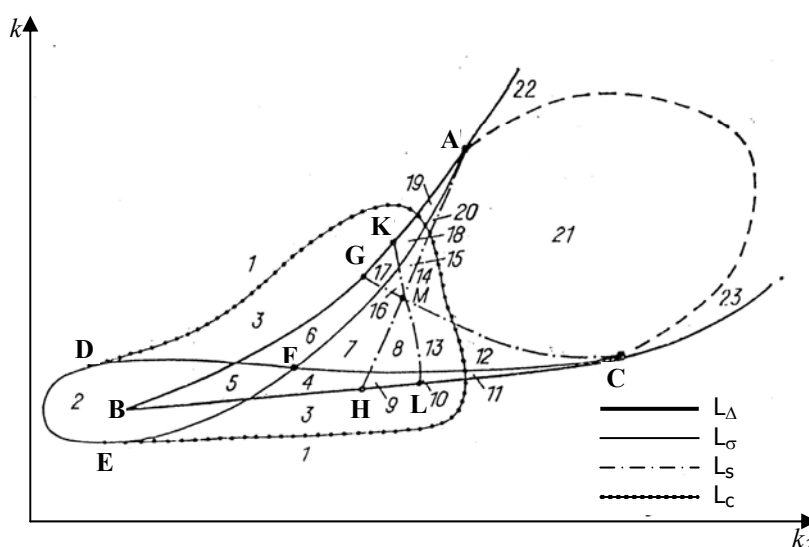


Рис. 2.10. Двумерное сечение параметрического портрета системы (2.21)

Анализ этой проекции параметрического портрета показывает, что наибольшее многообразие динамического поведения в системе наблюдается при сочетании в ней триггерного и автоколебательного поведения. Соответствующая область представляет собой пересечение угла АФС и заштрихованной части. Здесь можно наблюдать два устойчивых стационарных состояния и автоколебательный режим. Область существования автоколебательного режима ограничивается на рисунке линией L_c и участком DE линии L_σ . При попадании параметрической точки внутрь этой области через линию L_σ происходит мягкое возбуждение автоколебаний, т. е. появляются колебания малой амплитуды. И наоборот, при выходе из области через эту линию наблюдается мягкое исчезновение колебаний. Выход же через линию L_c приводит к жесткому срыву автоколебаний и установлению стационарного режима. Однако при обратном движении наблюдается гистерезис: линия L_c проходится как бы незамеченной, и система остается в стационарном состоянии. Устойчивость теряется только по достижении линии L_σ и система скачком выходит на автоколебательный режим конечной амплитуды.

Таким образом, построение параметрического портрета позволяет выделить область множественности стационарных состояний, указать область существования устойчивых колебаний, указать параметрические границы мягкого и жесткого возникновения и исчезновения колебаний, выявить возможность сложного взаимодействия между стационарными и колебательными режимами. Современные методы (полевая электронная микроскопия, полевая ионная микроскопия и т. д.) позволяют экспериментально наблюдать колебательные режимы этой реакции и других гетерогенно-каталитических реакций.

Литература, рекомендуемая для углубленного изучения раздела: [4, 24, 25, 44, 68, 79, 85, 100].

Контрольные вопросы – стр. 245.