

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И.Максимов

ВВЕДЕНИЕ В НЕЛИНЕЙНУЮ ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 537.521

Максимов А.И. Введение в нелинейную физическую химию: учебное пособие /А.И. Максимов; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2010.- 174 с.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с лекционным курсом «Основы нелинейной физической химии», читаемым студентам ВХК (факультет теоретической и прикладной химии). В нём рассмотрены три основных раздела: отклонения от равновесия, неравновесность и нелинейность; самоорганизация в нелинейных системах, детерминизм и хаос; самоорганизация в живой и неживой природе. В качестве важнейших примеров, иллюстрирующих эффекты самоорганизации в неживой природе, рассмотрены колебательные химические реакции, лазерная термохимии и нелинейная плазмохимия. Математическое моделирование нелинейных динамических систем выделено в отдельную главу. В то же время элементы математического аппарата рассматриваются и при изложении основного материала.

Табл. 16 Ил. 103

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: доктор химических наук, профессор А. М. Колкер (Институт химии растворов РАН); доктор химических наук В. А. Падохин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Максимов А. И., 2010

© Ивановский государственный
химико - технологический
университет, 2010

Оглавление

	стр
Предисловие	3
Глава I. Термодинамическое равновесие. Нарушение равновесия. Виды неравновесных систем	8
1.1. Условия термодинамического равновесия	8
1.2. Статистическое описание систем многих частиц	9
1.3. Отклонение от равновесия с точки зрения статистического описания систем многих частиц	14
1.4. Вдали от равновесия	19
1.5. Линейная равновесная область. Исходные принципы линейной неравновесной термодинамики	29
Глава II. Неравновесность и нелинейность	32
2.1. Феноменология необратимости	32
<i>Предсказуемость и обратимость в динамике</i>	32
<i>Феноменология в динамике: силы трения и упругости</i>	33
<i>Феноменология термодинамического равновесия: макроскопическая обратимость</i>	33
<i>Феноменология необратимости в термодинамике: внешняя мотивация</i>	34
<i>Феноменология обратимости: внутренняя мотивация</i>	36
Глава III. Детерминизм и хаос	39
3.1. Ещё раз о самоорганизации. Чего не учитывают классические законы?	39
3.2. Детерминированный хаос. Элементы математического описания	40
<i>Детерминированность</i>	46
<i>Хаос</i>	47
<i>Устойчивость и неустойчивость</i>	47
<i>Нелинейность</i>	49
<i>Неустойчивость и нелинейное ограничение</i>	49
<i>Фазовый портрет генератора Ван дер Поля</i>	54
<i>Детерминированный хаос</i>	56
<i>Гамильтоновы системы</i>	57
<i>Диссипативные системы</i>	58
<i>Вероятностные свойства детерминированных систем</i>	60
<i>Странные аттракторы</i>	61
Глава IV. Математическое моделирование нелинейных динамических систем	62
4.1. Динамическая упорядоченность	62
4.2. Физико-математические основы описания динамики	

нелинейных процессов с помощью дифференциальных уравнений	64
4.2.1. Изоклины	64
4.2.2. Особые точки	66
4.2.3. Устойчивость физико-химической системы и устойчивость решений дифференциальных уравнений	69
4.3. Дополнительное разъяснение раздела 4.2. Некоторые примеры	72
4.4. Точечные отображения. Элементы теории катастроф	76
<i>Структурная устойчивость и неустойчивость функций</i>	77
<i>Бифуркации стационарных состояний</i>	79
<i>Дискретные отображения. Отображение Пуанкаре</i>	80
<i>Отображения Пуанкаре</i>	85
<i>Сечения Пуанкаре</i>	85
Глава V. Порядок в живой природе	87
5.1. Проявления временной организации	87
<i>Колебания в соотношении популяций хищника и его добычи</i>	87
<i>Периодическое поведение животных организмов</i>	89
5.2. Проявления пространственной самоорганизации	90
Глава VI. Порядок в неживой природе. «Термодинамические» системы	97
6.1. Термокинетические осцилляторы	97
6.2. Тепловые волны на поверхности катализатора	99
6.3. Колебательные химические реакции	106
<i>Химические осцилляторы</i>	106
<i>Критерии эволюции системы и устойчивость стационарных состояний</i>	109
<i>Системы, допускающие термодинамическое описание</i>	109
<i>Системы, далекие от термодинамического равновесия</i>	109
<i>Колебательные химические реакции в «термодинамических» системах</i>	110
<i>Виды колебательных реакций</i>	110
<i>Нелинейность химических колебательных систем</i>	111
<i>Реакция Белоусова-Жаботинского</i>	111
<i>Другие колебательные реакции и их модели</i>	114
<i>Разложение пероксида водорода, катализируемое йодатом (реакция Брея-Либавски)</i>	115
<i>Периодические йодные часы (реакция Бриггса-Раушера)</i>	116
<i>Каталитическое окисление CO</i>	118
6.4. Лазерная термохимия	119
<i>Макроскопическая кинетика термодинамических процессов при лазерном нагреве</i>	119
<i>Введение. История вопроса</i>	119
<i>Термохимические процессы, стимулированные лазерным излучением в гомогенных средах</i>	120

<i>Макроскопическая неравновесность и обратные связи</i>	120
<i>Бифуркации химического состояния среды</i>	121
<i>Переходные режимы и метастабильное упорядочение</i>	122
<i>Термохимические процессы при лазерном нагреве металлов</i>	125
<i>Кинетика и динамика гетерогенных реакций, морфология поверхности</i>	125
<i>Физико-химические процессы при лазерном нагреве жидкостей</i>	127
<i>Термо- и электрохимическая неустойчивость при лазерном нагреве поглощающих электролитов</i>	127
<i>Диссипативные структуры при лазерном нагреве тонких слоев жидкости</i>	129
Глава VII. Порядок в неживой природе. Системы далекие от равновесия. Нелинейные эффекты и самоорганизация в плазмохимии	129
7.1. Разделение неравновесной плазмы на подсистемы. Типы обратных связей	130
7.2. Физико-химические процессы в плазме и их влияние на возникновение нелинейных свойств неравновесной плазмы	131
<i>Механизмы возникновения нелинейности химически реагирующей неравновесной плазмы</i>	131
<i>Реакции заряженных частиц</i>	134
<i>Функция распределения электронов по энергиям</i>	134
<i>Баланс электронов. Ион-молекулярные взаимодействия</i>	134
<i>Анализ важнейших реакций заряженных частиц</i>	137
<i>Процессы ионизации</i>	137
<i>Захват электронов</i>	137
<i>Разрушение отрицательных ионов</i>	137
<i>Ион-молекулярные реакции</i>	137
<i>Объемная рекомбинация заряженных частиц</i>	138
<i>Диффузия заряженных частиц и гетерогенная рекомбинация</i>	138
<i>Реакции нейтральных частиц</i>	138
<i>Гомогенные взаимодействия нейтральных активных частиц</i>	138
7.3. Механизм обратной связи в химически реагирующей плазме	139
7.4. Некоторые формальные модели нелинейной неравновесной плазмы	141
7.4.1. Подсистема объемных химических реакций. Колебательные реакции, инициируемые плазмой	141
<i>Модифицированный брюсселятор</i>	142
7.4.2. Подсистема гетерогенных химических реакций. Влияние газообразных продуктов плазменного травления на динамику модифицирования поверхностных свойств полимеров. Плазмохимический «гетерогенный» осциллятор	144
7.4.3. Плазмохимический осциллятор (динамика изменений объемных свойств плазмы при наличии обратной связи)	146

7.4.4. Влияние химических превращений на баланс зарядов. Бистабильность	147
7.4.5. Взаимосвязь подсистемы гетерогенных химических реакций с тепловым резервуаром. «Локальный» взрыв	151
7.5. Экспериментальные наблюдения эффектов самоорганизации в химически реагирующей нелинейной плазме пониженного давления	155
<i>Результаты визуальных наблюдений</i>	155
<i>Экспериментальные исследования динамики изменений параметров тлеющего разряда низкого давления с химически реагирующей граничной поверхностью</i>	156
<i>Обобщение экспериментальных данных и предварительный анализ эволюции химически реагирующей плазмы</i>	157
<i>Переходный период</i>	157
<i>Типы асимптотического поведения химически активной плазмы</i>	160
7.6. Проявление нелинейности в физических свойствах неравновесной плазмы и её химическая активность	165
<i>Химическая активность Т – и Н – форм кислородной плазмы</i>	167
<i>Проявление нелинейных свойств системы плазма-полимер в процессе модифицирования полимеров</i>	168
7.7. Проявление нелинейности в физических свойствах тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом	169
Заключение	173
Список рекомендуемой литературы	174

Наш темный глаз печально
слеп,
и только плоскость
нам знакома.
Наш мир широкий только
склеп
в подвале
творческого дома.

Ф. Сологуб

На опрокинутый кувшин.....1923

Предисловие

Внимательно посмотрев на хорошо знакомые нам разделы классической физической химии, мы можем обратить внимание на то, что в фундаментальных основах её основных разделов лежат линейные соотношения. Вспомним также, что фактически хорошо знакомая нам физическая химия преимущественно имеет дело с системами равновесными или близкими к состоянию равновесия. Это касается также и классической химической кинетики, в которой несложно увидеть выражения типа Больцмановского распределения, проявляющееся, например, в уравнении Аррениуса. В то же время реальные процессы всегда протекают в системах большей или меньшей степени неравновесных. Реальные процессы всегда связаны с разнообразными потоками, которые лишь в ограниченном диапазоне условий описываются линейными соотношениями. Как мы в дальнейшем убедимся, большое отклонение систем от равновесного состояния всегда связано с возникновением у них нелинейных свойств.

Глава I. Термодинамическое равновесие. Нарушение равновесия. Виды неравновесных систем

1.1. Условия термодинамического равновесия

Начиная изучать курс классической феноменологической термодинамики, мы, прежде всего, определяем понятие термодинамически равновесной системы. Позже мы сформулируем все строгие условия термодинамического равновесия, а сейчас подчеркнём его важнейшие качественные признаки. *Равновесная система неизменна во времени и однородна в пространстве.* Отсюда с неизбежностью вытекает, что в равновесной системе не могут идти никакие процессы (например, химические) и не могут распространяться потоки (частиц, зарядов, тепла, массы и т.д.). Что же тогда даёт классическая термодинамика?

Она позволяет точно описать состояние равновесной системы, которые, как мы знаем, характеризуются такими величинами, как давление, объём, температура, концентрации химических компонентов.

Взаимосвязанные изменения этих величин, вызванные внешними по отношению к этой системе причинами, ведут к переходу системы в новое состояние. *Это новое состояние термодинамика также точно описывает.* Таким образом, мы знаем исходное и конечное состояние, но ничего не можем сказать о пути перехода между ними – о процессе. Мы только можем, сравнивая характеристики исходного и конечного состояний, судить о возможности перехода между ними. Более того, оказывается, что из упомянутых выше величин, характеризующих состояние, мы можем скомбинировать другие величины. Их изменения при переходах между состояниями не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным условиями. По определению эти комбинации характеристик нужно назвать потенциалами. Это термодинамические потенциалы. Они разные в зависимости от того, какие характеристики систем поддерживаются постоянными. Например, при $p, T = const$ это потенциал Гиббса (G), при $V, T = const$ - потенциал Гельмгольца (свободная энергия F). Рассчитав изменения этих потенциалов, мы можем судить о вероятности перехода между состояниями при указанных фиксированных характеристиках.

Но, подчеркнём ещё раз, мы ничего не можем узнать о самом процессе перехода и в первую очередь мы не можем судить о времени, требуемом для перехода.

В классической термодинамике нет такого параметра – время.

Действительно, в термодинамике мы встречаемся только с одним процессом – квазистатическим. Он представляет собой (бесконечно медленный) переход между бесконечно близкими друг к другу состояниями равновесия. В реальности никого не интересуют бесконечно медленные процессы. В реальности, как правило, нужны процессы, идущие по возможности быстро. Более того, на практике при

осуществлении химических процессов в реакторах всегда одновременно существуют потоки – потоки массы и тепла, как минимум. Таким образом, *практически мы не имеем дело с равновесными системами, а всё, что мы знаем из термодинамики, применимо именно к равновесным системам. Как же быть? 1. Можем ли мы для реальных неравновесных систем применить все знания, накопленные классической равновесной термодинамикой? 2. Как ввести время в описание реальных систем, причём в описание на языке феноменологической (не статистической) классической термодинамики.*

Чтобы подойти к ответам на эти вопросы, определим более конкретно и точно условия термодинамического равновесия и попробуем понять, в чём суть нарушений равновесия, что такое неравновесные системы. При этом рассмотрим проблему с точки зрения феноменологического подхода термодинамики, а также с точки зрения физической кинетики (статистической физики).

В этой таблице у нас часто встречается упоминание о малом и большом отклонении от состояния равновесия. Возникает подозрение, что в этом «зарыта собака». Попробуем разобраться, в чём здесь дело. Начнём с попытки взглянуть на наши системы с точки зрения их статистического описания. Ограничимся при этом представлениями классической статистики.

1.2. Статистическое описание систем многих частиц

Цель статистического исследования состоит в описании и объяснении макроскопических свойств систем, состоящих из большого числа частиц. Макроскопические свойства выступают при этом как средние величины, рассчитываемые в соответствии с математическим аппаратом теории вероятности. Наиболее общей задачей статистической физики является нахождение распределения энергии в системе.

Основа метода статистики состоит в замене изучения изменений данной системы во времени на изучение совокупности многих аналогичных систем – ансамбля систем. При такой замене необходимо быть уверенным в том, что каждая система ансамбля рано или поздно пройдет через все стадии изменений, присущие системам данного типа. Это предположение составляет суть *эргодической гипотезы*. Системы удовлетворяющие (или почти удовлетворяющие) эргодической гипотезе, называются *эргодическими (квазиэргодическими)*.

Ниже мы ограничимся системами частиц, подчиняющимися классической механике. Состояние каждой частицы такой системы можно описать набором обобщенных координат q и обобщенных импульсов p .

Таблица 1.1. Условия равновесия и критерии отклонения от равновесия

	Равновесные системы		Неравновесные системы	
	Макроскопические критерии	Статистические критерии	Макроскопические критерии	Статистические критерии
1	$G, F, S \neq f(\bar{r}),$ $G, F, S \neq f(t)$	Распределение энергии по всем степеням свободы описывается Максвелл-Больцмановской функцией с единым для всех степеней свободы параметром – температурой. На каждую поступательную степень свободы приходится энергия $(1/2)kT$.	При малом отклонении от равновесия $G, F, S = f(\bar{r}),$ $G, F, S = f(t)$ При большом отклонении от равновесия термодинамические потенциалы не существуют	При малом отклонении от равновесия Максвелл-Больцмановский параметр – температура зависит от координат и времени. При большом отклонении от равновесия единого параметра распределения - температуры не существует. Функции распределения энергии по всем степеням свободы различны.
2	Все термодинамические потенциалы минимальны, энтропия максимальна	Справедлив принцип детального баланса, утверждающий, что при равновесии каждый элементарный акт в точности компенсируется встречным процессом, идущим в точности тем же путём	При малом отклонении от равновесия достижение стационарного состояния отвечает минимуму производства энтропии. При большом отклонении от равновесия направление эволюции системы определяется условием уменьшения функции Ляпунова, обращаемой вблизи равновесного состояния в энтропию.	При малом отклонении от равновесия принцип детального баланса выполняется локально, при большом отклонении не выполняется

3	Отсутствуют направленные потоки и процессы		Наличие потоков непрерывное условия существования неравновесных систем	
---	--	--	--	--

Обобщенными координатами называют параметры, определяющие конфигурацию системы. Таковы координаты центров масс молекул, валентные углы; углы, характеризующие ориентацию молекул в пространстве и т.д.

Число независимых обобщенных координат, необходимых для полного определения мгновенной конфигурации частицы - ζ , называется числом её степеней свободы. Конфигурацию системы N частиц полностью определяют ζN обобщенных координат

$$\begin{aligned}
 & q_{11}q_{12}q_{13}\dots\dots\dots q_{1\zeta} \\
 & q_{21}q_{22}q_{23}\dots\dots\dots q_{2\zeta} \\
 & \dots\dots\dots \\
 & \dots\dots\dots \\
 & \dots\dots\dots \\
 & q_{N1}q_{N2}q_{N3}\dots\dots\dots q_{N\zeta}
 \end{aligned}$$

Так как энергия системы частиц зависит не только от координат, но и от скоростей, для полного описания системы необходима еще одна характеристика. С этой целью удобно использовать обобщенный импульс – производную кинетической энергии по обобщенной скорости \dot{q}_k .

Для описания системы N частиц, каждая из которых обладает ζ степенями свободы, требуется, таким образом, не только ζN обобщенных координат, но еще столько же обобщенных импульсов. При этом полная энергия системы является функцией $2\zeta N$ обобщенных координат и импульсов:

$$E = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N, p_1, p_2, p_3, \dots, p_N). \quad (1.1)$$

Полная энергия системы может быть представлена как сумма потенциальной и кинетической энергии.

Система, потенциальная энергия которой зависит только от обобщенных координат, а кинетическая – только от обобщенных импульсов, называется консервативной.

Из того факта, что потенциальная энергия консервативной системы однозначно определяется её конфигурацией, следует существование потенциала силы W , изменение которого и определяет изменение потенциальной энергии. Производная потенциала по обобщенной координате дает силу, действующую на частицу. В то же время, сила – это производная обобщенного импульса по времени.

$$\frac{dp_k}{dt} = \frac{\partial W}{\partial q_k} = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial q_k}. \quad (1.2)$$

Так как кинетическая энергия не зависит от координат, то

$$\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial q_k} = \frac{\partial}{\partial q_k} (\varepsilon_p + \varepsilon_k) = \frac{\partial H}{\partial q_k}.$$

Здесь H - функция Гамильтона, равная полной энергии.

Теперь (1.2) можно записать в виде

$$\frac{dp_k}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (1.3)$$

В то же время можно показать, что

$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{dq_k}{dt}. \quad (1.4)$$

Выражения (1.3) и (1.4) называются каноническими уравнениями Гамильтона.

Для описания системы N частиц нужно $2\zeta N$ таких уравнений, отвечающих $2\zeta N$ независимым параметрам системы. *Эти параметры можно рассматривать как координаты в многомерном фазовом пространстве.*

2ζ - мерное пространство, отвечающее одной частице, называется μ - пространством.
 $2\zeta N$ - мерное пространство системы N частиц – Γ - пространство .

Таким образом, состояние системы можно однозначно описать, задавая координаты точки в Γ – пространстве. ***Это изображающая точка.*** Перемещение изображающей точки в Γ – пространстве отображает эволюцию системы во времени. Траектория изображающей точки в Γ – пространстве называется ***фазовой траекторией.***

Полная энергия изолированной системы постоянна. Следовательно, для такой системы

$$E = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_N, p_1, p_2, p_3, \dots, p_N) = const \quad (1.5)$$

Это уравнение $(2\zeta N - 1)$ -мерной поверхности в $2\zeta N$ - мерном пространстве. Такую поверхность называют ***гиперповерхностью энергии.*** Изображающая точка изолированной системы движется только по гиперповерхности энергии.

Итак, наша задача – понять, «как будет выглядеть» фазовое пространство при наличии термодинамического равновесия и что изменится при его нарушении. Исходя из сказанного выше, представляется очевидным, что «картина», которую мы хотим увидеть, это распределение частиц в фазовом пространстве, которое можно рассматривать как

совокупность обычного геометрического пространства и пространства импульсов (энергий, скоростей). Понятно также, что это распределение установится в результате перемещений частиц в геометрическом пространстве (включая колебания и вращения) и изменений их энергетических характеристик под действием внешних сил и межчастичных взаимодействий (соударений). Вторую составляющую можно рассматривать как перемещение частиц в пространстве импульсов (энергий, скоростей). Итак, наши частицы движутся в фазовом пространстве, которое отличается от привычного нам трехмерного геометрического пространства числом координат, которое может быть достаточно большим (шестимерное пространство в простейшем случае частиц без внутренних степеней свободы). Очевидно, что разобраться с этим распределением можно, если составить уравнение баланса, в котором учитывается, сколько частиц за единицу времени входит в каждый элементарный объём фазового пространства и сколько выходит из него, а затем решить это уравнение. Для стационарного состояния мы можем получить некоторую конкретную функцию. Своя функция получится и для равновесия (которое одновременно тоже есть стационарное состояние). Эта функция – функция распределения f по определению является величиной, умножение которой на элемент объёма (данного) пространства даёт вероятность нахождения частицы в этом элементе пространства. Таким образом, f есть плотность вероятности.

Записывая уравнение баланса, мы должны учесть, что в нашей системе существуют потоки. По существу ситуация здесь совершенно аналогично более знакомой нам на примере реактора, в котором течет газ или жидкость и одновременно протекают химические реакции. Уравнение баланса (частиц) и в том и в другом случае будет выглядеть практически одинаково. Это то, что называют уравнением неразрывности потока. Это основное уравнение для многих теорий сплошной среды – гидро - и аэродинамики, электродинамики. В стандартной математической записи оно имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \sum q_i \quad (1.6)$$

Сразу же разъясним его смысл. Локальное изменение плотности текущей субстанции определяется дивергенцией её плотности потока (т.е. разностью количества этой субстанции выходящего из элементарного объёма и количества входящего в этот объём) и тем, что математики называют мощностью источников и стоков. Сопоставим эти характеристики для случая потока газа или жидкости с химическими реакциями в обычном пространстве и потоками взаимодействующих частиц в фазовом пространстве.

Мы не будем даже записывать эти уравнения в явном виде, хотя можно упомянуть, что в случае химических реакций достаточно из этого уравнения исключить потоки (предположение о пространственной однородности), чтобы получить обычное хорошо известное уравнение

химической кинетики. Для нас сейчас более важно другое. Мы имеем уравнения в частных производных, решение которых даёт зависимость плотности нашей субстанции (в частном случае, концентрации реагентов, но также и функции распределения) от координат (обобщённых координат) и времени. Для условий стационарности остаётся только зависимость от координат. Вот эта зависимость от координат нас интересует, прежде всего. Ведь система координат нашего фазового пространства распадается на две составляющие: набор обычных координат (геометрическое пространство) и набор составляющих скоростей (импульсов). Вторую составляющую обычно называют пространством скоростей.

Отсюда следует, что при анализе условий равновесия и нарушения равновесия необходимо учитывать обе составляющие фазового пространства.

1.3. Отклонение от равновесия с точки зрения статистического описания систем многих частиц

Независимость равновесной функции распределения от геометрических координат можно рассматривать как аксиому, следующую из феноменологического определения понятия термодинамического равновесия. Хотя нужно сразу же сделать поправку. Эта однородность получится только при отсутствии в системе внешних полей. Так, всем хорошо известно, что в гравитационном поле распределение концентраций молекул описывается барометрической формулой.

Что же получается в случае термодинамического равновесия с распределением в пространстве скоростей? Мы уже упоминали, что вид равновесной функции распределения оказывается одинаковым для всех степеней свободы системы: для распределения по скоростям поступательного движения максвелловское распределение, для распределения по внутренним степеням свободы частиц (электронное возбуждение атомов и молекул, колебательное и вращательное возбуждение молекул) – больцмановское распределение. То же самое получается для распределений по энергиям любых состояний в конденсированной фазе. Везде мы видим «максвелл - больцмановский» множитель - $\exp(-\varepsilon/kT)$. Здесь ε - текущая энергия, k - постоянная Больцмана, T - величина, характеризующая систему в целом – **температура**.

Таблица 1.2.

	$\partial\rho/\partial t$	Поток	$\sum q_i$
Химические реакции	Локальное изменение концентрации одного из реагентов	Поток частиц данного реагента	Сумма скоростей образования данного реагента во всех одновременно идущих реакциях минус сумма скоростей расходования этого реагента во всех одновременно протекающих реакциях
Процессы в фазовом пространстве	Локальное изменение функции распределения (плотности вероятности)	Поток частиц в фазовом пространстве = их поток в геометрическом пространстве (концентрация, умноженная на скорость в геометрическом пространстве) + поток в пространстве скоростей (импульсов, энергий) = концентрация умноженная на скорость в пространстве скоростей, т.е. на ускорение	Сумма интегралов соударений = скорость изменений координат частиц в геометрическом пространстве и их скоростей (импульсов, энергий) в результате соударений

Теперь мы видим, что в равновесном случае независимыми от пространственных (геометрических) координат должны быть концентрации (без внешних полей) и температура (параметр равновесного распределения), а значит (как следствие) давление, удельный объём и далее все термодинамические характеристики. Кроме того, у нас появляется возможность классификации путей нарушения термодинамического равновесия и определения того, что можно считать малым или большим отклонением от равновесия.

Учитывая две составляющих функции распределения, сведём в таблицу основные (мысленные) варианты нарушения равновесия. При этом учтём, что мы подходим с точки зрения статистической физики, а не феноменологической науки – термодинамики. Следовательно, речь у нас пойдет лишь о концентрации частиц и их энергетических распределениях. Как мы уже упоминали, давление, удельный объём и другие макроскопические параметры в данном случае лишь производные концентраций и энергетических распределений.

Пример первого варианта отклонения от равновесия

Рассмотрим однородное твёрдое тело (для определённости) в виде параллелепипеда, нагреваемое с одного из концов. Из опыта известно, что в такой ситуации через твёрдое тело начнёт распространяться тепловой поток. В соответствии с известной формулой Фурье плотность теплового потока определяется градиентом температуры в твёрдом теле

$$I_q = -\chi \text{grad}T \quad (1.7)$$

Здесь χ - коэффициент теплопроводности.

Раз в системе существует поток, система неравновесная. В то же время мы используем понятие температуры, но температуры, являющейся функцией координат. Физически это означает, что при перемещении от точки к точке вдоль направления потока тепла изменяется внутренняя энергия системы, но взаимодействия между разными степенями свободы (в данном примере твёрдого тела) столь быстры, что успевают устанавливаться функция распределения по энергиям максвелл - больцмановского типа.

Таблица 1.3. Некоторые важнейшие варианты отклонения от равновесия.

	Геометрическое пространство	Пространство скоростей
Равновесие	Концентрации частиц не зависят от координат, распределение во всех точках пространства Максвелл – Больцмановское с единым параметром (температурой), также независимым от координат	Распределение энергий по всем степеням свободы имеет один вид максвелл - больцмановского распределения с единым параметром распределения – температурой.
Первый вариант отклонения от равновесия	Концентрация частиц зависит от координат. Распределение по энергиям во всех точках пространства Максвелл-Больцмановское, но температура зависит от геометрических координат	Распределение энергий по всем степеням свободы имеет один вид максвелл - больцмановского распределения с переменным параметром распределения – температурой, являющейся функцией координат.
Второй вариант отклонения от равновесия	Функции распределения энергии по каждой степени свободы различны и меняются от точки к точке геометрического пространства. Концентрации частиц также являются функциями координат.	Функции распределения по всем степеням свободы имеют разный вид. Единого параметра распределения (температуры) не существует.
Третий вариант отклонения от равновесия	Сильной зависимости свойств системы от координат геометрического пространства может не наблюдаться	Функции распределения энергии по некоторым степеням свободы могут различаться между собой и отличаться от равновесных

Пример второго варианта нарушения равновесия

Мысленно расположим в газе тяжёлых частиц (например, в инертном или молекулярном газе) два плоских электрода. Один из них –

фотокатод, облучаемый внешним источником света. Расстояние между электродами l . Между ними приложено постоянное напряжение U . Если пренебречь краевыми эффектами, поле между электродами можно считать однородным с напряженностью $E = U/l$. Через некоторое время после замыкания цепи в ней установится стационарный ток, связанный с переносом электронов между катодом и анодом. Понятно, что эта система существует за счёт энергии, отбираемой от источника внешней эдс. При этом поток энергии в системе будет передаваться от электрического поля к заряженным частицам – электронам, а от них в процессе соударений к атомам и (или) молекулам. Движение электронов в этих условиях имеет дрейфовый характер – на их хаотическое движение накладывается постоянное смещение в направлении действия внешнего поля. Устанавливается некоторое распределение электронов по энергиям трансляционного движения. Однако сейчас мы не будем искать это распределение, попробуем оценить среднюю энергию электронов, дрейфующих в газе под действием внешнего электрического поля, и сравним её со средней энергией атомов, в среде которых происходит дрейф. Мы помним, что при термодинамическом равновесии эти энергии должны быть равны.

Для оценок воспользуемся простейшей моделью одиночного электрона. Будем считать, что в любой момент стационарного движения электрона его средняя энергия одна и та же и равна ε . При каждом соударении электрон теряет малую долю своей энергии δ . Пройдя единичный путь в направлении поля, электрон приобретает от поля энергию $e \cdot E \cdot l$, где e – заряд электрона. При стационарном движении такую же энергию электрон расходует на этом пути при соударениях. Таким образом, потери энергии есть произведение числа соударений электрона за время прохождения им единичного пути на величину $\varepsilon \cdot \delta$. В свою очередь число соударений есть произведение частоты соударений электрона на время прохождения им единичного расстояния в направлении поля - $\nu \cdot \frac{1}{v_{dr}} = \nu \frac{1}{b_e E}$. Здесь скорость дрейфа мы определили как произведение подвижности электронов на напряжённость поля. Подвижность электронов сама падает с увеличением частоты соударений электрона и пропорциональна отношению заряда электрона к его массе $b_e = \frac{e}{m}$. Теперь мы имеем всё, чтобы составить уравнение баланса энергии электрона и из него определить среднюю энергию электрона.

$$e \cdot E \cdot l = \delta \cdot \varepsilon \cdot \nu \cdot \frac{mv}{e} \cdot \frac{1}{E}; \quad \varepsilon = \frac{1}{\delta} \frac{e^2}{mv^2} \cdot E^2 \quad (1.8)$$

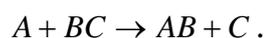
Подстановка в эту формулу численных значений всех величин (например, характерных для условий газового разряда низкого давления) приводит к средней энергии электрона в несколько электронвольт. Что же касается энергии трансляционного движения атомов, в нашей модели ток предполагается столь малым, что он практически не нагреет газ и его

температуру можно считать близкой к комнатной. Это значит, что средняя энергия трансляционного движения атомов не превышает $\approx 0,03 \text{ эВ}$, что в сто раз меньше энергии электронов. *О равновесии говорить не приходится.* При более строгом подходе мы должны рассчитать функцию распределения. Оказывается, что не только средняя энергии электронов по порядку величины превышает среднюю энергию атомов, но и сам вид функции распределения электронов по энергиям сильно зависит от характера их соударений с атомами и может быть весьма далёким от максвелловского распределения. Учесть возбуждение внутренних степеней свободы атомов (их возбуждённых электронных состояний) также можно расчётным путём. Их возбуждение происходит почти полностью в процессах соударений электронов с невозбуждёнными атомами, а распад – в результате излучательных переходов и гашений при межатомных столкновениях. Отметим сразу же, что при этом заведомо нарушается принцип детального баланса обязательный для равновесных условий. В результате распределение атомов по электронным возбуждённым состояниям подчас оказывается вообще не больцмановским, а если оно и близко к больцмановскому, то соответствующая этому распределению «температура возбуждения» сильно отличается от «эффективной температуры» электронов, также как и от температуры атомов.

Рассматривая молекулярный газ, мы должны учитывать возбуждение большего количества внутренних степеней свободы. Кроме электронных возбуждённых состояний это колебательные и вращательные возбуждения. К распределениям энергии по колебательным и вращательным степеням свободы можно подходить так же, как описано выше для электронных возбуждений. В результате для каждой из степеней свободы получается своя функция распределения. Хотя нужно отметить, что из-за очень сильной связи вращательного и поступательного движений молекул для них получаются близкие функции распределения, мало отличающиеся от равновесной.

Пример третьего варианта нарушения равновесного распределения

Рассмотрим газ в термостате, нагретый до высокой температуры. Первоначально в этой системе соблюдаются феноменологические и статистические критерии равновесия. В системе находится смесь газов $A...BC$, между которыми возможна обменная реакция, обладающая большой энергией активации



В таких реакциях активными могут быть колебательные или поступательные степени свободы. Предположим, что в нашем случае активна поступательная степень свободы. Более того, для простоты допустим, что для преодоления потенциального барьера и протекания реакции в элементарном акте соударения двух указанных частиц частица A должна обладать энергией, превышающей энергию активации (рис.1.1).

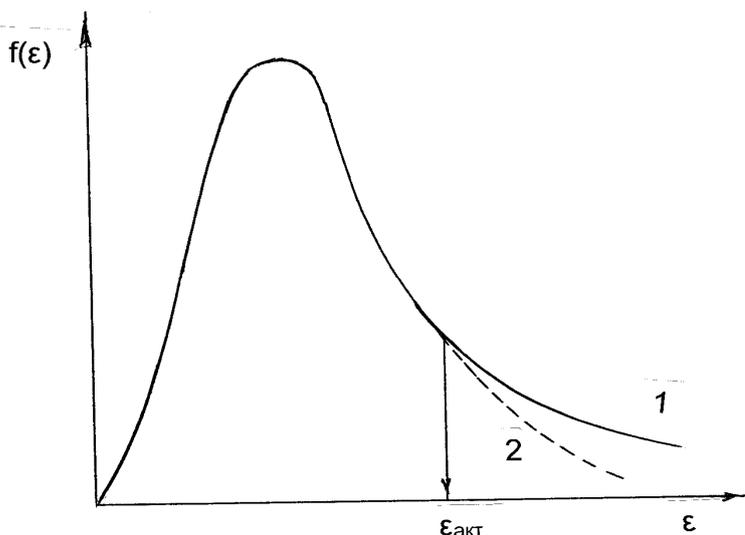


Рис.1.1. Искажение равновесной функции распределения при протекании процесса с большой энергией активации. 1 – равновесная функция распределения, 2 – неравновесная функция.

Но это значит, что частица A потеряет свою кинетическую энергию и суммарная кинетическая энергия продуктов будет меньше энергии исходных частиц. Таким образом, в балансе энергии частиц A необходимо учитывать ещё одну статью расхода – расход на химическую реакцию. Если скорость реакции мала, эта статья не вносит существенных изменений в баланс и распределение по энергиям (и скоростям) практически неотличимо от максвелловского. Однако в быстрых высокотемпературных газофазных реакциях это уже не так. Затраты энергии на химическое превращение уже не успевают компенсироваться обменом энергии при физических (не сопровождающихся химическими реакциями) соударениях. Функция распределения (распределение в пространстве скоростей) отклоняется от равновесной (рис.1.1). Как говорят, «урезается хвост функции распределения». При этом в геометрическом пространстве система может оставаться однородной. Разумеется, о равновесии всё равно говорить не приходится, ибо в системе протекает процесс, более того, весьма быстрый процесс.

1.4. Вдали от равновесия

Мы рассмотрели несколько примеров путей нарушения равновесия в системе и ввели качественные понятия «слабое» или «сильное» отклонение от равновесия. Сейчас мы проанализируем возможность количественного подхода к оценке отклонения от равновесия и посмотрим, что можно ожидать, когда это отклонение сильное, т.е. что будет вдали от равновесия. Так как процессы нарушения равновесия, особенно процессы, связанные с изменениями распределений в геометрическом пространстве и в пространстве скоростей качественно отличны, единой количественной

мерки отклонения от равновесия, вероятнее всего, найти нельзя. Однако некоторую информацию может дать анализ процессов возвращения к равновесию – процессов релаксации. К равновесию возвращается любая система, предоставленная сама себе, т.е. изолированная от нарушавшего равновесия внешнего воздействия. Разумеется, движение каждого параметра, характеризующего систему, к его равновесному значению будет происходить со своей скоростью. Тогда релаксацию системы в целом будет характеризовать самая малая из этих скоростей.

Пусть в некоторой системе значение параметра a при равновесии равно a_0 . При нарушении равновесия это значение изменилось и стало равным $a = a_0 + \Delta a$. Естественно Δa есть мера отклонения от равновесия данного параметра. В процессе релаксации величина Δa будет уменьшаться, стремясь к нулю. Разумно предположить, что скорость этого уменьшения растёт с ростом отклонения от равновесия, в простейшем случае – пропорциональна ему. Тогда

$$\frac{d(\Delta a)}{dt} = -k\Delta a, \quad (1.9)$$

где k - некоторая эффективная константа скорости.

Из выражения (1.9) сразу же получаем

$$\Delta a = \Delta a_0 \exp(-t/\tau) \quad (1.10)$$

$\tau = 1/k$ - не что иное, как время релаксации параметра a , а Δa_0 - начальное (максимальное) отклонение от равновесия.

В наших рассуждениях принципиально допущение о линейности связи скорости релаксационного процесса с величиной отклонения от равновесия. Мы использовали *линейное соотношение*. Если в системе выполняются линейные соотношения между потоками и вынуждающими их причинами, система ведёт себя «гладко». При релаксации она монотонно движется к состоянию равновесия, а при непрерывном воздействии этой внешней побуждающей причины, когда потоки в системе можно рассматривать как непрерывное возвращение к равновесию, состояние системы будет по всем параметрам *стационарным*. Эта монотонность и «спокойствие» будут нарушены, если система находится в состоянии, которое соответствует *нелинейным соотношениям* между потоками и вызывающими их причинами. *Такую систему мы будем рассматривать как находящуюся вдали от равновесия. В таких далёких от равновесия системах проявляются многие неожиданные свойства.*

Но прежде чем о них говорить вспомним немного истории.

В середине – второй половине 19 века появились две теории, которые на первый взгляд взаимно исключали друг друга. С одной стороны была в значительной степени завершена классическая термодинамика, предсказывавшая релаксацию (изолированных систем) к тепловому равновесию, что при распространении этого вывода на Вселенную привело к теории тепловой смерти вселенной. С другой стороны появилась теория Дарвина, говорящая о непрекращающемся

процессе структурообразования с усложнением живых организмов, т.е. о процессе, ведущем к уменьшению, а не к росту энтропии. Решение этого кажущегося парадокса было найдено лишь в 20-ом столетии. Его чётко сформулировал Э. Шредингер в своей книге «Что такое жизнь? - с точки зрения физики», изданной в 1944г. Он отметил, что биологические объекты не являются замкнутыми, а взаимодействуют со средой, в которой имеются потоки энергии и вещества, обусловленные, в конечном счёте, постоянным притоком солнечной радиации. Функционирование живого объекта основано на том, что он захватывает и пропускает через себя, модифицируя, часть этих потоков. Энтропия открытой системы может даже уменьшаться со временем благодаря уходу энтропии от системы в окружающую среду. Шредингер говорил, что организм «питается отрицательной энтропией». Поэтому существование открытых систем с нарастающей степенью упорядоченности не представляет собой парадокса с точки зрения неравновесной термодинамики. Как утверждал Шредингер, биологический организм - это «апериодический кристалл», т.е. высокоупорядоченная система, подобная твёрдому телу, но лишённая периодичности в расположении клеток, молекул, атомов.

Из приведённых рассуждений следует, что явление структурообразования или **самоорганизации** не есть уникальное свойство биологических систем. Аналогичные явления, пусть в более примитивных формах, должны иметь место и в «неживых» системах. Действительно, такие явления наблюдались и очень давно.

Так, хорошо известны, так называемые, ячейки Бенара, впервые описанные в самом начале 20 века. Суть явления заключается в следующем. В широкий плоский сосуд (типа чашки Петри) наливают вязкую жидкость (например, масло) и нагревают сосуд снизу. При малой интенсивности нагрева жидкость в сосуде спокойна. Тепловой поток передается снизу вверх теплопроводностью. Его можно описать уже упоминавшейся нами формулой Фурье. Повышение интенсивности нагрева приводит к тому, что теплопроводность не справляется с переносом тепла. Возникают конвективные потоки, возникает турбулентность, которую легко наблюдать визуально. Но если интенсивность нагрева увеличить ещё, картина вдруг меняется кардинально. На поверхности жидкости появляются чётко выделяющиеся шестиугольники. Вся жидкость разделяется на призматические ячейки. В каждой ячейке жидкость поднимается снизу вверх в её центра и опускается вниз по граням (рис.1.2).

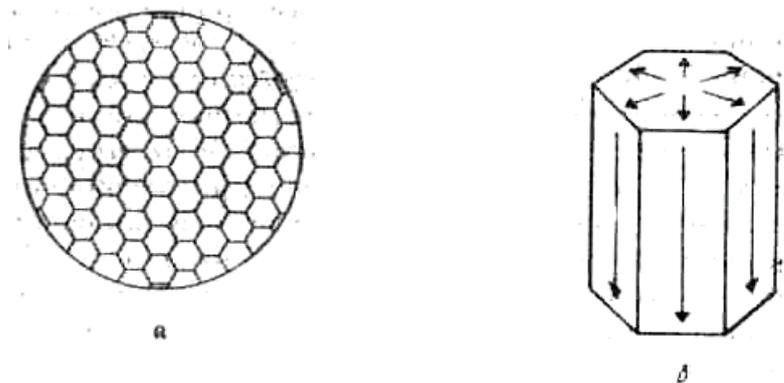


Рис. 1.2 Схема образования ячеек Бенара (а – структура ячеек, б – схема потоков жидкости в ячейке)

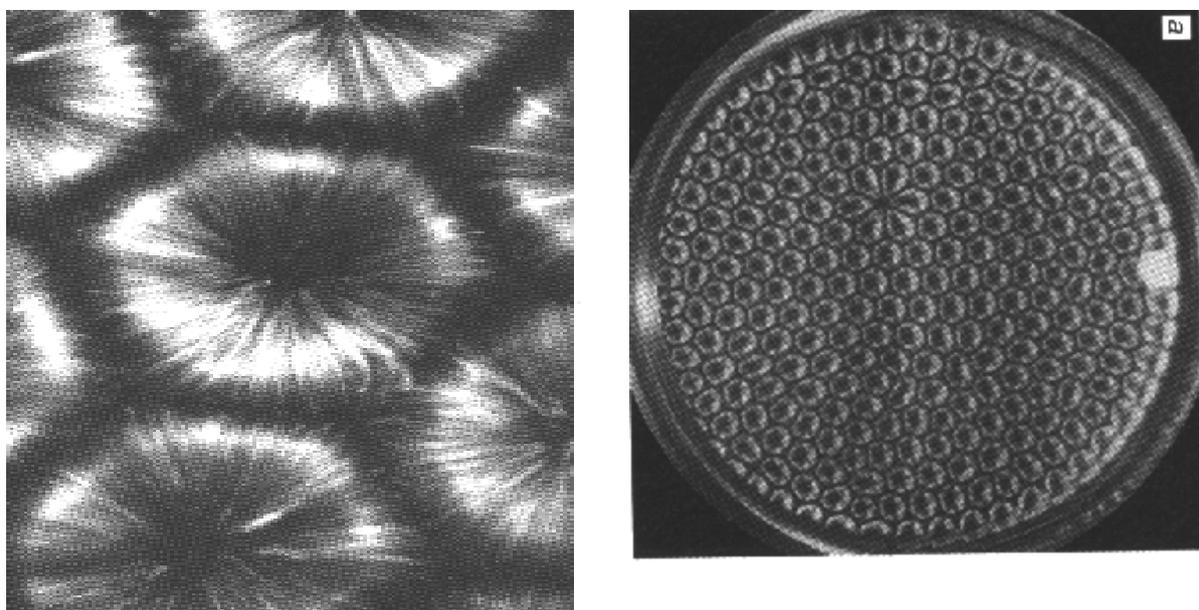


Рис.1.3. Внешний вид ячеек Бенара

Что же принципиально новое мы можем в этом явлении увидеть?

Когда тепловой поток через жидкость мал и жидкость внешне совершенно спокойна, движение её частичек полностью хаотично. Никакого признака упорядоченности здесь не видно. Мы находимся в линейной области – «работает» линейное соотношение – закон Фурье. Как мы отмечали, при увеличении теплового потока возникают конвективные потоки жидкости и турбулентность. Это значит в отдельных областях (в отдельных струйках) движение молекул получает некоторое общее направление. Это уже элементы согласованности в движении молекул, что должно соответствовать понижению энтропии системы. На третьем этапе эксперимента возникновение упорядоченности уже совершенно очевидно. На глаз видна «вдруг» возникшая структура. При такой организации потоков, как несложно догадаться, возможности переноса тепла максимальны. На втором и тем более на третьем этапе наша система уже

явно далека от равновесия. Свойства её нелинейны. Между потоками и вынуждающими причинами нет пропорциональности.

Итак, от полностью хаотического движения молекул система перешла к довольно жестко упорядоченному организованному движению. Произошла самоорганизация.

Мы рассмотрели один из видов самоорганизации – образование структур, которые Илья Пригожин назвал ***диссипативными структурами***. В отличие от равновесных структур, типичными примерами которых служат обычные кристаллы, диссипативные структуры образуются и сохраняются благодаря потоку энергии, проходящему через систему. Иным типом регулярного поведения являются *автоколебания* или их аналоги для распределённых систем – *автоволновые процессы* (термин «автоволны» введён в употребление Р.В. Хохловым).

Среди неравновесных систем, способных к самоорганизации, в живой природе широко встречаются так называемые *возбудимые среды*. Отдельный элемент возбудимой среды может находиться в одном из трёх качественно различных состояний – *покое, возбуждении и рефрактерности*. В отсутствие внешних воздействий сохраняется состояние покоя. Путём приложения внешнего воздействия элемент может быть переведён в состояние возбуждения. Побыв некоторое время в возбуждённом состоянии, элемент переходит в состояние рефрактерности, в котором он является невозбудимым. По прошествии определенно времени способность к возбуждению восстанавливается, и элемент возвращается к исходному состоянию покоя. Возбудимую среду можно представить себе как сеть, образованную такими элементами. По ней могут распространяться волны возбуждения.

Волна возбуждения движется по возбудимой среде без затухания, сохраняя постоянной свою форму и амплитуду. При её прохождении потери энергии полностью компенсируются за счёт подвода энергии из самой среды. Таким образом, она представляет собой *автоволну*.

Типичный пример автоволны возбуждения – нервный импульс. Этот электрический импульс бежит без затухания и искажений по нервному волокну диаметром менее 25 мкм и длиной до 1.5 м. Нервное волокно – проводник, но очень плохой. Его удельное сопротивление составляет 10^9 - 10^{10} Ом*см, что в 10^8 раз больше сопротивления медного провода того же диаметра. Если бы по мере движения нервного импульса к нему не подводилась непрерывно энергия, он затух бы очень быстро.

Примерно раз в секунду по сердцу пробегает автоволна – волна временного уменьшения разности электрических потенциалов между наружной и внутренней сторонами мембраны сердечных клеток. Распространяясь по сердцу, эта волна возбуждения запускает сокращение сердечной мышцы. Электрический потенциал, создаваемый волной, регистрируется на электрокардиограмме.

Нейтрофизиологические исследования свидетельствуют, что обработка информации в коре головного мозга ведётся не на уровне активности отдельных нейронов, что соответствовало бы принципу действия современных компьютеров. *Главную роль здесь играет взаимодействие между автоволнами возбуждения и торможения, охватывающими обширные участки мозга.*

Список примеров, иллюстрирующих биологическое значение автоволн, можно было бы продолжить. Эти примеры хорошо известны. Ещё Гельмгольц в середине 19 века измерил скорость нервного импульса (она составляет 1-100м/с). Волны электрического возбуждения в сердце исследуются экспериментально с начала 20 века.

Первая математическая модель возбудимой среды была предложена в 1946г. в работе Н. Винера и А. Розенблюта. Эта упрощенная модель описывает возбудимую среду в качестве сети из «дискретных автоматов» - элементов, способных пребывать всего в трёх состояниях. Переходы между состояниями осуществляются скачком, подчиняясь определённым правилам. Эти правила, управляющие сменой покоя, возбуждения и рефрактерности, были сформулированы нами выше.

Как показали Винер и Розенблют, построенная ими модель позволяет качественно объяснить основные режимы возбуждения в биологически активной среде – ткани сердечной мышцы. В дальнейшем исследования в рамках такой модели были продолжены видным советским математиком И. Гельфандом и его учениками. Эти работы долгое время оставались почти неизвестными среди физиков. Многие придерживались точки зрения, что теория возбудимых сред представляет собой феноменологический подход, отражающий специфику конкретных биологических систем.

Сегодня мы знаем, что это не так. Уже известно большое число возбудимых сред небиологического происхождения, в основе которых лежат простые физические и физико-химические процессы. Наиболее наглядный пример и, кстати, давно известный – волна горения в среде, способной к восстановлению исходного состояния.

Задача о движении фронта горения – волны распространения пламени – была решена в 1938г. Я.Б. Зельдовичем и Д.А. Франк - Каменецким. Ими было установлено, что в однородной по своим свойствам среде фронт горения движется с постоянной скоростью, однозначно определяемой параметрами самой среды и не зависящей от начальных условий. Универсальна и форма профиля такой волны.

Процесс распространения волны горения можно описать и на языке, близком к модели Винера - Розенблюта. Каждый элемент среды характеризуется тремя состояниями. До прохождения фронта волны он находится в покое. Возбуждённое состояние соответствует горению. После сгорания имеющегося запаса вещества элемент среды переходит в состояние рефрактерности, в котором он становится невозбудимым. Последующее восстановление свойств среды, т.е. переход из

рефрактерности в состояние покоя, отсутствует. После прохождения в среде обычной волны горения эту среду нельзя пожечь ещё раз. В этом главное отличие такой системы от биологических возбудимых сред.

Теперь ясно, что полной аналогии с распространением автоволн в биологических средах можно добиться, наделив среду способностью к восстановлению. Простейший пример, аналогичный рассмотренному выше – горения степи. При каждом прохождении волны пламени вся трава в степи сгорает, но затем она медленно отрастает вновь, так что степь можно поджечь снова. Степь, как возбудимая среда обладает, таким образом, свойством восстановления.

Возможна и другая ситуация. Пусть в процессе горения одновременно с повышением температуры начинает выделяться какое-то вещество (ингибитор), подавляющее горение. Если ингибитор выделяется достаточно быстро, горение будет приостановлено ещё до того, как будет израсходован весь запас горючего. Тогда по среде можно пустить вслед за первой вторую волну горения и так далее, до тех пор, пока не будет израсходовано всё горючее. Например, при горении выделяется столько дыма, что он сам гасит пламя. Длительность рефрактерного состояния в этом случае определяется временем, требуемым для того, чтобы «рассосался» ингибитор.

Сегодня ясно, что *процессы типа горения с восстановлением лежат в основе большинства известных возбудимых сред*. Далее мы покажем, что в подробно изученной химической возбудимой среде с реакцией Белоусова-Жаботинского осуществляется процесс окисления с последующим подавлением его за счёт выделения ингибитора. В данном случае, однако, тепловые эффекты процесса возбуждения малы и перенос возбуждения от одного элемента среды к другому обусловлен диффузией реагентов. Возбуждение автоволн в активной среде с реакцией Белоусова-Жаботинского можно наблюдать, осуществляя реакцию в тонком слое раствора сравнительно большой площади (например, в чашке Петри). Спиральные автоволны в такой системе показаны на рис.1.4.

Может возникнуть естественный вопрос: а что нового в физике автоволн возбуждения? В чём отличие автоволн от других, хорошо известных и изученных волновых процессов? Например, от электромагнитных или звуковых волн в линейных средах или уединённых волн (солитонов), распространяющихся в сильно нелинейных средах.

Автоволна возбуждения – это сильно нелинейное образование. Её распространение описывается существенно нелинейными уравнениями. Скорость, форма профиля и амплитуда такой волны возбуждения не зависят от начальных условий, приведших к её возникновению, и однозначно определяются свойствами среды. Такая волна локализована в пространстве - до и после её прохождения элементы среды находятся в состоянии покоя. Это отличает эту волну от волн в линейных средах.

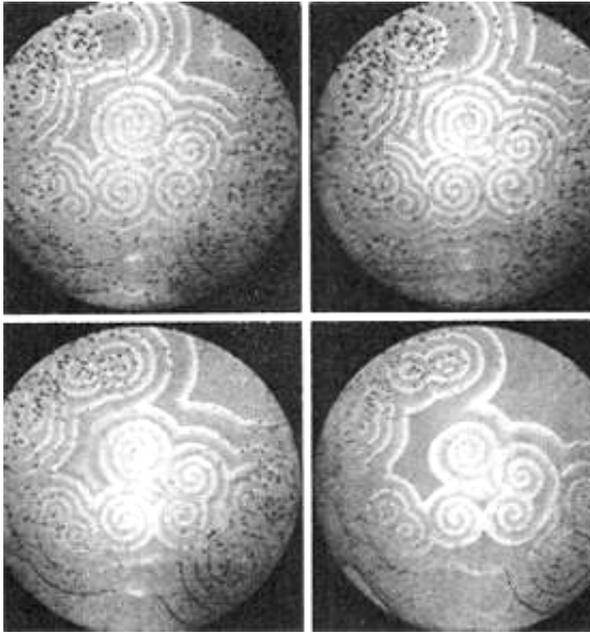


Рис.1.4. Спиральные волны в активной среде с реакцией Белоусова-Жаботинского

Примером волны в нелинейных средах, не являющейся автоволной, является солитон – уединённая волна в нелинейных консервативных средах, где отсутствует диссипация и нет внешнего подвода энергии. *Форма, скорость и амплитуда солитонов тоже сохраняются во времени. Это их свойство, однако, принципиально связано с отсутствием диссипации энергии. Если учесть энергетические потери, оказывается, что солитон будет тормозиться, теряя скорость и изменяя амплитуду.*

Даже, если возможность диссипации энергии полностью исключена, свойства солитонов оказываются отличными от свойств автоволн. Прежде всего, хотя форма, скорость и амплитуда данного солитона действительно сохраняются со временем, они зависят от начальных условий. Дело в том, что в одной и той же консервативной среде солитон может двигаться с различной скоростью и иметь разную амплитуду. Какие значения принимают эти параметры, зависит от условий, приведших к образованию солитона. Напомним, что все свойства автоволны в возбудимой среде полностью определяются лишь характеристиками самой среды.

Солитоны во многом подобны невзаимодействующим частицам. При столкновении они проходят друг сквозь друга не меняя своих параметров. В отличие от этого взаимодействие между автоволнами предельно сильное, хотя и локальное. При столкновении двух волн возбуждения они гасят друг друга. Это особенно ясно на примере волн горения в среде с восстановлением.

Наконец, принципиально новое свойство возбудимых сред – существование в таких средах автономных автоволновых источников. Если бросить в воду камень, от места падения отойдёт какое-то число волн, и после этого возбуждение волн прекратится. В активной среде

путём приложения однократного внешнего воздействия можно создать бесконечно долго функционирующий источник, периодически испускающий волны возбуждения. Такие источники взаимодействуют между собой, так что более быстрые из них подавляют низкочастотные. *В результате наблюдаются эффекты синхронизации: элементы среды совершают колебания с частотой, навязываемой наиболее быстрым источником.* В неоднородной среде идут процессы размножения источников, ведущие к хаотизации автоволнового режима. В биологически активной среде – ткани сердечной мышцы – хаотический автоволновый режим известен. Это – фибрилляция, при которой сокращения сердца как целого прекращаются, происходят лишь хаотические подёргивания его отдельных участков и сердце перестаёт нагнетать кровь. Возникновение фибрилляции означает остановку работы сердца, т.е. клиническую смерть. В медицинской практике при реанимации используют дефибрилляторы. К сердцу подводят короткий электрический импульс (напряжение около 5кВ, ток до 20А, длительность около 10^{-2} с).

Как уже отмечалось, давно известным примером автоволны является нервный импульс, изучавшийся Гельмгольцем ещё в 1850г. Свойства нервного импульса, типичные для автоволн (универсальная форма и амплитуда, не зависящие от начальных условий, и аннигиляция при столкновениях) были установлены в 20-х и 30-х годах 19 века.

После изобретения в начале 20 века методов регистрации электрической активности сердца, распространяющиеся волны возбуждения были обнаружены в ткани сердечной мышцы. У волн возбуждения в сердечной ткани были найдены все те же свойства, что и нервного импульса. Было обнаружено, что в ткани сердца возможна циркуляция волн возбуждения вокруг анатомических препятствий. К началу 40-х годов 20 века уже было известно, что весьма близкими свойствами обладают и волны возбуждения в коре головного мозга.

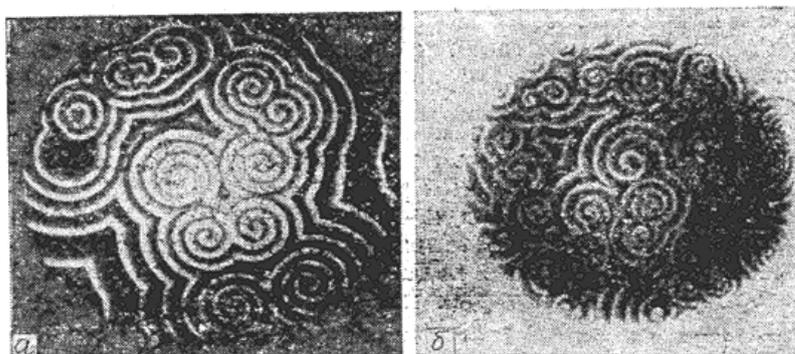


Рис.1.5. Спиральные волны: а – в реакции Белоусова – Жаботинского; б – в монослое популяции коллективных амёб.

Примеры автоволн в различных средах приведены на рис.1.5-1.7. Это не только активная среда с реакцией Белоусова-Жаботинского и

биологическая среда – сетчатка глаза цыплёнка, но и монослой популяции коллективных амёб.

Коллективные амёбы *Dictyostelium discoideum* при наличии достаточного питания живут в виде одноклеточных организмов. Однако при голодании они сползаются и образуют многоклеточный организм, который впоследствии даёт споры, способные пережить неблагоприятные условия.

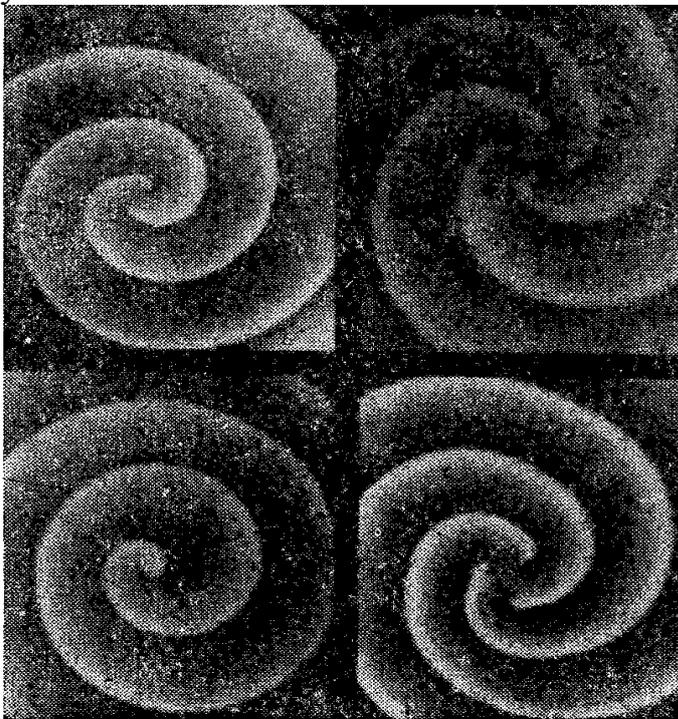


Рис.1.6. Разные типы спиральных волн в среде с реакцией Белоусова-Жаботинского

Установлено, что движение амёб управляется распределением по среде некоторого вещества – морфогена. Клетки амёбы синтезируют и накапливают в себе молекулы морфогена и способны «высвободить» его запас в окружающую среду, если концентрация морфогена в ней повысилась. Освободившееся количество морфогена распространяется по среде за счёт диффузии и заставляет «сработать» следующие клетки, выбросив в среду свою порцию морфогена. В результате по среде распространяется автоволна – волна повышенной концентрации морфогена. После прохождения волны «разрядившиеся» клетки начинают вновь накапливать за счёт синтеза порцию морфогена и по прошествии некоторого времени (это время рефрактерности) способны «срабатывать» вновь. Клетки по-разному рассеивают свет, когда они находятся в покое и в момент выброса морфогена. На фотографии видно, что клетки, находящиеся в стадии выброса морфогена, лежат на спиралях (более светлые области). Спирали вращаются, совершая один оборот примерно за 5 минут. Испускаемые ими волны движутся со скоростью несколько миллиметров в минуту.



Рис. 1.7. Спиральная волна распространяющейся депрессии в сетчатке глаза цыплёнка. Препарат - задняя полусфера разрезанного по экватору глаза цыплёнка; в центре расположена пересекающая сетчатку до $2/3$ размера непроницаемая для волны перегородка. Волна, отмеченная стрелкой, выглядит более тёмной по отношению к сетчатке.

Резюме

Таким образом, мы установили, что анализ равновесия и всевозможных по механизму отклонений от равновесия приводит к широкому спектру состояний, которые условно можно разделить на три больших области: равновесие, малое отклонение от равновесия – линейные системы, и большое отклонение от равновесия – нелинейные системы. Поведение систем в нелинейной области, как правило, наиболее сложное и интересное. В сильно нелинейной области, когда нарушение равновесия связано с нарушениями распределения в пространстве скоростей (энергий), термодинамический подход принципиально невозможен. В линейной и слабо нелинейной области такой подход работает. Мы его рассмотрим применительно только к линейной области.

1.5. Линейная неравновесная область. Исходные принципы линейной неравновесной термодинамики

Сформулируем нашу задачу следующим образом:

1. Каким условиям должна удовлетворять неравновесная система, чтобы для её анализа можно было использовать положения классической феноменологической термодинамики.

2. Как это сделать?

Другими словами как построить феноменологическую науку, которая использовала бы принципы классической феноменологической термодинамики, но в то же время учитывала наличие в системе потоков вещества и энергии.

Возможность применения классической феноменологической термодинамики к неравновесным системам мы, по существу, уже определили в нашем первом примере отклонения от равновесия. Речь идёт о ситуации, когда равновесная функция распределения в пространстве скоростей по форме не нарушается и лишь основной её параметр (температура, а значит и связанные с ней феноменологические характеристики) зависит от координат в геометрическом пространстве. Мы можем это же положение выразить иначе. *Условия термодинамического равновесия выполняются локально, т.е. в пределах малой области пространства, где температуру можно считать приближённо постоянной.*

Итак, первое условие, дающее возможность применять положения классической феноменологической термодинамики – наличие **локального термодинамического равновесия (ЛТР)**. Неравновесная термодинамика, которая при этом будет построена, будет **локальной термодинамикой**.

Теперь необходимо каким-то образом включить в создаваемую феноменологическую науку потоки вещества и энергии. Так как мы строим феноменологическую науку, потоки тоже должны быть описаны на феноменологическом уровне. Один из таких потоков мы уже встречали. Это поток тепла, описываемый формулой Фурье. Другие, тоже нам знакомые, приведены в таблице 1.4.

Все эти выражения нам давно и достаточно хорошо знакомы. Здесь для нас важнейшими является то, что все эти потоки описываются однотипными линейными соотношениями. Приведённые потоки пропорциональны вынуждающим (обобщённым) силам, в качестве которых здесь выступают градиенты соответствующих величин. Несложно понять, что если при отсутствии внешней силы реакция также отсутствует, в области малых воздействий реальную зависимость всегда можно аппроксимировать линейной. Учитывая это, а, также опираясь на экспериментальные данные, обобщим наше представление о линейных соотношениях.

Таблица 1.4. Известные соотношения для некоторых важнейших потоков

Поток	Соотношение	Закон
Тепла	$I_q = -\chi grad T$	Фурье, χ - коэффициент теплопроводности

2) предположение о выполнении линейных соотношений между обобщёнными потоками и обобщёнными силами,

3) соотношение взаимности Онзагера, утверждающее, что взаимные влияния потоков одинаковы.

*Использование этих постулатов совместно с аппаратом классической термодинамики позволяет построить замкнутую феноменологическую науку **линейную** неравновесную термодинамику – локальную термодинамику.*

Глава II. Неравновесность и нелинейность

2.1. Феноменология необратимости

Предсказуемость и обратимость в динамике

Возникновение математической физики в широком смысле слова было непосредственно связано с идеей о существовании *локальных законов природы*. Речь идет о взаимосвязях между физическими величинами, формулируемыми на языке дифференциальных уравнений. Решение этих уравнений с учетом начальных и граничных условий однозначно определяет эволюцию рассматриваемой системы. Принципиальная возможность полной предсказуемости - основное в концепции детерминизма, наиболее отчетливо провозглашенной П.С. Лапласом.

Исторически первой областью физики, в которой такая программа оказалась успешной, была небесная механика. Её локальные законы - уравнения движения Ньютона для гравитационно взаимодействующих масс - инвариантны относительно смены знака времени. Из отсутствия указаний на стрелу времени в уравнениях движения следует обратимость их решений, т.е. возможность получить начальное состояние из конечного. Детерминистическое, обратимое во времени описание стало идеалом научного познания в классической физике. С ним отождествляются традиционные представления о регулярности и порядке.

В середине 18 века идея локальных законов была впервые обобщена на сплошную среду, которую уже нельзя описать конечным набором координат и скоростей. Так появилась гидродинамика идеальной жидкости, где законы движения формулируются на языке обратимых дифференциальных уравнений с частными производными. Аналогичная ситуация сложилась в оптике, затем в электродинамике, но роль гравитации здесь играло другое фундаментальное взаимодействие - электромагнитное, а роль сплошной среды предназначалась эфиру. Теория относительности радикально изменила существовавшие взгляды на пространство и время, сохранив при этом основные черты классического

идеала. Квантовая механика привела к новым представлениям о состоянии системы и процессе измерения, но эволюция этого состояния также подчиняется детерминистическому, обратимому уравнению Шредингера.

Феноменология в динамике: силы трения и упругости

С начала развития теоретической физики было ясно, что обратимые уравнения динамики не исчерпывают того математического аппарата, который необходим для истолкования экспериментально наблюдаемых фактов. Так, наряду с гравитацией пришлось ввести силы трения, без которых маятник, однажды возбужденный, колебался бы вечно, а тело на наклонной плоскости никогда не могло бы находиться в покое. Эти силы (вязкое трение, сухое трение), как теперь ясно, имеют электромагнитную природу, но выразить их через фундаментальное взаимодействие и сегодня чрезвычайно трудно. Неудивительно поэтому, что трение вводилось феноменологически, т.е. как непосредственное следствие экспериментальных данных, полученных на рассматриваемом уровне описания. В этом разительное отличие от небесной механики, где гравитационное взаимодействие имеет тот же вид, который оно имело бы для системы микроскопических частиц, - следствие фундаментальности закона Всемирного тяготения.

Силы трения приводят к рассеянию механической энергии и необратимости уравнений движения. *Появляется стрела времени, хотя детерминизм при этом сохраняется.* Другие силы, также вводимые феноменологически и имеющие электромагнитное происхождение, например силы упругости в твердых телах, жидкостях и газах, являются в хорошем приближении консервативными (подобно гравитационному притяжению) и сами по себе не приводят ни к рассеянию механической энергии, ни к необратимости.

Феноменология термодинамического равновесия: макроскопическая обратимость

Учет сил трения в перечисленных и аналогичных им проблемах при их принципиальном отличии от гравитации означал лишь некоторую поправку, хотя иногда и весьма существенную, к консервативному приближению. Последнее, при этом остается разумным предельным случаем, и характер научного мышления не претерпевает каких-либо радикальных изменений. Напротив, давно известные тепловые явления предстали областью, совершенно от механических явлений обособленной. Неудивительны первоначальные попытки (и притом успешные) сохранить хотя бы отдаленную связь с механикой сплошной среды, представляя теплоту как весьма специфическую непрерывную и невесомую субстанцию - теплород, а температуру - как некоторый аналог давления в сплошной среде. Предписанным этой субстанции стремлением к равномерному распределению и объяснялось её перетекание от нагретого тела, в котором, как предполагалось, концентрация теплорода выше, к

менее нагретому (подобно тому, как жидкость перетекает в область пониженного давления). Расширение же тел при нагревании объяснялось поглощением теплорода.

Неспособность объяснить непрерывное образование тепла при трении тел друг о друга привела, в конечном счете, к отказу от этой теории. Однако все её реальные достижения сохраняют силу и, более того, многократно перекрываются, если наряду с потенциальной и кинетической энергиями (точнее, их частью, зависящей от скорости и положения системы как целого), вводится не вытекающее из макроскопической механики представление о внутренней энергии сплошной среды (в простейшем случае идеального газа зависящей только от температуры). К тому же теплота и оказывается тем “резервуаром”, который впитывает рассеянную механическую энергию, обеспечивая справедливость первого закона термодинамики в термомеханической системе.

Подобно тому, как механическое равновесие в однородно деформируемой сплошной среде реализуется при равенстве давлений (степени напряженности) во всех ее точках, тепловое равновесие требует равенства температур (степени нагретости). Поскольку в этом смысле температура играет роль давления, то естественна необходимость ещё в одной термодинамической характеристике, которая соответствовала бы по своей роли объему (обратной плотности) в механике. Именно такой внутренней количественной характеристикой состояния объема сплошной среды является энтропия. Если в механических системах равновесные процессы могут протекать, строго говоря, лишь при бесконечно медленном изменении (или постоянстве) давления и объема, то обратимое протекание термомеханических процессов требует также бесконечно медленного изменения (или постоянства) температуры и энтропии. Такие обратимые процессы и реализуются в идеализированных тепловых или, точнее, термомеханических машинах, каковым, соответствует, например, цикл Карно. Таким образом, в равновесных термомеханических системах удастся “спасти” закон сохранения энергии и обратимость при равновесных процессах только благодаря введению бесконечно медленно изменяющихся немеханических величин: тепловой энергии, энтропии и температуры.

Обратимая (равновесная) термодинамика кардинально отличается от обратимой механики в том отношении, что её соотношения не предполагают какой-либо конкретной модели взаимодействия и, следовательно, являются универсальными, т.е. применимыми к макроскопическим системам различной природы. Именно поэтому после открытия С. Карно и Р. Клаузиусом феноменологических законов равновесной термодинамики термодинамический аспект во все большей степени выходит на первый план в физике.

Феноменология необратимости в термодинамике: внешняя мотивация

Зависящие от времени неравновесные тепловые явления - аналог динамических процессов в механике - стали объектом теоретической физики практически одновременно с равновесными, в рамках той же концепции теплорода. Гипотеза о сохранении количества теплорода (на современном языке - тепловой энергии) позволила французскому математику и физики Ж. Фурье вывести уравнение теплопроводности, которое в отличие от уравнений консервативной динамики является необратимым во времени. При отсутствии механической компоненты единственной движущей силой процесса является градиент температуры. Необратимость выступает здесь в чистом виде, а не как “исправление” обратимого приближения (как, например, в случае маятника с затуханием), предсказуемость же полностью сохраняется.

В необратимых процессах должен вступать в силу знак неравенства во втором законе термодинамики: изолированная система может эволюционировать только в сторону возрастания энтропии. *Однако использование понятий “температура” и “энтропия” в неравновесной термодинамике наталкивается на принципиальную трудность: они определяются и теоретически и экспериментально только в равновесном случае.*

При интерпретации второго закона термодинамики можно, конечно, считать, что речь идет об энтропии начального и конечного равновесных состояний. Но как быть с уравнением теплопроводности, в котором температура рассматривается как непрерывно изменяющаяся во времени и в пространстве величина? Эту проблему мы уже рассматривали выше и знаем, что разъясняет ситуацию постепенно сформировавшаяся концепция локального равновесия, ставшая фундаментом всей неравновесной термодинамики, включая теории диффузии, вязкого течения жидкости и химических процессов. Основанные на этом понятии, двух других постулатах и законах сохранения энергии, массы и импульса уравнения линейной неравновесной термодинамики, описывающие системы, близкие к равновесию, принципиально отличны от обратимых уравнений небесной механики, гидродинамики идеальной жидкости, электродинамики, теории относительности и квантовой механики. Они содержат стрелу времени, и это никак нельзя исправить, если мы хотим остаться в согласии с экспериментальными фактами.

Гипотеза об атомно-молекулярной структуре сплошных сред и связанная с ней кинетическая модель тепловых явлений предельно обострили конфликт между динамическим и термодинамическим подходами.

Каким образом необратимые уравнения термодинамики могут вытекать из обратимых (на атомно-молекулярном уровне) динамических уравнений? Попытки ответить на этот вопрос начались более ста лет назад, со знаменитых работ Л. Больцмана и продолжаются по сей день. Точка здесь еще не поставлена. Но уже можно увидеть контуры будущего

ответа, причем столь неожиданные, что они заслуживают самого заинтересованного внимания.

Феноменология необратимости: внутренняя мотивация

Мы подробно остановились на том, как внешние причины, то есть поиск согласия с экспериментальными фактами, привели к необходимости необратимого описания термомеханических явлений. Однако необратимость диктуется и чисто внутренними причинами, т.е. с неизбежностью проявляется как бы изнутри обратимого описания сплошной среды. Примером может служить континуальная модель сжимаемой жидкости (газа), в которой давление P (упругая сила на единицу площади) есть нелинейная функция плотности $\rho = 1/V$, где V - объем единицы массы. Поскольку внутренняя энергия, совпадающая при чисто механическом описании с потенциальной энергией есть $E(V) = -\int PdV$, то уравнение состояния, т.е. связь между P и V , имеет вид

$$P(V) = -\frac{dE(V)}{dV}.$$

Тогда ньютоновские уравнения движения для бесконечно малого объема жидкости представляют собой систему нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными по трем пространственным координатам и времени, описывающую перенос массы и импульса. Сохранение механической энергии должно вытекать из этих уравнений.

Предположим, что в такой нелинейной среде создано некоторое начальное возмущение, которое затем распространяется в соответствии с законами движения. Из-за нелинейной зависимости давления от плотности скорость точки среды зависит от интенсивности возмущения в этой точке. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Запишем для элементарного объема сплошной среды уравнение 2^{ого} закона Ньютона

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial p}{\partial x}, \quad (2.1)$$

где ξ - смещение (массы) вещества, $\left(\frac{\partial \xi}{\partial x} = \varepsilon$ - деформация), $p = f(\rho)$ - давление, являющееся функцией плотности (уравнение состояния).

Распространение волны сжатия сопровождается отклонением давления и плотности вещества от их равновесных значений p_0, ρ_0

$$p = p_0 + \Delta p, \rho = \rho_0 + \Delta \rho.$$

Так как $\frac{\partial p_0}{\partial x} = 0$, уравнение (2.1) можно записать в виде

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \Delta p. \quad (2.2)$$

Рассмотрим выражение уравнения состояния, учитывая малость отклонения системы от состояния равновесия. Для этого функцию f разложим в степенной ряд и ограничимся первым членом разложения.

$$p_0 = f(\rho_0), p_0 + \Delta p = f(\rho_0 + \Delta\rho) = f(\rho_0) + f'(\rho_0)\Delta\rho + \frac{1}{2}f''(\rho_0)(\Delta\rho)^2 + \dots$$

В линейном приближении имеем $\Delta p = f'(\rho_0)\Delta\rho$. В результате деформации объем среды изменится $V_0 \rightarrow V$. Так как мы рассматриваем плоскую волну, распространяющуюся в направлении оси x , изменение объема определяется изменением размера x элементарного объема. В соответствии с определением деформации ε имеем $\Delta x = \Delta x_0(1 + \varepsilon)$. Следовательно $V = V_0(1 + \varepsilon)$. В то же время по определению $\rho V = \rho_0 V_0$. Переходя от удельного объема к плотности и учитывая, что $\varepsilon \ll 1$, найдем $\Delta\rho \cong -\rho_0\varepsilon$. Учитывая этот результат, для отклонения давления от равновесного получим $\Delta p = -f'(\rho_0)\rho_0\varepsilon = -\rho_0 f'(\rho_0) \frac{\partial \xi}{\partial x}$. Теперь уравнение (2.2) примет вид

$$\rho_0 \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \Delta p = \rho_0 f'(\rho_0) \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = f'(\rho_0) \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}; \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = U^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}; U = \sqrt{f'(\rho_0)}. \quad (2.3)$$

Мы получили волновое уравнение, в котором U - скорость распространения плоской волны сжатия. Ясно, что конкретное выражение для скорости волны зависит от вида уравнения состояния среды. Полученное нами соотношение может быть применено только для волн малой амплитуды. Это линейное приближение. Учитывая реальную нелинейность среды, мы должны брать в разложении уравнения состояния члены второй и более высокой степеней. Это значит, что в нелинейном случае скорость волны уже зависит от амплитуды возмущения, а именно - растет с ростом амплитуды. Тогда возмущения в точках с большей его интенсивностью могут "обгонять" возмущения в менее возбужденных точках. В результате в одной и той же точке пространства среда должна иметь разные значения всех ее механических характеристик, возникает неоднозначность динамического описания, т.е. нарушается детерминизм. Чтобы восстановить однозначность, обычно допускают существование разрывных фронтов, заменяющих области многозначности. При переходе через такой фронт должны выполняться законы сохранения массы и импульса (вместо дифференциальных уравнений движения и переноса массы, справедливых в области, где возмущение непрерывно). Однако из этих алгебраических соотношений уже нельзя вывести закон сохранения энергии, следовательно, чисто механическое описание становится недостаточным. Для преодоления этой трудности требуется выйти за рамки чисто механического описания, предположив, что *внутренняя энергия зависит не только от удельного объема, но также от некоторой немеханической величины, сохраняющей свое значение в области, где решение непрерывно, но изменяющейся скачком на фронте. Ее естественно отождествить с энтропией S.*

Пока нет разрывов, внутренняя энергия изменяется только за счет изменения удельного объема. Давление P по-прежнему равно производной $-\frac{\partial E(V,S)}{\partial V}$. Производная же внутренней энергии по переменной S определяет вторую немеханическую величину, которую по аналогии с давлением можно назвать немеханическим силовым фактором и отождествить с температурой T . Тогда приращение внутренней энергии при бесконечно малых изменениях объема и энтропии представляет собой сумму механической и немеханической (энтропийной) составляющих:

$$dE = -PdV + TdS.$$

В той области сплошной среды, где возмущение непрерывно, приращение внутренней энергии равно приращению энергии потенциальной, соответственно приращение энтропии равно нулю. Однако возмущение может быть и разрывным. Это вполне реальный случай, квалифицируемый обычно как ударная волна. При переходе через фронт ударной волны (линию разрыва) энтропия может изменяться скачком, положительным или отрицательным в зависимости от того, оказывается ли рассматриваемый бесконечно малый объем при прохождении разрыва в более сжатом или более разреженном состоянии. Только прохождение ударной волны сжатия приводит к возрастанию энтропии, значит, только этот случай совместим со вторым началом термодинамики. Потеря механической энергии при прохождении фронта компенсируется возрастанием немеханической ее части, приращение $TdS > 0$.

В отличие от равновесного случая мы приходим к неравенству во втором законе термодинамики. Возрастание энтропии, а, следовательно, и необратимость здесь неустранимы.

Таким образом, механика континуума в нелинейном случае вынуждает нас выйти за её пределы и приводит естественным путем к введению немеханических величин, известных из термодинамики. При этом сохраняется детерминизм и нарушается обратимость.

Можно сказать и несколько иначе - введение нелинейности ведет к неравновесности.

Наличие немеханической компоненты внутренней энергии означает (с позиций кинетической гипотезы), что кроме механического движения (например, прохождения фронта волны) существует микроскопическое движение с нулевыми средними значениями смещений. Такое движение мы называем тепловым. Более точный его учет должен сгладить фронтальную область и выявить ее истинный пространственный масштаб.

Феноменологически этого можно добиться учетом вязких сил и тепловой энергии.

Эта процедура аналогична тому, как теоретическое описание колебаний маятника введением сил трения согласовывается с экспериментально наблюдаемым фактом их затухания.

Глава III. Детерминизм и хаос

3.1. Ещё раз о самоорганизации. Чего не учитывают классические законы?

Выше мы говорили о парадоксе, возникшем во второй половине 19 века в связи с развитием классической термодинамики и почти одновременным появлением эволюционной теории Дарвина. Распространение выводов термодинамики о тепловом равновесии замкнутой системы ко всей Вселенной привело к появлению теории тепловой смерти Вселенной. В то же время теория Дарвина утверждала нечто совершенно иное. В природе происходят процессы, ведущие к появлению все более и более сложных живых организмов. Управляет этим процессом «естественный отбор». Усложнение организации живых существ есть уменьшение энтропии. Ясно, что только уменьшением энтропии могло сопровождаться и само возникновение жизни на земле. Это только усугубляло сложность ситуации с кажущимся противоречием закона возрастания энтропии T – инвариантности (независимости от направления времени) законов классической механики.

Для того чтобы согласовать материю и жизнь, понадобилось пересмотреть макроскопические законы 19 века и распространить их на открытые системы. Этот путь привел к созданию линейной, а затем и нелинейной неравновесной термодинамики. Её методами удастся доказать, что при определенных условиях может произойти автономная самоорганизация материи с понижением энтропии и достижением более упорядоченного состояния. Кроме того, оказалось, что значительная часть биохимических реакций живых организмов подвержена самоорганизации. Важность макроскопических теорий самоорганизации материи подчеркивается тем фактом, что в то время, когда основные научные поиски шли в направлении микроскопического изучения материи и в глубину атома, Нобелевская премия по химии была присуждена Л. Онзагеру (1965г.) именно за установление взаимосвязи между микроскопическим и макроскопическим подходами к исследованию необратимых процессов. В 1977 г. этой же премией отмечена работа И. Пригожина в области самоорганизации необратимых процессов.

Пространственно-временная самоорганизация, получившая общее название “структуры”, может самопроизвольно возникать только при поддержании постоянного обмена веществом и энергией между самоорганизованной системой и окружающей средой, т.е. при постоянной

диссипации энергии. По этой причине они были названы Пригожиным **диссипативными структурами**.

Эти чрезвычайно важные достижения теории, предсказывающие временную и пространственную самоорганизацию материи, еще ждут прямого экспериментального подтверждения.

Термодинамическая основа самоорганизации в открытой системе состоит в оттоке энтропии в окружающую среду. Этим определяется и онтогенез (индивидуальное развитие), и эволюция. Область науки, изучающая такого рода процессы самоорганизации, с которыми мы встречаемся и в космологии (образование галактик, звезд, планет), и в физике атмосферы (образование периодических перистых облаков, образование смерчей и т.д.), и в химии (реакции Белоусова-Жаботинского), и во всем разнообразии биологических явлений, называется синергетикой. Можно сказать, что первыми выдающимися трудами в области синергетики были “Теория происхождения солнечной системы” Канта и Лапласа и “Эволюционная теория” Дарвина. В “Происхождении видов” показано, как из совершенно неупорядоченной случайной изменчивости возникает упорядоченное развитие биосферы - происходит самоорганизация.

3.2. Детерминированный хаос. Элементы математического описания

По-видимому, все знают, что такое процессы детерминированные. Как было выше показано, в значительной мере с такими процессами связано наше представление о науке. Хаос в соответствии с привычными для нас понятиями есть что-то никак не совместимое с жестким детерминизмом. Однако развитие науки в последние десятилетия показало, что такой резкой границы между хаотическим и детерминированным поведением нет. Было доказано, что *понятие детерминизма вполне может уживаться с хаотическим поведением, если система сильно нелинейная.*

Первое математическое отступление.

Рассмотрим простую степенную функцию

$$f(x) = 4\mu x(1-x), x \in [0,1] \quad (3.1)$$

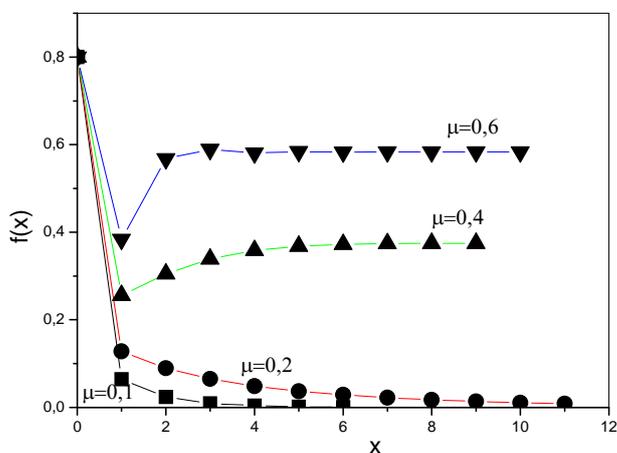
В этом уравнении μ - коэффициент, который мы можем менять, а число 4 взято исключительно из удобства. При такой записи все интересующие нас особенности поведения функции проявятся при изменении μ от 0 до 1. Ограничившись изменениями коэффициента и переменной в столь узких пределах, мы можем видоизменить уравнение, записав его следующим образом

$$x_{k+1} = 4\mu x_k(1-x_k) = f(x_k). \quad (3.2)$$

С этим уравнением мы можем обходиться следующим образом. Выбираем (в пределах оговоренного выше интервала) какое-либо начальное значение x_0 . Подставив это исходное (нулевое) значение переменной в правую часть уравнения и произведя расчет, получим его следующее значение (x_1). Очевидно, что такую операцию можно продолжать, получая последовательно второе, третье и т.д. значение переменной. Рассчитываемое таким образом выражение называют рекуррентным соотношением. Результаты расчета можно изобразить на графике в виде зависимости значения переменной от порядкового номера операции расчета (от номера *итерации*). Можно сказать, что при этом мы получаем временную зависимость некоторой величины, но время у нас течет дискретно.

Смысл такого рода расчетов мы попытаемся понять позже, а пока посмотрим, к чему они приводят.

При малых значениях коэффициента μ повторение итераций приводит к монотонному уменьшению переменной вплоть до практически полного ее исчезновения. Увеличив немного значение коэффициента, мы обнаруживаем, что переменная уже не исчезает, а стабилизируется на значении близком к середине определенного ей интервала. При $\mu = 0.725$ вдруг появляются два ряда значений переменной, а при дальнейшем увеличении значения μ результат вообще становится непонятным. Расчетные точки чуть ли не равномерно заполняют все поле. Функция ведет себя хаотически (рис.3.1).



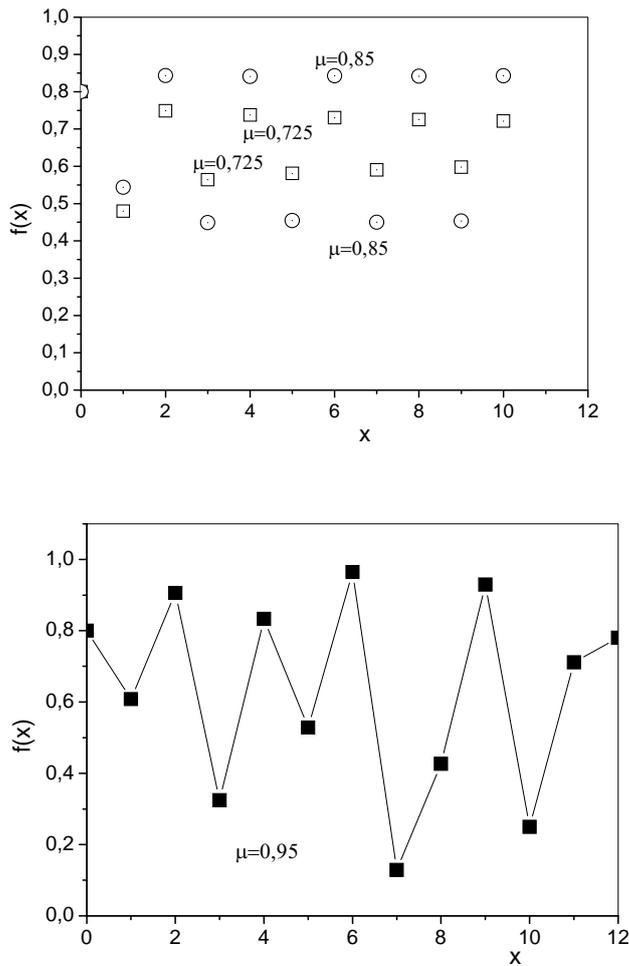


Рис. 3.1. Поведение итерационного соотношения $x_{k+1} = 4\mu x_k(1 - x_k) = f(x_k)$ при разных значениях коэффициента μ .

Теперь результаты расчетов представим несколько иначе. Найдем зависимость стационарного значения переменной от величины коэффициента μ (рис.3.2). Эта зависимость обнаруживает все описанные выше черты временных зависимостей. При достаточно больших значениях μ число асимптотических значений функции становится “хаотически большим”. Более подробный анализ показывает интересную вещь. При больших коэффициентах μ небольшие изменения начальных величин функции приводят к сильному изменению ее значений уже через несколько итераций.

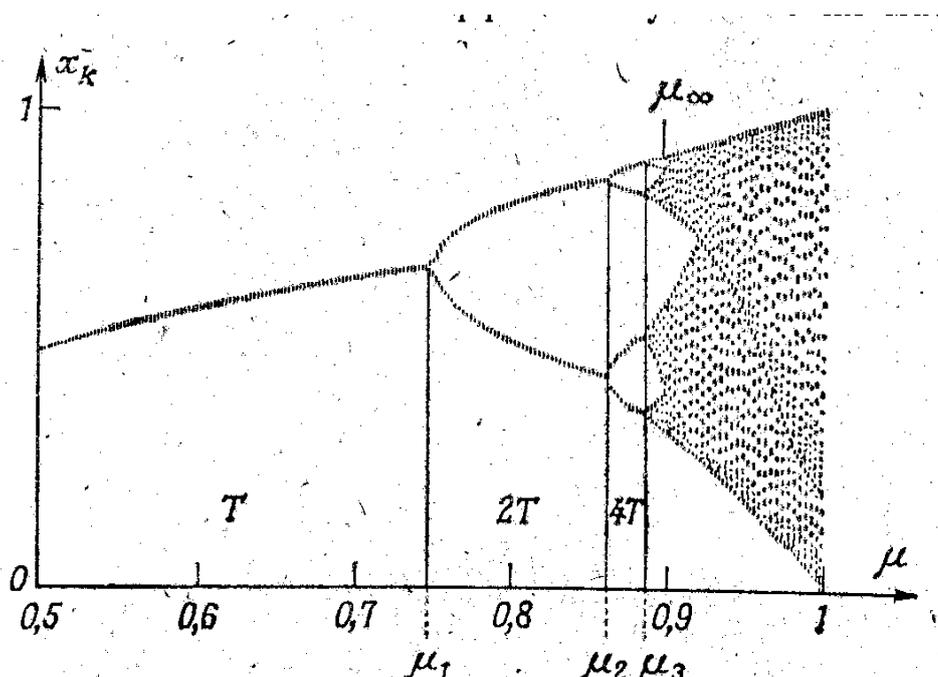


Рис.3.2. Зависимость асимптотических решений итерационного соотношения $x_{k+1} = 4\mu x_k (1 - x_k) = f(x_k)$. от коэффициента μ .

Рассмотрим теперь один очень часто приводимый пример

Представим себе остров, населенный насекомыми; летом они выводятся и кладут яйца, а потомство появляется лишь следующим летом. В данном случае переменной является численность летней популяции. Точнее, x_j есть отношение численности истинной летней популяции в j -ом году к некоторому фиксированному значению. Модель становится конкретной, если допустить, что численности популяций текущего и предшествующего лето связаны соотношением

$$x_{j+1} = rx_j - sx_j^2.$$

Здесь имеются два члена. Первый член представляет собой естественный прирост популяции, второй член ответственен за снижение этого естественного роста из-за слишком большого числа насекомых. Если r больше единицы, то первый член выражает тот простой факт, что популяция возрастает в r раз каждый год. Если бы этот член был единственным, численность популяции росла бы экспоненциально. Второй член отражает снижение численности, связанное, например, с недостатком пищи, когда количество насекомых велико. Несложно убедиться в том, что записанное соотношение идентично рекуррентному соотношению (3.2). Значит, мы можем вкладывать в результаты решения рекуррентного соотношения конкретный смысл.

При $r < 1$ (μ мало) насекомые живут при столь неблагоприятных условиях, что численность их популяции сокращается с каждым годом. Попросту насекомые вымирают. Однако при более высоких значениях коэффициента (улучшение условий питания и т.д.) падение прекращается,

сменяется ростом, но этот рост может вести себя совсем нестандартным образом. То, что можно назвать стационарным значением популяции, начинает колебаться с периодом два года, четыре года и т.д., пока эти изменения не приобретают совершенно хаотический характер. Проведя плавную кривую через расчетные точки, мы получим точки ветвлений, когда из одной кривой получаются две, четыре и т.д. Такой процесс ветвления называется бифуркацией, а соответствующие точки - точками бифуркаций. То, что мы с вами наблюдали, называют бифуркацией удвоения периода (Фейгенбаум).

Таким образом, мы приходим к выводу, что полностью детерминистическое описание может соответствовать явно хаотическому поведению системы. Принципиально здесь то, что использованное нами уравнение (а значит и описываемая им система) нелинейные.



Еще совсем недавно предполагалось, что хаотическое поведение, к которому относится, например, давно и интенсивно изучаемое турбулентное течение жидкости, связано с очень большим числом степеней свободы системы. Теперь мы можем утверждать, что это отнюдь не так.

Хаотические процессы в детерминированных нелинейных системах - одна из фундаментальных проблем современного естествознания. В таких системах причина генерирования сложных колебательных процессов кроется не в большом числе степеней свободы и не в наличии флуктуаций, а в экспоненциальной неустойчивости режима. Возможность таких явлений понимал и предвидел еще А. Пуанкаре. В неустойчивых системах *“... совершенно ничтожная причина, ускользающая от нас по своей малости, вызывает значительное действие, которое мы не можем предусмотреть. Предсказание становится невозможным, мы имеем перед собой явление случайное”* - так писал он еще в 1908 г. в книге “Наука и метод”. Развитие идей Пуанкаре привело к созданию фундамента хаотической динамики детерминированных систем. Необходимым условием возникновения хаоса в динамических системах является размерность фазового пространства $N \geq 3$.



Отступление второе. Снова о фазовом пространстве. На этот раз проще.

Вспомним элементарную задачу из курса общей физики - задачу о малых колебаниях математического маятника (рис.3.3).

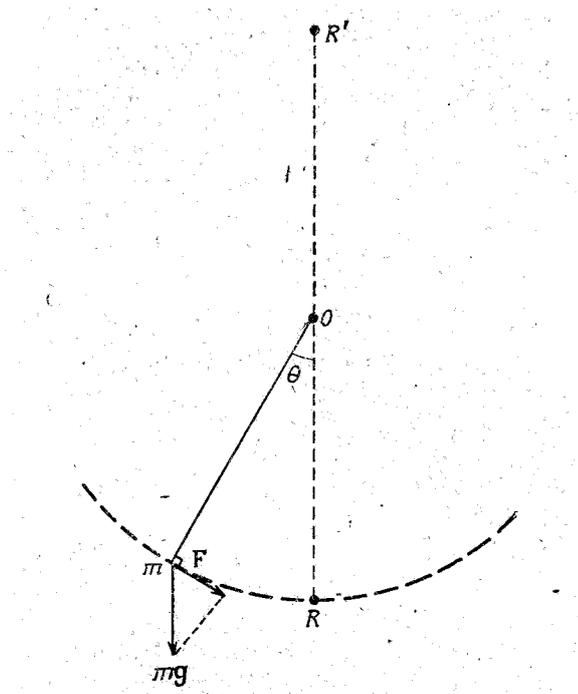


Рис.3.3. Простой маятник.

Из рисунка ясно, что сила, действующая на грузик маятника в направлении его возможного движения равна

$$F = -mg \sin \theta = ml \frac{d^2 \theta}{dt^2} \quad (3.3)$$

Отсюда для выражения второго закона Ньютона запишем

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} + \frac{g}{l} \sin \theta = 0 \quad (3.4)$$

При малых θ $\sin \theta \cong \theta$. Учтя это, получим

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} + \frac{g}{l} \theta = 0 \quad (3.5)$$

Решение этого линейного дифференциального уравнения будем искать в виде $\theta = \exp \lambda t$

Подстановка искомого решения в уравнение (3.5) дает

$$\theta \lambda^2 + \frac{g}{l} \theta = 0; \lambda = \pm i \sqrt{\frac{g}{l}}.$$

Отсюда, учитывая, что при $t = 0$ $\theta = \theta_0$, получим

$$\theta = \theta_0 \exp(i\omega t).$$

Выделяя действительную часть, отсюда найдём

$$\theta = \theta_0 \cos(\omega t + \varphi), \omega = \sqrt{\frac{g}{l}}, T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}}. \quad (3.6)$$

Мы получили хорошо известный результат, описывающий периодические изохронные малые колебания, используемые в часовых механизмах.

Для полного описания мгновенного состояния маятника достаточно знания двух величин: координаты $\theta(t)$ и скорости $\dot{\theta}(t)$. Следовательно, решение уравнения (3.5) можно представить на плоскости с прямоугольной системой координат $(\theta, \dot{\theta})$. Дифференцируя (3.6), найдем

$$\dot{\theta} = -\theta_0 \omega \sin(\omega t + \varphi).$$

Отсюда несложно получить

$$\theta^2 + \left(\frac{\dot{\theta}}{\omega}\right)^2 = \theta_0^2 \quad (3.7)$$

Ясно, что мы получили уравнение окружности с радиусом θ_0 .

Полученный результат имеет весьма широкое значение. Мы нашли, что гармонические колебания на фазовой плоскости изображаются окружностью. В более общем случае можно утверждать, что колебательный процесс на фазовой плоскости изображается замкнутой кривой (позже мы убедимся, что эта замкнутая кривая не должна иметь самопересечений). Такая замкнутая кривая на фазовой плоскости называется **предельным циклом**. Несложно убедиться в том, что и в фазовом пространстве с большим числом измерений, о котором мы говорили в первой главе, замкнутая фазовая траектория отвечает колебательному процессу. Можно также догадаться, что в случае процесса хаотического, его фазовая траектория не может быть замкнутой.

Детерминированность

Теперь внесем ясность в понимание терминов *Детерминированность и хаос* и после этого определим содержание понятия *детерминированный хаос*. Под детерминированностью понимают однозначную взаимосвязь между причиной и следствием. В общем случае зависимость будущего состояния $x(t)$ от начального $x(t_0)$ можно записать в

виде $x(t) = F[x(t_0)]$, где F - детерминированный закон, осуществляющий строго однозначное преобразование начального состояния в будущее для любого $t > t_0$.

Хаос

Рассмотрим понятие *хаос*. Экспериментируя с броуновской частицей и наблюдая ее траектории при повторении экспериментов, мы приходим к двум главным результатам. Первый - каждый раз траектория движения частицы будет сложной, непериодической, второй - 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. Движение броуновской частицы дает четкие физические представления о хаосе как о *непредсказуемом, случайном процессе*. Если мы говорим о хаосе, мы подразумеваем, что *изменение состояния системы во времени является случайным (его нельзя однозначно предсказать) и невоспроизводимым (процесс нельзя повторить)*.

Мы приходим к убеждению, что понятия *детерминизм и хаос* прямо противоположны по смыслу.

Детерминизм ассоциируется с полной предсказуемостью и воспроизводимостью, хаос - с полной непредсказуемостью и невоспроизводимостью.

Как же объединяются эти понятия?

Устойчивость и неустойчивость

Понятие устойчивости (состояния или пути эволюции) физической системы определяется ее реакцией на малое (или немалое) возмущение. Если подверженная возмущающему действию система возвращается в исходное состояние (на исходный путь эволюции), состояние или путь эволюции системы устойчивы.

Отступление третье. Иллюстрация неустойчивости Роль нелинейности.

Проиллюстрируем понятие устойчивости на простом и хорошо знакомом всем примере протекания тока в цепи (рис.3.4). Очевидно, что стационарность протекания тока в цепи выражается правилом Кирхгофа (другими словами, законом Ома для полной цепи). Также несложно увидеть, что смысл этого правила (или закона) заключается просто в требовании сохранения энергии. Простейшая схема, приведенная на рис.3.4, включает источник эдс, характеризуемый

величиной этой эдс и некоторым внутренним сопротивлением r , омическое сопротивление R , о котором нужно сказать, прежде всего, что оно линейно ($R \neq F(I)$), и нагрузкой, характеризуемой вольтамперной характеристикой $U = f(I)$. ЭДС

источника делится между омическим сопротивлением $R+r$ и нагрузкой. Если мы будем вычитать падение напряжения на омическом сопротивлении $I(R+r)$ из ЭДС, то в функции тока I получим прямую линию, называемую нагрузочной прямой.

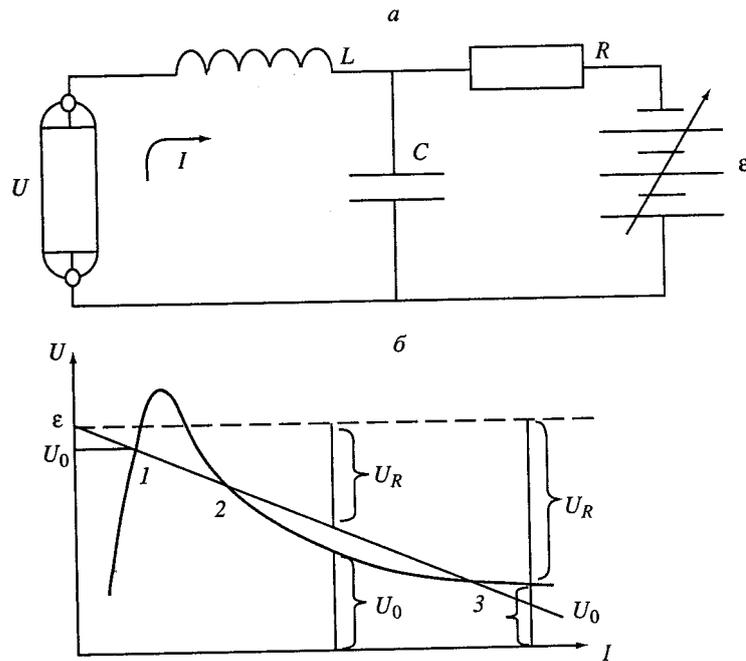


Рис. 3.4. Схема с газоразрядным прибором и вольтамперная характеристика

Нарисовав в тех же координатах вольтамперную характеристику нагрузки, мы можем получить одну или более точек пересечения (рис.3.4). Собственно, отсутствие точек пересечения просто означает, что ток в цепи течь не может, а пересечение кривых отвечают выполнению правила Кирхгофа. На приведенном выше рисунке таких точек пересечения три. Итак, возможно три стационарных состояния. Все ли эти состояния будут реализованы при протекании тока в цепи? Чтобы ответить на этот вопрос, проанализируем, как будет реагировать ток в цепи на малые флуктуации (вообще говоря, все равно чего, тока или напряжения) в точках 1 и 2. Несложно убедиться в том, что в точке 1 из-за того, что вольтамперная характеристика круче нагрузочной прямой любая флуктуация тока будет усиливаться. Это значит, что в зависимости от знака начальной флуктуации ток в цепи прекратится (отрицательная флуктуация) или возрастет до его значения в точке 2 (положительная флуктуация). В то же

время в точке 2 любая флуктуация будет уменьшаться. Действительно, при смещении влево от точки 2 сумма падений напряжения на сопротивлении R и на нагрузке становится меньше эдс источника, и ток начнет расти. При смещении вправо от этой точки ситуация противоположная, что вызывает уменьшение тока. Состояние системы в точке 2 устойчивое. Отметим, что в этой точке наклон вольтамперной характеристики меньше наклона нагрузочной прямой. Отсюда мы можем сделать вывод, что устойчивость стационарного состояния рассматриваемой системы зависит от соотношения производных вольтамперной характеристики и нагрузочной прямой в точках стационарных состояний, т.е. при параметрах системы (ток и напряжение) отвечающих решению описывающего её уравнения (уравнения Кирхгофа, уравнения сохранения энергии).

Нелинейность

Пусть мы имеем дело с неустойчивым режимом. Нарушив режим малым воздействием, мы сначала будем фиксировать нарастание возмущения. Будет ли оно бесконечным? В реальной жизни никогда. Отклонение будет нарастать до тех пор, пока не вступит в действие нелинейный механизм его ограничения. Что это такое? Ответим на этот вопрос с физической и математической точек зрения. С физической точки зрения нарастание амплитуды не может происходить до бесконечности. В силу ограниченности энергетических ресурсов системы это нарастание должно прекратиться или смениться уменьшением амплитуды отклонения. Любой новый режим должен иметь конечную амплитуду, и управляют этими процессами нелинейные законы. *Свойства нелинейной системы непосредственно зависят от ее состояния.*

Пример.

Пусть зависимость амплитуды отклонения $f(x)$ от исходного состояния определяется соотношением

$$f(x) = kx - bx^3,$$

где k, b - постоянные положительные коэффициенты. Для физической системы, описываемой этим уравнением, можно ожидать следующее поведение. Очевидно, что при очень малых x функция практически линейно растущая. Однако рост x приведет рано или поздно к возрастанию влияния отрицательного кубического члена. Функция начнет падать и может вновь приблизиться к нулю, но тогда все может начаться сначала. Система будет, как бы себя автоматически регулировать, так как ее свойства зависят от текущего состояния.

Неустойчивость и нелинейное ограничение

Рассмотрим неустойчивую детерминированную систему с учетом нелинейного ограничения нарастания возмущения. Для простоты рассмотрим стационарное состояние, которому отвечает точка в фазовом пространстве. Выведем систему из этого состояния малым отклонением. Это возмущение начнет нарастать в силу неустойчивости. Далее нарастание возмущения начнет замедляться, вступит в силу механизм нелинейного ограничения. Действие нелинейного ограничения может уменьшить отклонение строго до нуля с возвращением системы в исходное состояние. Это возможно теоретически, однако очень маловероятно, так как исходное состояние неустойчиво. Более вероятна другая ситуация, когда система вернется в малую окрестность исходного состояния (подойдет очень близко к состоянию неустойчивого равновесия) и вновь (в силу неустойчивости) начнет от него удаляться. *Этот процесс будет длиться во времени бесконечно!*

Предположим, что мы имеем дело с двумерной дифференциальной динамической системой. Пространство её состояний - фазовая плоскость. Если состояние равновесия системы неустойчиво, малое возмущение в ней сначала будет нарастать, а затем в результате нелинейного ограничения уменьшаться. При этом оказываются возможными лишь два сценария развития событий: появление новых, на сей раз устойчивых, состояний равновесия вблизи неустойчивого, либо переход в новый режим, отвечающий периодическим колебаниям. Действительно, отклонение от стационарного неустойчивого состояния, нарастая, может перевести систему в устойчивое состояние, лежащее в окрестностях первого неустойчивого состояния, как это мы видели на примере анализа устойчивости тока в цепи. Если в окрестностях неустойчивого состояния устойчивое состояние отсутствует, начинает работать нелинейное ограничение. Отклонение от неустойчивого стационарного состояния замедляется и затем прекращается совсем. Но эта остановка не отвечает стационарному состоянию и по определению неустойчива. Движение системы в первоначальном направлении, прекращённое в результате нелинейного ограничения, невозможно в конечном итоге в силу действия закона сохранения энергии. Поэтому начинается движение в обратном направлении. Вспомним, что эволюция нашей системы описывается дифференциальным уравнением или системой дифференциальных уравнений. Мы знаем правило однозначности решения таких уравнений (при заданных начальных условиях решение единственное, другого не дано). Это значит, что кривая, описывающая эволюцию системы, не может самопересекаться. Тем более, невозможен обратный путь по первоначальной (в прямом направлении) траектории. В результате система возвращается в окрестности первоначального неустойчивого состояния, описав замкнутую несамопересекающуюся траекторию. В силу неустойчивости начального состояния, движение по этой замкнутой траектории продолжится. *Это означает возникновение колебательного движения.*

Неустойчивость состояния равновесия в двумерной нелинейной системе порождает режим устойчивых периодических колебаний

Рассмотрим в качестве примера свободные и вынужденные колебания в колебательном контуре (рис.3.5).

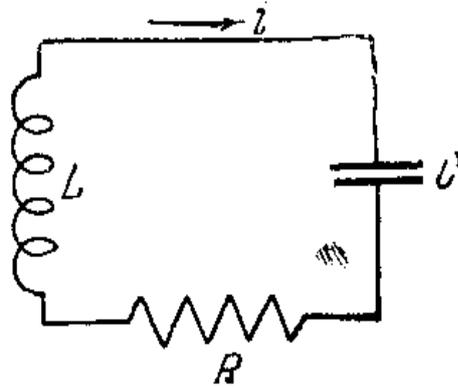


Рис. 3.5. Колебательный контур.

Запишем уравнение Кирхгофа для контура.

$$L \frac{dI}{dt} + RI + \frac{q}{C} = 0,$$

$$L\ddot{q} + \frac{R}{L}\dot{q} + \frac{1}{LC}q = 0, \quad (3.8)$$

$$\ddot{q} + 2\delta\dot{q} + \omega_0^2 q = 0.$$

Очевидно, что это уравнение аналогично, полученному нами для математического маятника, но учитывает потери энергии (δ - коэффициент затухания). Решение его также похоже на полученное нами выше, но с добавочной экспонентой, учитывающей затухание колебаний.

$$q = q_0 e^{-\delta t} e^{i\omega t}, \quad \text{где} \quad (3.9)$$

$$\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}.$$

Ясно, что при отсутствии затухания ($\delta = 0$) это решение полностью идентично (3.6) и так же изображается окружностью на фазовой плоскости. Теперь несложно увидеть, что раскачка колебаний на фазовой плоскости изображается раскручивающейся спиралью, а затухание - сворачивающейся спиралью (рис.3.6).

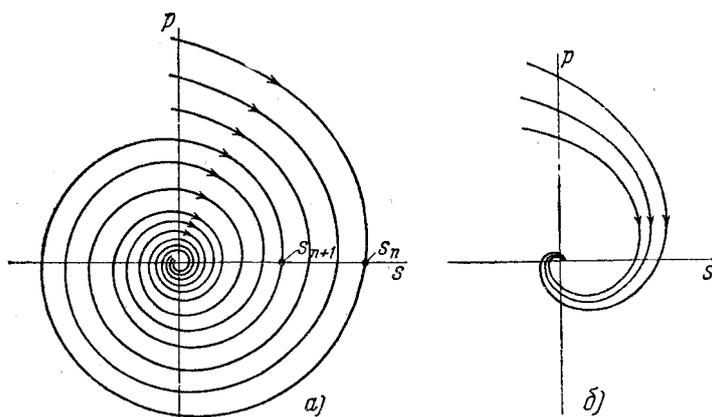


Рис. 3.6. Фазовая плоскость затухающего колебательного контура.
 $s = q, p = \dot{q} / \omega$. В случае б) затухание гораздо больше, чем в случае а).

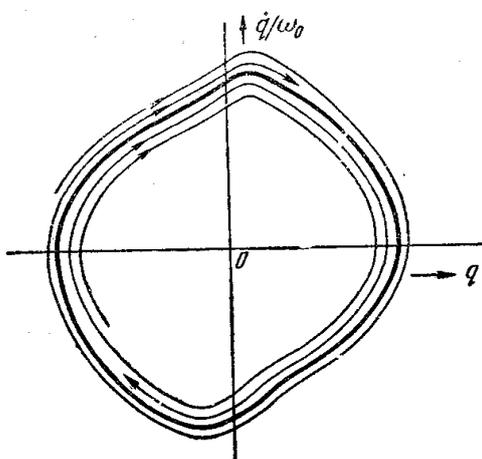


Рис. 3.7. Один из возможных предельных циклов лампового генератора.

Сделав следующий шаг, мы можем проиллюстрировать на фазовой плоскости устойчивый колебательный процесс. Действительно, любой колебательный процесс на фазовой плоскости можно изобразить замкнутой кривой без самопересечений (предельный цикл). Флуктуации могут переводить фазовую точку в пространство внутри этой замкнутой кривой или вне её. Если колебательный процесс устойчив, то после таких флуктуаций фазовая точка должна возвращаться на предельный цикл, что будет изображаться раскручивающейся или скручивающейся спиралью, «наматывающейся» на предельный цикл изнутри или снаружи (рис.3.7).

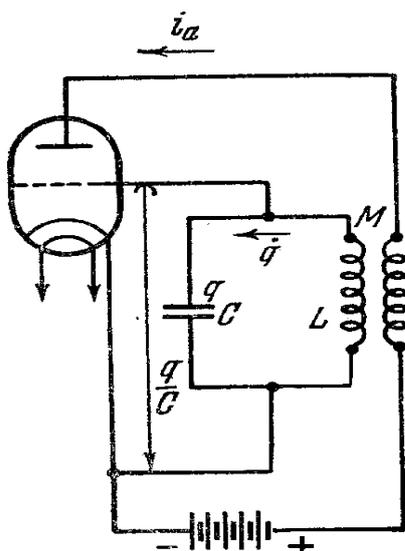


Рис. 3.8. Схема простейшего лампового генератора.

Теперь включим колебательный контур в анодную цепь триода, осуществив обратную связь через сеточную цепь. Это обычный триодный генератор, работа которого рассматривается в учебниках элементарной физики (рис.3.8). Известно, что такой генератор создает незатухающие колебания заданной и регулируемой амплитуды. Как описать такие колебания? Ясно, что уравнение (3.8) для этой цели не подходит и не только из-за затухания. У этого уравнения имеются два других недостатка. Один из них состоит в том, что в случае $2\delta = \gamma < 0$ энергия маятника неограниченно возрастает, что не имеет физического смысла. Другим недостатком является то, что если $q(t)$ - решение этого уравнения, то любое произведение $\beta q(t)$ тоже есть решение при любом вещественном β , поскольку уравнение линейно по q . Ясно, что это обстоятельство, называемое инвариантностью относительно растяжения, несовместимо с существованием колебаний, обладающих постоянной амплитудой. Следовательно, для случая осциллятора с вынуждающей силой наше уравнение нужно изменить так, чтобы:

- 1) нарушить инвариантность относительно растяжения,
- 2) ограничить рост энергии при $\gamma < 0$,
- 3) ввести непрерывный источник энергии, компенсирующий потери на вязкое затухание при $\gamma > 0$.

Приняв это за отправной пункт Ван дер Поль заметил, что математически простое изменение состоит во введении коэффициента трения γ , зависящего от амплитуды колебаний q .

Сделав так, чтобы этот коэффициент был отрицательным при малых амплитудах и положительным при больших, мы достигнем желаемой цели. Так как существенна только абсолютная величина, а не знак амплитуды, естественно выбрать зависимость коэффициента затухания от q^2 .

Простейшее возможное выражение, удовлетворяющее всем условиям, имеет вид

$$\gamma(q) = -\gamma_0 \left[1 - \frac{q^2}{q_0^2} \right]. \quad (3.10)$$

Здесь $\gamma_0 > 0$, q_0 - исходная амплитуда. Несложно убедиться, что при таком выборе уравнения наши пожелания относительно смены знака коэффициента затухания выполняются. Подставив это выражение в уравнение (3.8), мы получим так называемое уравнение Ван дер Поля

$$\ddot{q} - \gamma_0 \left[1 - \frac{q^2}{q_0^2} \right] \dot{q} + \omega^2 q = 0. \quad (3.11)$$

Оно описывает поведение осциллятора с вынуждающей силой, в котором колебания малой амплитуды усиливаются, а колебания большой амплитуды затухают. Полезно привести его к безразмерному виду, выбрав

в за единицу амплитуды $q_0 \sqrt{\frac{\omega}{\gamma_0}}$, а за единицу времени $1/\omega$. Тогда исходное

уравнение Ван дер Поля запишется в виде

$$\ddot{q} - (\varepsilon - q^2) \dot{q} + q = 0, \quad (3.12)$$

содержащем только безразмерный параметр $\varepsilon = \gamma_0 / \omega$.

Фазовый портрет генератора Ван дер Поля

Если параметр ε положителен, то траектории в окрестности начала координат расходятся, как спирали. Действительно, в этой окрестности величина заряда q всегда мала, так что членом q^2 можно пренебречь. Наоборот, вдали от начала координат траектории стремятся к началу координат, так как коэффициент затухания γ на достаточно большом расстоянии от начала координат положителен. Исходя из интуитивных соображений, можно ожидать, что между этими двумя крайностями должна существовать замкнутая траектория - *предельный цикл*. Как показывают детальный анализ и эксперимент, его форма сильно зависит от значения параметра ε . При очень малых ε предельный цикл почти окружность, а колебания близки к синусоиде. При больших ε предельный цикл далек от окружности. Эволюция происходит в двух различных масштабах; вслед за медленным дрейфом происходит резкая вариация амплитуды. Такая характерная временная зависимость получила название *релаксационных колебаний* (рис. 3.9-3.10).

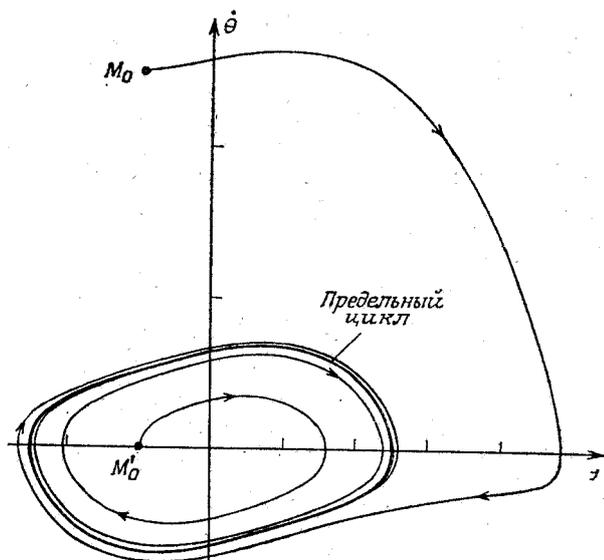


Рис. 3.9. Фазовый портрет уравнения Ван дер Поля. $\theta = q, \dot{\theta} = \dot{q}/\omega$. Одно из решений (при $\varepsilon = 0,4$) дано замкнутой кривой – предельным циклом, к которому сходятся все траектории. Начальные точки двух траекторий M_0, M'_0 выбраны внутри и снаружи предельного цикла.

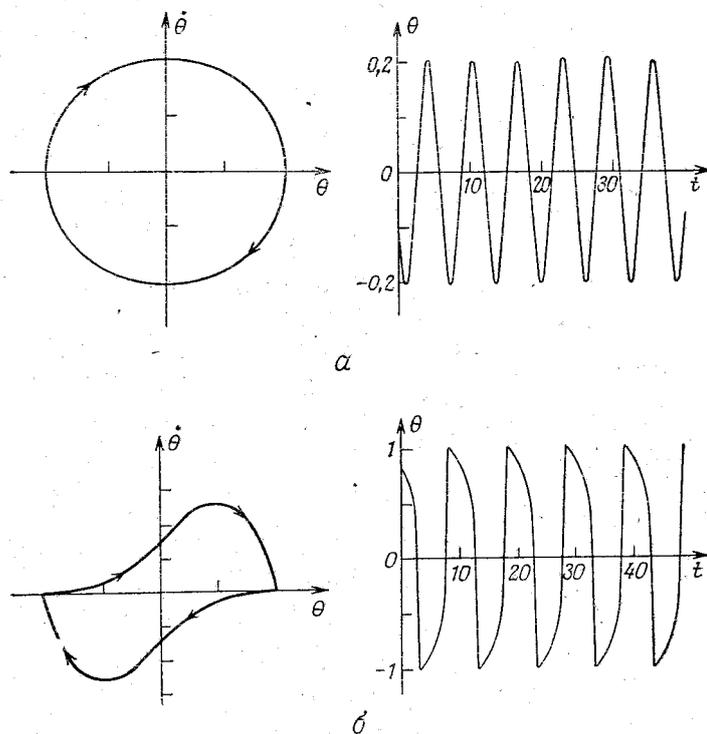


Рис. 3.10. Влияние параметра ε . а – при малых значениях этого параметра ($\varepsilon = 0,01$) временные колебания квазисинусоидальны и предельный цикл по форме мало отличается от окружности; при гораздо больших значениях параметра ε ($\varepsilon = 4,0$) предельный цикл имеет почти прямоугольную форму, что приводит к появлению двух разных масштабов времени.

Пилообразные изменения амплитуды ($\theta = q$) называются релаксационными колебаниями.

Детерминированный хаос

Картина, нарисованная на двумерной фазовой плоскости принципиально изменится, если мы рассмотрим динамическую систему, состояние которой характеризуется тремя независимыми переменными (фазовыми координатами). Проанализируем траекторию движения изображающей точки в трёхмерном пространстве вблизи неустойчивого состояния. Траектория раскручивается в трёхмерном пространстве, удаляясь от исходной точки по спирали. В дальнейшем механизм нелинейного ограничения вернет траекторию в окрестность исходного состояния. Далее ввиду неустойчивости процесс будет повторяться. Возможны два сценария развития событий: а) траектория спустя конечное время замкнется, демонстрируя наличие сложного, но периодического процесса; б) траектория будет воспроизводить некоторый апериодический процесс, если при $t \rightarrow \infty$ замыкания не произойдет. Второй случай и отвечает режиму детерминированного хаоса! Действительно, основной принцип детерминизма работает - будущее однозначно определено начальным состоянием. В то же время процесс эволюции системы сложный, непериодический. Чисто внешне он ничем не отличается от случайного процесса. Однако при более детальном анализе вскрывается очень существенное отличие этого процесса от случайного - этот процесс воспроизводим! Действительно, воспроизводя начальные условия, в силу детерминированности мы воспроизведем и всю траекторию независимо от степени ее сложности. *Значит, с точки зрения данного нами выше определения этот процесс не является хаотическим. Да, это сложный, похожий на случайный, но, тем не менее детерминированный процесс. Важно, что он характеризуется неустойчивостью. Это связано с еще одним важным свойством систем с детерминированным хаосом - с перемешиванием*

.



Отступление четвёртое. Консервативные и диссипативные динамические системы.

Мы уже использовали без пояснений термины «консервативные и диссипативные системы». Теперь остановимся на этом несколько более подробно. Под *динамической системой* мы понимаем любую систему, какой бы ни была ее природа (физическая, химическая, электромагнитная, биологическая, экономическая и т.д.), которая может принимать различные математические формы: обыкновенных дифференциальных уравнений (автономных и неавтономных), дифференциальных уравнений в

частных производных, отображений (обратимых и необратимых) на прямой или плоскости.

С самого начала необходимо проводить четкое различие между системами с трением и системами без трения, поскольку системы этих двух типов не приводят к одному и тому же классу задач. Поскольку трение в широком смысле слова есть рассеяние - диссипация энергии, то эти два класса систем мы можем назвать системами *диссипативными, характеризующимися рассеянием энергии и консервативными (или гамильтоновыми)*, для которых характерна инвариантность энергии.

Гамильтоновы системы

В первой главе мы рассматривали основные свойства консервативных систем. Классическая механика дает описание их поведения с помощью функции Гамильтона H , которая зависит от обобщенных пространственных координат q_i , обобщенных канонически сопряженных импульсных координат p_i и, возможно, от времени. Для системы n частиц это будет $H(q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, p_2, \dots, p_n)$. Мы будем рассматривать функцию H - гамильтониан, как классическое выражение для полной энергии системы через координаты и импульсы частиц. Для одной частицы с массой m оно имеет вид

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z, t).$$

С помощью принципа наименьшего действия можно установить, что для системы n частиц эта функция удовлетворяет системе $2n$ дифференциальных уравнений. Это известные нам канонические уравнения Гамильтона (см.гл.I).

$$\begin{aligned} \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \\ \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \end{aligned} \quad (1.3; 1.4)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Нетрудно убедиться, что, когда H не зависит явно от времени,

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{dH}{dt} = 0,$$

откуда $H(p, q) = E = const$.

Таким образом, все системы, описываемые не зависящим от времени гамильтонианом, например, рассмотренный нами выше простой маятник, консервативны.

Из сохранения энергии в гамильтоновых системах следует одно очень важное свойство: сохранение площадей (объемов) в фазовом пространстве. Исходя из канонических уравнений (1.3; 1.4), можно доказать, что площадь $\delta q_i \delta p_i$ фазовой плоскости сохраняется при движении, если H не зависит явно от времени. Из этого следует,

например, что при разработке статистики консервативных систем уравнение неразрывности потока в фазовом пространстве может быть записано в виде соответствующего потока для несжимаемой жидкости. Движение такой системы происходит по изоэнергетической поверхности, отвечающей условию $H = const$. Так как площадь множества начальных условий на изоэнергетической поверхности $\delta q_i \delta p_i$ сохраняется во времени, расстояние между начальными точками не может убывать (иначе площадь убывала бы со временем). Но сохранение площади может быть гарантировано одним из двух способов:

1) либо элемент поверхности переносится вдоль траектории по существу без деформации,

2) либо он экспоненциально удлиняется со временем как $\exp(\lambda t)$, $\lambda > 0$ в одном направлении и экспоненциально сжимается как $\exp(-\lambda t)$ в перпендикулярном направлении.

Площадь сохраняется в обоих случаях. Однако, если при первой гипотезе две траектории, близкие первоначально, остаются близкими при любом t , то при второй гипотезе они стремятся разойтись экспоненциально. Подчеркнем, что с динамической точки зрения различие существенно: в первом случае траектории *устойчивы*, в то время как во втором случае они *неустойчивы*, так как малое начальное расхождение очень быстро усиливается со временем.

Диссипативные системы

Осциллятор с затуханием служит типичным примером диссипативной системы. Динамические свойства диссипативных систем во многих отношениях противоположны свойствам консервативных систем. Для диссипативных систем, вообще говоря, не существуют гамильтонианы, не зависящие от времени, следовательно, энергия не сохраняется. С другой стороны, в определенных случаях существует функция динамических переменных, называемая *функцией Ляпунова* (см. гл. I), которая положительна и монотонно убывает со временем (обуславливая тем самым необратимость). Такая функция Ляпунова существует не всегда. Диссипативные системы могут обладать гораздо более сложным эволюционным режимом, чем просто затухание, в особенности, если динамика включает в себя и эффекты затухания, и механизмы, поддерживающие движение. Во всяком случае, если существует диссипация, то уравнения движения изменяются при обращении времени; эволюция диссипативных систем не является обратимой. *Наконец, нельзя не упомянуть еще об одном важном обстоятельстве: площади в фазовом пространстве диссипативных систем не сохраняются.*

В свете того, что нам уже известно, это свойство является почти очевидным. Обратимся, например, снова к осциллятору с затуханием. Ясно, что при фазовой траектории - сворачивающейся спирали, когда все

траектории заканчиваются в начале координат, элемент фазовой поверхности сохраняться не может. Мы встречаемся здесь со свойством, характерным для диссипативных систем: площадь любого множества начальных условий в среднем уменьшается во времени. Это свойство часто выражают утверждением, что *поток в фазовом пространстве сжимает площади*.

Такое сжатие может происходить по - разному. Было бы неверно думать, будто сокращение площадей непременно означает просто сокращение длин. В действительности все обстоит совсем не так. Результат здесь полностью аналогичен рассмотренному выше. Сокращение площадей может быть достигнуто не только за счет сокращения *всех* длин, но и за счет уменьшения одних длин, сопровождаемого менее быстрым увеличением других длин. Простая схема на рис.3.11 иллюстрирует обе указанные возможности (причем в качестве начального элемента поверхности выбран квадрат).

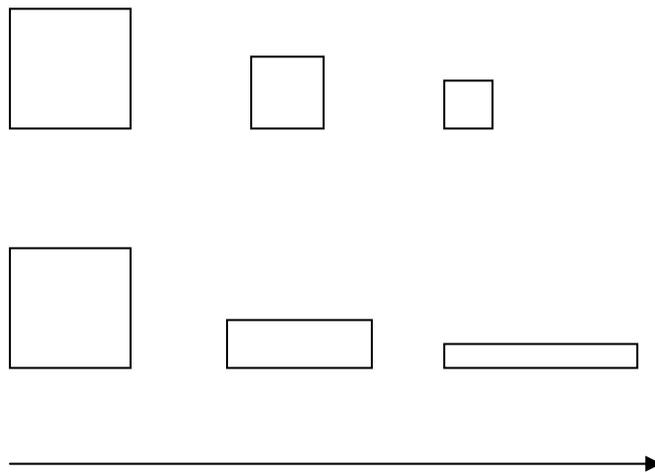


Рис. 3.11. Два разных случая сжатия площадей. В первом ряду (по горизонтали) длина и ширина уменьшаются одновременно и одинаково. Во втором ряду ширина возрастает, но высота убывает быстрее.

Это замечание очень важно для понимания того, что расхождение траекторий по некоторым направлениям остается возможным и в случае диссипативных систем. Разумеется, знание того, как именно происходит сжатие площадей, и его скорости существенно для завершения динамического описания.

В заключение отметим очень важное различие диссипативных и консервативных систем.

Наличие внутреннего трения (в самом широком смысле) влечет за собой существование *аттрактора*, т.е. асимптотического предела (при

$t \rightarrow \infty$) решений, предела, на который не оказывает прямого влияния начальное условие - исходная точка.

В системах без трения аттрактор не существует. Именно поэтому исследование консервативных гамильтоновых систем (в частности, к теории подобных систем относятся такие вопросы, имеющие неоспоримое практическое значение, как, например, эволюция солнечной системы или поведение плазмы в ускорителе) требует своих специфических методов главным образом потому, что в отсутствие аттрактора начальное условие приобретает решающее значение.

Перемешивание

Рассмотрим детерминированную динамическую диссипативную систему. В качестве начального состояния выберем не точку в фазовом пространстве, а малую сферу радиуса $\varepsilon > 0$ в окрестности этой точки. Проследим за трансформацией этой сферы вдоль пути эволюции системы. Если выбранный режим устойчив любое малое отклонение во времени должно затухать. Значит, при $t \rightarrow \infty$ радиус сферы должен уменьшиться до нуля. *Исходный фазовый объем в диссипативных системах во времени уменьшается.*

А если исходный режим неустойчив? Что будет в этом случае? Фазовый объем может увеличиваться до бесконечности, если неустойчивая система линейна. Но если система нелинейная и диссипативная, то процесс эволюция начального малого фазового объема будет нетривиальным.

Неустойчивость режима ведет к росту возмущений. Это одно обстоятельство. Второе - диссипативные системы вне зависимости от вида устойчивости вызывают уменьшение элемента фазового объема во времени, что обусловлено рассеянием энергии. Как совместить эти два фактора? Существует единственное решение этой дилеммы: элемент фазового объема по некоторым направлениям должен растягиваться, а по другим - сжиматься, причем степень сжатия в среднем должна преобладать над степенью расширения, чтобы в итоге фазовый объем во времени уменьшался. В нелинейных диссипативных системах это оказывается возможным (рис.3.11). Ввиду наличия механизма нелинейного ограничения фазовая траектория сложного режима колебаний сосредоточена в ограниченной области фазового пространства. При этом любая малая окрестность исходного начального состояния, эволюционируя, перемещается по всей области, занятой траекторией. Происходит то, что называют перемешиванием.

Вероятностные свойства детерминированных систем

Таким образом, в неустойчивых режимах в детерминированных нелинейных системах можно предсказать будущее состояние однозначно только в случае строгого задания начальных условий. Однако если учесть сколь угодно малую ошибку, то детерминированное предсказание

становится невозможным. Малая область первоначальной неопределенности размывается за счет перемешивания на конечную область в фазовом пространстве. Теперь мы имеем дело с процессом, который ассоциируется с настоящей случайностью, с настоящим хаосом.

Основным свойством динамических систем, демонстрирующих режим детерминированного хаоса, является чувствительная зависимость режима функционирования от сколь угодно малых изменений начальных условий. Именно это обстоятельство ведет к потере детерминированной предсказуемости и необходимости вводить вероятностные характеристики для описания динамики этих систем. В этом смысле становится понятным термин «*детерминированный хаос*», который характеризует рождение случайного, непредсказуемого поведения системы, управляемого детерминированными законами.

Неопределенность в задании начального состояния - ситуация вполне реальная с точки зрения физики. Это означает, что нужно анализировать эволюцию во времени не начальной точки, а начальной области вокруг этой точки. В силу перемешивания мы столкнемся с описанной выше ситуацией.

Детерминированный хаос - математическая экзотика или типичное свойство материального мира?

Детерминированный хаос - универсальное явление, присущее исключительно нелинейным системам. Понимание его долгое время сдерживалось отсутствием строгого теоретического описания. Экспериментаторы давно сталкивались с проявлениями 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 действиями флуктуаций, либо огромным числом степеней свободы системы, либо неисправностью измерительной аппаратуры.

Странные аттракторы

Итак, математическим образом режима функционирования диссипативной динамической системы служит *аттрактор - предельная траектория изображающей точки в фазовом пространстве*. Режим детерминированного хаоса тоже аттрактор, но он имеет две существенные особенности: траектория такого аттрактора непериодическая (она не замыкается) и режим функционирования неустойчив (малые отклонения от режима нарастают). Это, как было сказано выше, *странный аттрактор*.

Основным критерием странности является неустойчивость траектории, причем неустойчивость с экспоненциально нарастающим во времени отклонением

$$D(t) = D(0)\exp(\lambda t).$$

Если $\lambda > 0$, следствием будет неперiodичность во времени любой из координат состояния, сплошной спектр мощности (в спектре колебаний присутствуют все частоты из некоторого интервала) и спадающая во времени автокорреляционная функция. До недавнего времени с таким поведением связывали представление только о случайных недетерминированных процессах.

Выводы

- 1. В дифференциальных системах с размерностью фазового пространства большей трех возможно установление неперидических режимов колебаний.**
- 2. Принципиальной их особенностью является неустойчивость, что приводит к чувствительной зависимости динамики системы от малых возмущений.**
- 3. Неустойчивость нелинейной системы в совокупности с ограниченностью энергии может вызывать перемешивание.**
- 4. Наличие перемешивания приводит к необходимости введения статистического описания динамики детерминированных систем со странными аттракторами, как наиболее удобного.**

Глава IV. Математическое моделирование нелинейных динамических систем

4.1. Динамическая упорядоченность

Упорядоченность, присущая открытым неравновесным диссипативным системам, в корне отличается от «мертвой» статической упорядоченности, к какой относится, например, упорядоченность кристаллических структур

Чтобы проанализировать этот фундаментальный вопрос, начнем с термодинамических характеристик трех видов систем.

Поведение изолированной системы полностью характеризуется вторым началом термодинамики в его каноническом виде – энтропия системы стремится к максимуму. Ни самоорганизация, ни фазовые переходы в такой системе невозможны.

Замкнутая система, обменивающаяся с окружающей средой энергией, но не веществом, способна к фазовым переходам в статическое, равновесное, упорядоченное состояние. Система характеризуется свободной энергией $G = H - TS$, стремящейся к минимуму. При достаточно низкой температуре энтропийный вклад в свободную энергию становится малым. Так возникает, например, статический кристаллический порядок.

В случаях открытых систем следует четко различать два типа поведения. Поведение системы, близкой к равновесию, описывается в рамках рассмотренной нами в первой главе линейной неравновесной термодинамики. Здесь мы имеем дело с равновесными структурами, модифицированными вследствие ограничений, препятствующих достижению равновесия. Возникновение динамического порядка в этих условиях невозможно – стационарные состояния являются асимптотически устойчивыми, что иллюстрируется рис.4.1.

Зависимость функции диссипации σ от параметра ρ , описывающего систему, имеет минимум $\rho = \rho_0$ (теорема Пригожина о минимуме производства энтропии). При отклонениях ρ от стационарного состояния система возвращается в это состояние экспоненциально, без осцилляций.

И, наконец, в диссипативной системе, т.е. в открытой системе, далекой от равновесия, возникает динамическая упорядоченность.

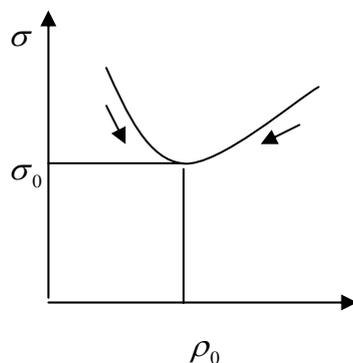


Рис. 4.1. Зависимость $\sigma(\rho)$ вблизи равновесия

Когерентное поведение ансамбля возникает при его переходе через критические значения параметров, характеризующих систему. Это параметры, отвечающие возникновению неустойчивостей первоначального режима.

При исследовании таких процессов необходимо рассмотрение множественных устойчивых и неустойчивых стационарных состояний диссипативных систем и переходов между ними. На основе термодинамики это сделать невозможно. Необходимо физико-математическое моделирование, построение динамических моделей. Такое моделирование производится разными способами, в том числе с помощью аппарата дифференциальных уравнений. Вопрос о применимости этого аппарата к химическим и биологическим системам не тривиален.

«Химическая машина», вообще говоря, характеризуется не непрерывным, но дискретным набором состояний. Применение аппарата дифференциальных уравнений к такой системе означает включение дискретных состояний в некоторое непрерывное множество. Такая процедура не препятствует трактовке поведения дискретной системы, напротив, при надлежащем выборе модели она позволяет его проанализировать. Вместе с тем аппарат детерминистических, континуальных дифференциальных уравнений может оказаться

выраженную уравнением (4.2), можно найти направление касательной к кривой, являющейся графиком решения уравнения (4.2), причем это направление можно найти для любой точки плоскости.

Так, например, пусть $\frac{dy}{dx} = x^2 + y^2$, тогда $f(x) = x^2 + y^2$.

Составим таблицу:

x	y	$dy/dx = \operatorname{tg} \theta$	x	y	$dy/dz = \operatorname{tg} \theta$
-1	-1	2	0	1	1
-1	0	1	1	-1	2
-1	1	2	1	0	1
0	-1	1	1	1	2
0	0	0			

На рис.4.2 показаны направления касательных в каждой из девяти точек, приведенных в таблице. Если число таких точек увеличивать, на глаз будет видно, как вырисовывается совокупность кривых, удовлетворяющих нашему дифференциальному уравнению. Ясно, что уравнение имеет бесчисленное количество интегральных линий и через каждую точку плоскости проходит такая линия. Таким образом, чтобы выделить из всех решений уравнения (4.2) какое – то одно определенное *частное* (т.е. конкретное) *решение*, нужно задать дополнительное условие:

При некотором $x = x_0$ задано значение $y = y_0$. Это условие называется *начальным* условием, так как если независимой переменной служит время, это условие означает задание искомой функции в начальный момент времени.

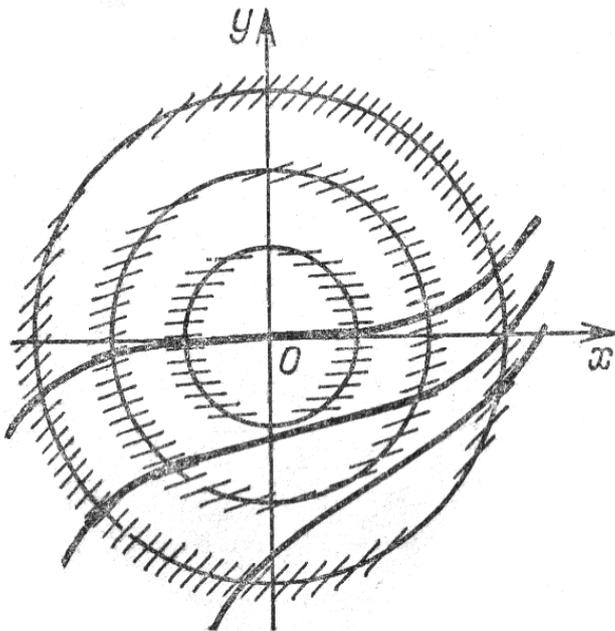


Рис. 4.2.

Для того чтобы провести большое количество отрезков, дающих направление касательной, удобно воспользоваться следующим приемом.

Построим на чертеже линии $f(x, y) = C$ для нескольких значений постоянной C . В каждой точке такой линии величина $\operatorname{tg} \theta$ постоянна и равна C . Таким образом, все интересующие нас отрезки, показывающие направление касательной в любой точке линии $f(x, y) = C$, параллельны.

Линии $f(x, y) = C$ называются *изоклинами*. В частности линия $f(x, y) = 0$ называется *изоклиной нулей*. Линия, в точках которой касательные вертикальны, называется *изоклиной бесконечности*.

Вернемся к нашему примеру $\frac{dy}{dx} = x^2 + y^2$. Очевидно, что уравнение изоклины в этом случае есть $x^2 + y^2 = r^2, r^2 = C$, т.е. мы имеем дело с окружностями.

4.2.2. Особые точки

Интегральные линии уравнения в силу теоремы о единственности решения не пересекаются между собой. Однако из этого правила есть важное исключение. Действительно, может оказаться, что при некоторых значениях переменных функция $f(x, y)$ может не иметь определенного значения. Например, $f(x, y) = \frac{y}{x}$ не имеет определенного значения при нулевых переменных. Точка плоскости, в которой $f(x, y)$ теряет смысл, называется *особой точкой* дифференциального уравнения $\frac{dy}{dx} = f(x, y)$.

Через особую точку может проходить несколько интегральных кривых.

Рассмотрим несколько примеров особых точек, принадлежащих к наиболее часто встречающимся в приложениях типам.

1. $\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$. Это уравнение с разделяющимися переменными. Очевидно, что его решение есть $\ln y = \ln x + \ln C$ или $y = Cx$ при любом постоянном C . Совокупность интегральных кривых представляет собой прямые линии, проходящие через начало координат (рис.4.3).

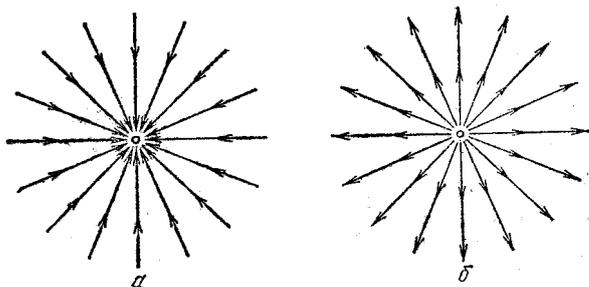


Рис. 4.3.

Таким образом, интегральные линии пересекаются в особой точке $x = 0, y = 0$.

$$2. \frac{dy}{dx} = \frac{2y}{x}; \frac{dy}{y} = \frac{2dx}{x} = \frac{2xdx}{x^2}; \ln y = \ln x^2 + \ln C; y = Cx^2.$$

Интегральные кривые – параболы с вершиной в начале координат. В этом случае все интегральные кривые касаются между собой в особой точке $x = 0, y = 0$. (рис.4.4).

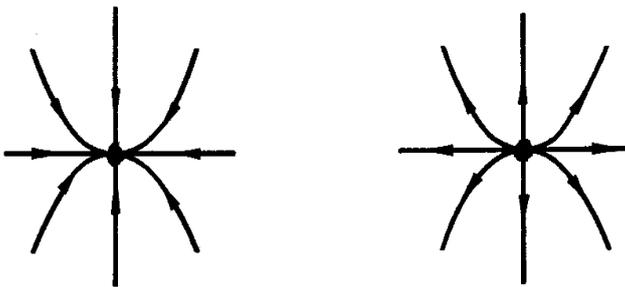


Рис. 4.4.

В рассмотренных примерах все интегральные линии проходят через особую точку, имея там определенное направление. Такая особая точка называется *узлом*.

3. Бывают точки, вблизи которых интегральные кривые ведут себя иначе.

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{y}{x}; \frac{dy}{y} = -\frac{dx}{x} = \frac{-x^{-2}dx}{x^{-1}}; \ln y = \ln x^{-1} + \ln C; xy = C.$$

При $C = 0$ $x = 0$ или $y = 0$ - две прямые, проходящие через начало координат. При $C \neq 0$ интегральные кривые – гиперболы. Итак, две интегральные линии проходят через особую точку – начало координат, остальные линии не проходят через нее. Особая точка такого типа называется *седлом* (рис. 4.5).

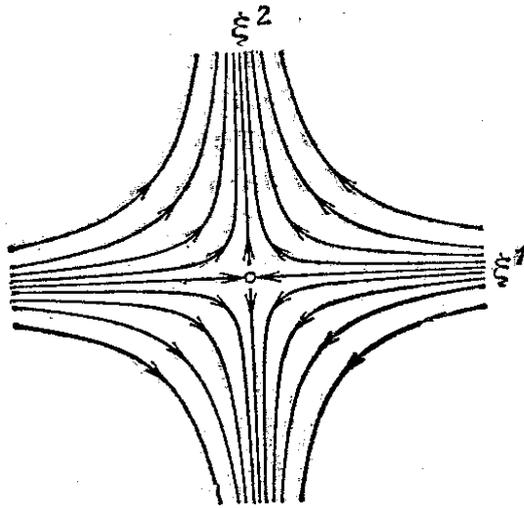


Рис.4.5.

4. $\frac{dy}{dx} = -\frac{x}{y}, ydu = -xdx; x^2 + y^2 = C.$

В этом случае интегральные кривые окружают особую точку. Особая точка такого типа называется *центром* (рис.4.6).

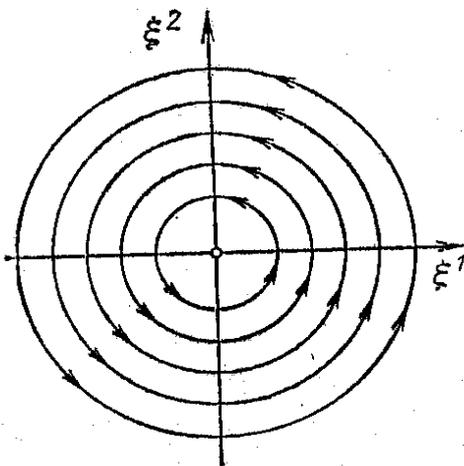


Рис.4.6.

5. Рассмотрим еще одно уравнение

$\frac{dy}{dx} = \frac{x+y}{x-y}$. Особая точка и в этом случае есть начало координат. Это

уравнение удобнее анализировать, перейдя к полярным координатам ρ, φ . Имеем

$$x = \rho \cos \varphi, y = \rho \sin \varphi, dx = \cos \varphi d\rho - \rho \sin \varphi d\varphi, dy = \sin \varphi d\rho + \rho \cos \varphi d\varphi.$$

Подставим эти выражения в исходное уравнение и упростим получающееся соотношение

$$\frac{\sin \varphi d\rho + \rho \cos \varphi d\varphi}{\cos \varphi d\rho - \rho \sin \varphi d\varphi} = \frac{\rho \cos \varphi + \rho \sin \varphi}{\rho \cos \varphi - \rho \sin \varphi}.$$

$$\rho \cos \varphi \sin \varphi d\rho + \rho^2 \cos^2 \varphi d\varphi - \rho \sin^2 \varphi d\rho - \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi d\varphi =$$

$$\rho \cos^2 \varphi d\rho + \rho \cos \varphi \sin \varphi d\rho - \rho^2 \cos \varphi \sin \varphi d\varphi - \rho^2 \sin^2 \varphi d\varphi$$

Приведя подобные члены, получим $d\rho = \rho d\varphi$. Отсюда

$$\frac{d\rho}{\rho} = d\varphi, \rho = Ce^{\varphi}$$

Ясно, что полученное уравнение описывает спирали. Придавая C всевозможные значения, получим семейство так называемых логарифмических спиралей, накручивающихся на начало координат. Особая точка такого вида называется *фокусом* (рис.4.7).

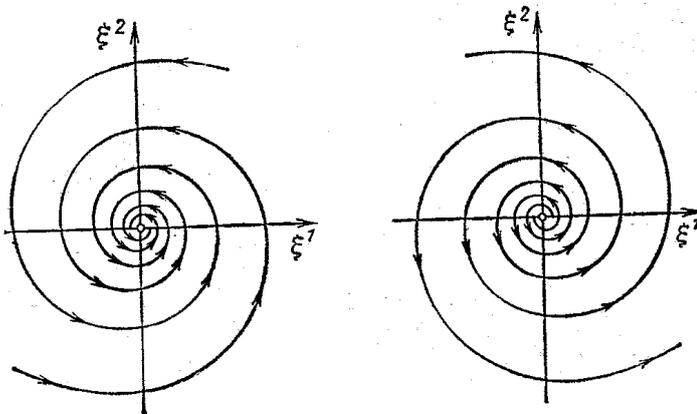


Рис.4.7.

4.2.3. Устойчивость физико-химической системы и устойчивость решений дифференциальных уравнений

Понятие устойчивости как способности того или иного объекта, состояния или процесса сопротивляться не учитываемым заранее внешним воздействиям появилось еще в античной науке и сейчас занимает одно из центральных мест в науке и технике. Существуют различные конкретные реализации этого общего понятия в зависимости от типа рассматриваемого объекта, характера внешних воздействий и т.д. Здесь мы рассмотрим понятие устойчивости по Ляпунову.

Пусть состояние некоторого объекта описывается конечным числом параметров, для простоты двумя параметрами x, y , так что изменение этого объекта во времени задается двумя функциями $x = x(t), y = y(t)$. Пусть закон этого изменения имеет вид системы дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y); \frac{dy}{dt} = Q(x, y). \quad (4.3)$$

с заданными правыми частями, не содержащими явно независимой переменной t . Последнее условие означает, что дифференциальный закон развития процесса не меняется с течением времени; такие процессы называются автономными, а соответствующая система уравнений (4.3) – динамической.

Пусть состояние равновесия (речь идет только о динамическом равновесии, т.е. о стационарном состоянии $d/dt = 0$) рассматриваемого объекта описывается постоянными значениями $x = x_0, y = y_0$. Очевидно, что при этом

$$P(x_0, y_0) = 0, Q(x_0, y_0) = 0. \quad (4.4)$$

Пусть в некоторый момент t_0 объект под влиянием каких-либо причин вышел из состояния равновесия, т.е. параметры x, y стали равными $x = x_0 + \Delta x_0, y = y_0 + \Delta y_0$. Тогда для выяснения дальнейшего изменения рассматриваемого объекта нужно решить систему уравнений (4.3) при начальных условиях:

$$x(t_0) = x_0 + \Delta x_0, y(t_0) = y_0 + \Delta y_0. \quad (4.5)$$

Исследуемое состояние равновесия называется *устойчивым по Ляпунову*, если после малого выхода из этого состояния объект продолжает оставаться вблизи него на протяжении всего дальнейшего времени. Другими словами при малых отклонениях от равновесия отклонения решения от исходного должны оставаться малыми для всех $t > t_0$.

Для выяснения вопроса о том, будет ли иметь место устойчивость, исходную систему уравнений (4.3) нужно решить, подставив в нее измененные начальные условия (4.4). В левой части уравнения (4.3) при этом появятся временные производные малых приращений переменных. Функции, стоящие в правых частях (4.3), разложим в ряд Тейлора по малым приращениям переменных, учтем (4.4) и ограничимся только линейными членами разложения. Это дает

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta x)}{dt} &= (P'_x)_0 \Delta x + (P'_y)_0 \Delta y \\ \frac{d(\Delta y)}{dt} &= (Q'_x)_0 \Delta x + (Q'_y)_0 \Delta y \end{aligned} \quad (4.6)$$

Получилась линейная система уравнений с постоянными коэффициентами. Ее решение получается как комбинация функций вида $\exp(\lambda t)$, где λ может быть комплексным числом $\lambda = r + is$. При этом

$$\exp(\lambda t) = \exp(rt)(\cos st + i \sin st) \quad (4.7)$$

Таким образом, нарастание или затухание возмущения определяется знаком λ , если решение системы уравнений (4.6) вещественное, и знаком r , если оно мнимое: если этот знак плюс, то возмущение нарастает, а если минус, то затухает.

Если же в решении нет вещественной части, то получается колебательное решение. Однако тогда из-за неограниченности времени начинают влиять отброшенные члены высшего порядка.

Перепишем (4.7), сделав соответствующие обозначения входящих в правую часть производных

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta x)}{dt} &= a\Delta x + b\Delta y, \\ \frac{d(\Delta y)}{dt} &= c\Delta x + d\Delta y. \end{aligned} \quad (4.7')$$

Ищем решения уравнения (4.7') в виде

$$\Delta x = A \exp(\lambda t), \Delta y = B \exp(\lambda t)$$

Их подстановка в исходное уравнение дает два однородных уравнения относительно $\Delta x, \Delta y$. Их совместное решение приводит к характеристическому квадратичному уравнению для нахождения коэффициента λ

$$\lambda^2 - (a + d)\lambda + ad - bc = 0 \quad (4.8)$$

Так как это квадратичное уравнение имеет два корня λ_1, λ_2 и исходная система уравнений линейна, полное ее решение имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta x &= A_1 \exp(\lambda_1 t) + A_2 \exp(\lambda_2 t), \\ \Delta y &= B_1 \exp(\lambda_1 t) + B_2 \exp(\lambda_2 t). \end{aligned} \quad (4.9)$$

Предэкспоненциальные коэффициенты определяются из начальных условий.

Рассмотренная нами выше общая классификация особых точек данная Пуанкаре может быть использована и в данном анализе устойчивости. При этом седловая особая точка всегда отвечает неустойчивому состоянию, центр - периодическому процессу, а остальные особые точки могут отвечать устойчивому или неустойчивому состоянию в зависимости от направления интегральных кривых. Результаты анализа решений уравнений (4.8), (4.9) приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Действит. часть λ_1	Мнимая часть λ_1	Действит. часть λ_2	Мнимая часть λ_2	Фазовые траектории, устойчивость
+	0	+	0	Неустойчивый узел
-	0	-	0	Устойчивый узел
+	0	-	0	Неустойчивая седловая точка
-	0	+	0	Неустойчивая седловая точка
-	$+i\lambda$	-	$-i\lambda$	Устойчивый фокус

+	$+i\lambda$	+	$-i\lambda$	Неустойчивый фокус
0	$+i\lambda$	0	$-i\lambda$	Центр в конечной окрестности равновесного состояния

4.3. Дополнительное разъяснение раздела 4.2. Некоторые примеры

Вернёмся к простейшему уравнению первого порядка

$$\frac{dx}{dt} = F(x, \lambda). \quad (4.10)$$

Слева в этом уравнении - временная производная независимой переменной, справа - непрерывная гладкая функция этой переменной и постоянного параметра λ . Решить уравнение (4.10) означает найти функцию

$$x = S(t, x_0, \lambda), \quad (4.11)$$

которая при подстановке в (4.10) обращает уравнение в тождество. Величина x_0 в (4.11) есть начальное условие, удовлетворяющее соотношению $x_0 = S(0, x_0, \lambda)$. Константа $x = C$ обращает производную в нуль, и если она одновременно служит решением уравнения

$$F(x, \lambda) = 0, \quad (4.12)$$

то $x = C$ решение уравнения (4.10), называемое состоянием равновесия.

Теперь, если $F > 0$, то $x(t)$ возрастает, при противоположном условии - убывает в силу (4.10). В этом вся динамика уравнения (4.10): корни уравнения (4.12) - состояния равновесия C_1, C_2, \dots , а на интервалах (C_i, C_{i+1}) происходит либо рост, либо убывание $x(t)$ в зависимости от знака $F = dx/dt$ (рис.4.8). Состояния равновесия C_1 и C_3 устойчивы, а C_2 неустойчиво. На рис.4.8 видно, что если производная $F'_x(C) < 0$, то состояние равновесия устойчиво, а если $F'_x(C) > 0$, то неустойчиво.

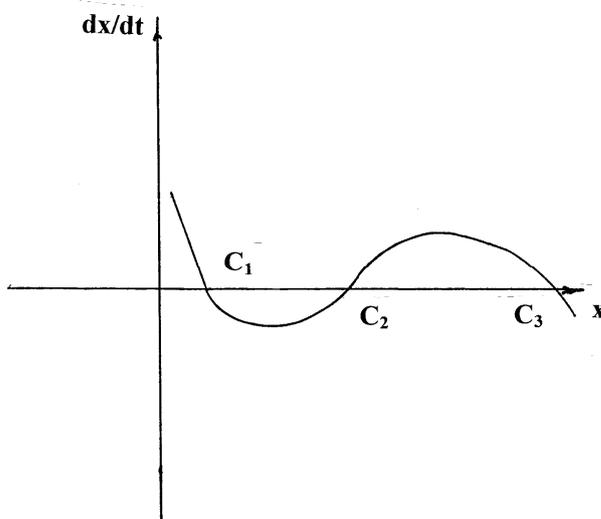


Рис. 4.8

Пример 1. Линейное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \lambda x \quad (4.13)$$

имеет решение $x(t) = x_0 e^{\lambda t}$, описывающее экспоненциальный рост или убывание в зависимости от знака λ . Единственное состояние равновесия уравнения (4.13) $x = 0$ устойчиво при отрицательном и неустойчиво при положительном λ .

Пример 2. Нелинейное уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \lambda - x^2 \quad (4.14)$$

имеет два состояния равновесия при положительном λ и не имеет состояний равновесия при отрицательных λ ($dx/dt < 0$ всюду и $x(t)$ убывает всегда). Правильность этого утверждения легко проверить, нарисовав график $F(x) = \lambda - x^2$. Значение $\lambda = 0$ в этом примере соответствует бифуркации рождения (гибели) двух состояний равновесия с ростом (или уменьшением) λ . Важнейшее понятие бифуркации было введено в конце прошлого века Анри Пуанкаре.

Устойчивость автономных систем. Простейшие типы точек покоя (состояний равновесия).

Нормальная система дифференциальных уравнений называется *автономной*, если ее правые части не зависят явно от t , т.е. если она имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n), i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.15)$$

Это значит, что закон изменения неизвестных функций, описываемый автономной системой, не изменяется со временем, как это и бывает с физическими законами.

Приравняв нулю правые части автономной системы (4.15), получим точку (a_1, a_2, \dots, a_n) фазового пространства (x_1, x_2, \dots, x_n) , являющуюся состоянием равновесия (точкой покоя) данной системы.

Обозначим через $S(R)$ шар $:\sum_{i=1}^n x_i^2 < R^2$; будем считать, что для рассматриваемой системы в $S(R)$ выполнены условия существования и единственности решения.

Определение. Будем говорить, что точка покоя системы устойчива, если для любого $\varepsilon > 0$ ($0 < \varepsilon < R$) существует такое $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$, что любая траектория системы, начинающаяся в начальный момент $t = t_0$ в точке $M_0 \in S(\delta)$, все время затем остается в шаре $S(\varepsilon)$.

Точка покоя асимптотически устойчива, если

1) она устойчива,

2) существует такое $\delta_1 > 0$, что каждая траектория системы, начинающаяся в точке M_0 области $S(\delta_1)$, стремится к началу координат когда время неограниченно растет.

Первый вариант устойчивости это устойчивость по Ляпунову, второй - асимптотическая устойчивость.

Поясним это определение примерами.

Пример 1. Рассмотрим систему

$$\frac{dx}{dt} = y, \frac{dy}{dt} = -x.$$

Из приведенных уравнений следует

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{x}{y}.$$

Прямым дифференцированием несложно убедиться, что рассматриваемая система уравнений эквивалентно уравнению $x^2 + y^2 = h^2$. Траектории здесь - концентрические окружности с центром в начале координат. Непосредственно из уравнения окружность следует, что любая траектория, начинающаяся внутри некоторого круга, там же и останется, но никак не переместится в начало координат. Таким образом, система устойчива по Ляпунову, но не является устойчивой асимптотически.

Пример 2. Пусть дана система.

$$\frac{dx}{dt} = -x, \frac{dy}{dt} = -y.$$

Ее решения: $x = A \exp(-t), y = B \exp(-t)$. Отсюда имеем $\frac{y}{x} = \frac{B}{A} = \text{const}$,

поэтому траекториями являются лучи, входящие в начало координат. Следовательно, любая траектория, находившаяся в начальный момент внутри некоторой сферы, будет внутри её, и оставаться, но при $t \rightarrow +\infty$ она будет неограниченно приближаться к началу координат. Следовательно, имеет место асимптотическая устойчивость.

Пример 3.

$$\frac{dx}{dt} = x, \frac{dy}{dt} = y.$$

Очевидно, что, как и в первом случае, траектории здесь являются лучами, но эти лучи исходят из начала координат. Система неустойчива.

Пример 4

$$\frac{d\rho}{dt} = \lambda\rho,$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \omega,$$

Система задана в полярных координатах, связанных с декартовой системой координат известными соотношениями $x = \rho \cos \varphi, y = \rho \sin \varphi$. При этом очевидно $\rho \geq 0$.

Уравнения в этой системе независимы, и мы имеем очевидное решение

$$\rho = \rho_0 e^{\lambda t}, \varphi = \omega t + \varphi_0,$$

где (φ_0, ρ_0) - начальная точка. Состояние равновесия $\rho = 0$ (в декартовых координатах это $O(0,0)$) - устойчивый фокус при $\lambda < 0$ и неустойчивый при $\lambda > 0$. Несложно увидеть, что мы пришли к задаче о затухающих колебаниях маятника или колебательного контура. Фазовый портрет для случая $\lambda < 0$ изображен на рис.3.6 (уравнение 3.9) в главе III. В наших обозначениях ρ есть экспоненциально убывающая амплитуда, угол φ - полная фаза, а ω - частота колебаний.

Пример 5.

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= \rho(\lambda - \rho), \\ \frac{d\varphi}{dt} &= \omega \end{aligned}$$

Это нелинейная система с разделенными переменными, записанная в полярных координатах. Учитывая приведенные выше анализы, можно заключить, что устойчивое состояние равновесия $\rho = \lambda > 0$ первого уравнения соответствует замкнутой траектории системы на плоскости xy (*предельный цикл*). При $\rho < 0 \dots d\rho/dt < 0$ и цикл отсутствует.

Проинтегрируем оба выражения (для $\lambda > 0$)

$$\int \frac{d\rho}{\rho(\lambda - \rho)} = -\frac{1}{\lambda} \ln \left| \frac{\lambda - \rho}{\rho} \right| = \int dt; \varphi = \omega_0 + \omega t$$

Отсюда получим

$$\rho = \frac{\lambda}{1 + e^{-\lambda t}}; \varphi = \varphi_0 + \omega t$$

Очевидно, что при $t \rightarrow 0$ $\rho \rightarrow \lambda/2$, при $t \rightarrow \infty$ $\rho \rightarrow \lambda$. Это значит, что фазовый портрет системы - раскручивающаяся спираль, «наматывающаяся изнутри» на окружность радиуса ρ - к устойчивому состоянию равновесия. Несложно увидеть, что мы пришли к результату, описываемому уравнением Ван дер Поля (глава III, уравнения 3.11-3.12).

4.4. Точечные отображения. Элементы теории катастроф

Введение

Чрезвычайная общность развитых И. Ньютоном и Г. Лейбницем методов была для их современников одной из самых впечатляющих черт математического анализа. Возможность провести касательную в точке произвольной гладкой кривой и рассчитать площади фигур (объемы тел), ограниченных гладкими или кусочно-гладкими кривыми (поверхностями), казалась поразительной после весьма ограниченных успехов греческой математики в этой области.

При всей их общности методы математического анализа были ориентированы на исследование плавных процессов, простейшие из которых - стационарные равновесные состояния – соответствуют решениям задач на экстремум. Конечно, и в XVIII веке были известны многочисленные примеры резкого изменения поведения различных систем, когда одно стационарное состояние сменяется другим или исчезает стационарный режим. Однако никаких обобщающих математических идей, направленных специально на изучение подобных трансформаций, тогда выдвинуто не было. Уже в середине XVIII века было найдено грандиозное обобщение задач на экстремум, составившее содержание вариационного исчисления, в котором роль точек играют кривые, а роль функций – определенные интегралы, зависящие от этих кривых. Но не менее грандиозное обобщение задач на экстремум, которое охватывает случаи резкого изменения стационарного поведения систем, описываемых нелинейными алгебраическими уравнениями, было сформулировано лишь через два века. Причина этого, по-видимому, в том, что в течение длительного времени не были осознаны некоторые важные аспекты задач на экстремум, которые при их осмыслении только и могли привести к обобщению, получившему название «теория катастроф».

Общий математический подход к исследованию резких, качественных изменений тогда отсутствовал, однако, импульсы, идущие от механики и физики, побуждали к рассмотрению конкретных задач такого рода и нахождению путей их анализа. Решение каждой подобной задачи составляло самостоятельную проблему аналогично тому, как обстояло дело в Древней Греции с вычислением площадей (объемов) геометрических фигур (тел). За два века был накоплен огромный опыт исследований резких изменений в различных физических системах, тесно связанный с формированием понятий устойчивости и неустойчивости равновесия (более всего это относится к механике). Учитывая, что многие трудности, возникшие в задачах устойчивости, удавалось успешно преодолеть в рамках традиционных понятий и представлений об экстремальном поведении, естественно поставить вопрос: Чем же была вызвана к жизни разработка общего подхода, характерного для теории катастроф?

Структурная устойчивость и неустойчивость функций

Один из аспектов задач на экстремум, который долгое время оставался вне поля зрения математиков и физиков, тесно связан с современным понятием структурной устойчивости функций.

Рассмотрим три функции $y = x^2, y = x^3, y = x^4$. Все они имеют нулевую первую производную в начале координат. В таких случаях говорят, что $x = 0$ – критическая точка. Первая и третья функция имеют в критической точке минимальные значения, а вторая – точку перегиба. В традиционных рамках задач на экстремум это различие представляется наиболее важным. Но выберем несколько иную точку зрения. Попробуем слегка «пошевелить» рассматриваемые функции, введя слабые возмущения:

$$1) y = x^2 - \varepsilon x, 2) y = x^3 - \varepsilon x, 3) y = x^4 - \varepsilon x^2.$$

Здесь параметр ε может быть сколь угодно малым по величине. На первый взгляд существенных изменений в функциях не произошло. Но это не так. Проанализируем «модифицированные шевелением» функции. Дифференцируя первую из них, найдём

$$dy/dx = 2x - \varepsilon.$$

Из равенства нулю первой производной получим $x_0 = \varepsilon/2$. Вторая производная в этой точке отрицательна, следовательно, она соответствует минимуму функции. Сама функция в этой точке равна $y_0 = -(\varepsilon/2)^2$. Таким образом, в первом случае вид функции принципиально не изменился, а единственный минимум сместился на малую величину. На малую величину изменилось и значение функции в минимуме. При этом нулевое значение функции соответствует $x = 0$ и $x = \varepsilon$. Таким образом соотношение исходной функции и её же после «шевеления» будет таким, как это показано на рис. 4.9.

Аналогичным образом проанализируем вторую функцию.

$$dy/dx = 3x^2 - \varepsilon$$

Эта функция имеет два экстремума, отвечающие $x = \pm\sqrt{\varepsilon/3}$. Так как вторая производная функции равна $6x$, следовательно, при отрицательном значении x имеем максимум, а при положительном – минимум. Подставив координаты экстремумов в исходную функцию, найдём, что её значение в максимуме положительно $\sqrt{1/3}\varepsilon^{3/2}(1 - \sqrt{1/3}) > 0$, а в минимуме – отрицательно $-2/3\sqrt{1/3}\varepsilon^{3/2} < 0$. Таким образом, эта функция после «шевеления» изменяется качественно (рис.4.10).

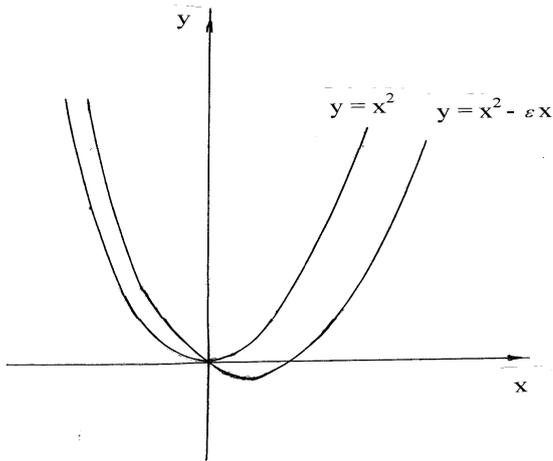


Рис. 4.9

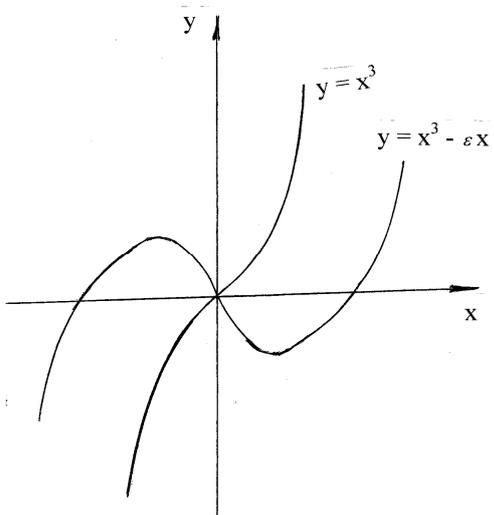


Рис.4.10

Наконец, проанализируем тем же способом третью функцию. После «шевеления» она приобретает три действительных корня

$$y = x^4 - \varepsilon x^2 = 0; x_1 = 0; x_{2,3} = \pm\sqrt{\varepsilon}.$$

Первая производная этой функции есть

$$dy/dx = 4x^3 - 2\varepsilon x.$$

Из равенства нулю первой производной находим положение точек экстремумов $x_1 = 0; x_{2,3} = \pm\sqrt{\varepsilon/2}$. Первая из этих точек отвечает максимуму с нулевым значением функции, а две другие – минимумам со значением функции равным $-\varepsilon^2/4$. В результате «модифицированная шевелением» функция приобретает вид, представленный на рис. 4.11.

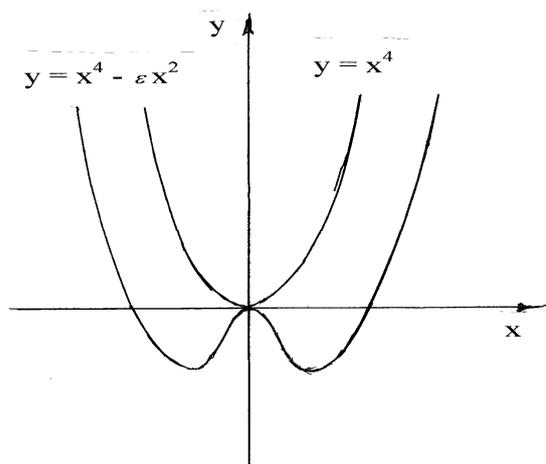


Рис. 4.11.

Построение математической модели любого процесса связано с пренебрежением малыми членами. В нашем первом примере это вполне оправдано: учет малого отклонения функции от квадратной параболы приводит лишь к малым количественным, но не качественным изменениям. Во втором и третьем примерах поведение функции качественно иное. Эти функции, несмотря на различия (одна из них имеет экстремум, а другая нет), объединяет общее свойство, которое, *не прибегая к строгим определениям, назовем структурной неустойчивостью*. Этот термин отражает то, что при малом изменении структуры функции её поведение в окрестностях критической точки резко меняется. Первая из наших функций структурно устойчива.

Это понятие было впервые сформулировано и введено в математику А.А. Андроном.

Бифуркации стационарных состояний

Казалось бы, в связи со сказанным структурно неустойчивые в критических точках функции непригодны для описания реальности. Но, как правило, функции, возникающие в физических приложениях, содержат некоторые параметры, значения которых могут изменяться в определенном диапазоне (подобно параметру ε в наших примерах). В таких случаях мы имеем дело с семейством функций, зависящим от параметра. Может случиться, что при изменении последнего с неизбежностью достигается значение (в нашем примере $\varepsilon=0$), соответствующее структурно неустойчивой критической точке, которая тем самым приобретает вполне реальный смысл. Более того, именно эта точка, будучи одной из реализаций семейства критических точек, является наиболее важной, поскольку с ней связаны качественные изменения в поведении системы.

Анализ семейств функций в связи с задачами на минимум и максимум не стал предметом общематематических построений ни в XVIII,

ни в первой половине XIX века. Только великий французский математик Пуанкаре увидел в таком анализе общематематическую проблему. В связи с его формулировкой этой проблемы возникло понятие «бифуркация», также ставшее позднее одним из ключевых в теории катастроф. Термин «бифуркация» буквально означает «раздвоение», но обычно применяется в более широком смысле для обозначения всевозможных качественных перестроек различных объектов при изменении параметров, от которых они зависят. В примере $y = x^4 - \varepsilon x^2$ значение параметра $\varepsilon = 0$ соответствует также точке бифуркации, поскольку при переходе этого параметра от отрицательных значений к положительным единственное устойчивое стационарное состояние $x = 0$, становясь неустойчивым, дополняется парой устойчивых состояний $x = \pm\sqrt{\varepsilon/2}$. В примере же с семейством функций $y = x^3 - \varepsilon x$ при отрицательных ε стационарные состояния вообще отсутствуют, а в точке $\varepsilon = 0$ происходит рождение пары таких состояний, одно из которых устойчиво, а другое неустойчиво. В обоих случаях значения $\varepsilon = 0$ соответствуют точкам бифуркации, хотя и различных типов.

Общая задача исследования точек бифуркации как математическая проблема состоит в их классификации и анализе поведения семейств функций вблизи структурно неустойчивых критических точек. Понятие бифуркации позволяет глубже проникнуть в сущность структурной неустойчивости, выявляя ее следствия.

Еще один, третий аспект задач на минимум и максимум, также тесно связанный со структурной неустойчивостью и решающим образом повлиявший на формирование теории катастроф, относится к понятию «особенность отображения».

Дискретные отображения. Отображение Пуанкаре

Многие процессы можно моделировать с помощью эволюционных уравнений вида

$$\dot{q}(t) = N(q(t)). \quad (4.16)$$

Временная эволюция системы, описываемой вектором $q(t)$, известна, если мы знаем q при любых t . Но поскольку время непрерывно, нам необходимо для этого располагать бесконечным континуумом данных. Из этого затруднения существует несколько выходов. Можно искать стационарные состояния, в которых вектор q может быть представлен конечным числом данных. Можно представить (точно или приближенно) вектор q в аналитически замкнутом виде. Во втором случае важно не то, что появляется возможность принципиально сколь угодно точного вычисления, - аналитически замкнутое представление вектора позволяет наглядно представить характер эволюции системы.

Но существует и другой способ обойти проблему, требующую «бесконечной» информации: вектор q можно рассматривать, как в

цифровых вычислительных машинах, лишь в моменты времени t_n , образующие дискретную последовательность. Дифференциальное уравнение (4.16) перейдет при этом в соответствующую систему разностных уравнений. Еще более сильное упрощение достигается с помощью отображения Пуанкаре. В качестве примера рассмотрим траекторию на плоскости (рис.4.12). Вместо того чтобы все время следить за траекторией, будем отмечать лишь точки ее пересечения с осью q_1 . Обозначим их $q_1(n) \equiv x_n$. При этом x_{n+1} однозначно определяется величиной x_n , т.е.

$$x_{n+1} = f(x_n). \quad (4.17)$$

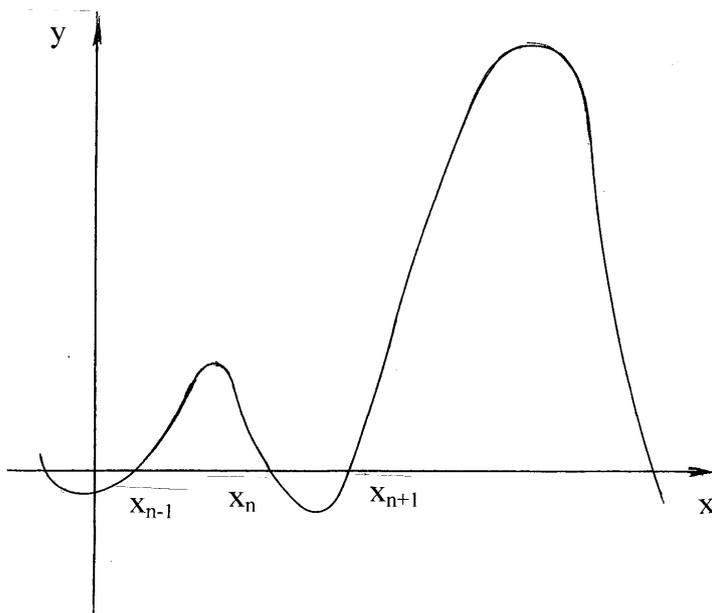


Рис. 4.12

Чтобы найти эту зависимость, уравнение (4.17) необходимо проинтегрировать по интервалу времени от t_n до t_{n+1} . Никакого упрощения при этом не достигается. Более плодотворной оказывается следующая идея. Рассмотрим как модель уравнение (4.17) при заданной функции f и всех n . Поскольку необходимость в интегрировании (4.17) при этом отпадает, можно надеяться на то, что нам удастся получить более полное представление о глобальном поведении x_n . Связь между x_n и x_{n+1} можно представить графически. В общем виде это можно сделать следующим образом. Выберем в фазовом пространстве нашей динамической системы секущую поверхность, которую фазовые кривые пересекают не касаясь. Будем отмечать точкой на этой секущей поверхности каждое пересечение фазовой траекторией, происходящее в определённом направлении (например, снизу вверх). На этой поверхности мы получим некоторый набор точек, последовательно переходящих друг в друга. Поскольку начальные условия динамической системы полностью и однозначно

задают всю фазовую траекторию, положение каждой точки в этой последовательности однозначно определяется положением предыдущей точки. Иными словами, существует некоторая функция, связывающая между собой положение двух следующих одна за другой точек.

$$x_{n+1} = \bar{\varphi}(x_n). \quad (4.18)$$

Говорят, что это соотношение определяет *точечное отображение* (см. 4.17). В простейшем случае одномерного отображения его динамика может быть легко представлена графически. Построим на плоскости (x_{n+1}, x_n) график функции $x_{n+1} = \varphi(x_n)$ и проведём прямую линию $x_{n+1} = x_n$. Тогда последовательность итераций точечного отображения (4.18) можно представить с помощью геометрического построения, называемого *диаграммой Ламерея* (лестница Ламерея рис.4.13)

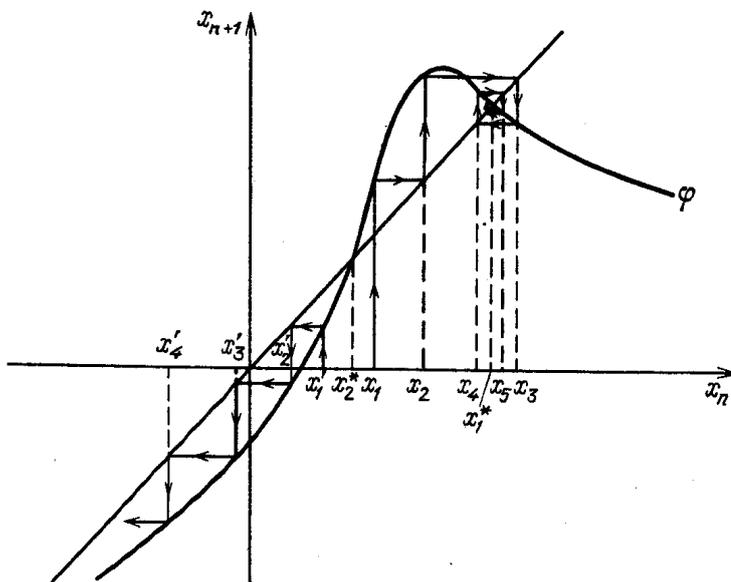


Рис. 4.13 Диаграмма Ламерея одномерного отображения.

Используя диаграмму Ламерея, легко найти неподвижные точки отображения. Ими являются точки пересечения графика $x_{n+1} = \varphi(x_n)$ и биссектрисы $x_{n+1} = x_n$.

Вероятно, простейшая функция, приводящая к нетривиальным результатам, соответствует так называемому «логистическому» отображению:

$$x_{n+1} = \alpha x_n (1 - x_n). \quad (4.18)$$

Коэффициент α в (4.18) служит параметром управления. Если α пробегает интервал от 0 до 4, то любое значение $0 \leq x_n \leq 1$ отображается в некоторую точку $0 \leq x_{n+1} \leq 1$ того же интервала. Проведение решений разностного уравнения (5.18) также наглядно можно представить с помощью диаграммы Ламерея (рис.4.14).

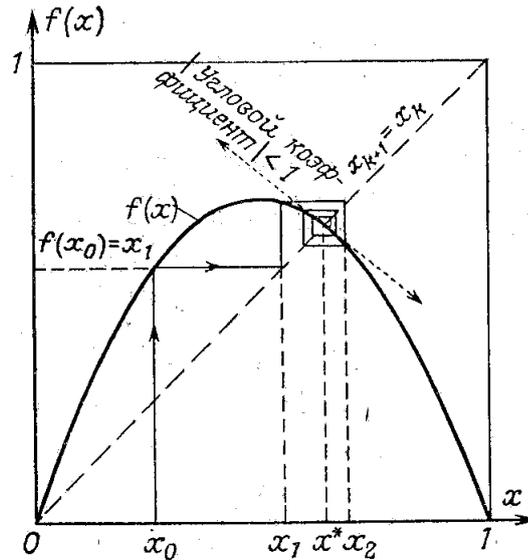


Рис. 4.14 Отображение $x_{n+1} = \alpha x_n(1 - x_n)$, при $\alpha = 2,8$. Неподвижными точками отображения являются точки пересечения функции $x_{n+1} = \alpha x_n(1 - x_n)$, с диагональю. Для выбранного значения коэффициента α существует неподвижная точка x^* , к которой сходятся итерации всех начальных условий в интервале $(0,1)$.

Последовательность действий, необходимая для получения последовательности точек отображения $\{x_n\}$ ясна из рис. 4.14. В зависимости от величины α возникают различные типы поведения $\{x_n\}$. Как видно из рис. 4.15, при $0 < \alpha \leq 1$ квадратичное отображение имеет единственную неподвижную точку $x = 0$, которая является устойчивой. При $1 < \alpha \leq 3$ неподвижная точка $x = 0$ теряет устойчивость. Появляется ещё одна неподвижная точка $x_1 = 1 - 1/\alpha$. Эта точка устойчивая и сохраняет устойчивость при $\alpha = 3$. При $3 < \alpha \leq 1 + \sqrt{6}$ отображение претерпевает бифуркацию. Вместо точки x_1 , которая становится неустойчивой, появляются две устойчивые точки. Возникает устойчивый двукратный цикл. При дальнейшем росте α последовательно двукратный цикл сменяется четырёхкратным. Потом возникает восьмикратный цикл и т.д. Качественные изменения динамики квадратичного отображения 4.18 при изменении параметра α удобно представить в виде бифуркационной диаграммы (рис.4.16).

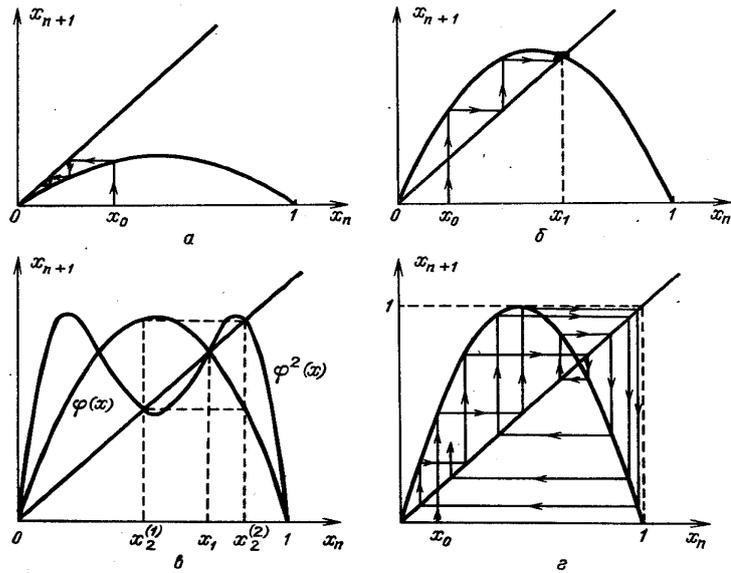


Рис. 4.15. Квадратичное отображение 5.18 при значениях α равных: $0 < \alpha \leq 1$ (а), $1 < \alpha \leq 3$ (б), $3 < \alpha \leq 1 + \sqrt{6}$ (в), $\alpha = 4$ (г).

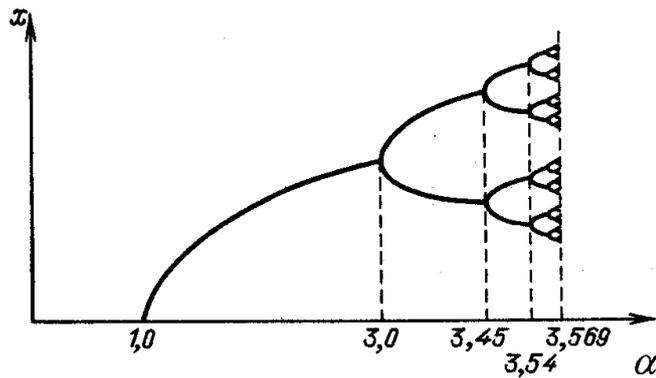


Рис. 4.16 Бифуркационная диаграмма квадратичного отображения 4.18.

Как видно из рис.4.16, с ростом параметра α появляются такие его значения, при которых наблюдаются последовательные бифуркации удвоения периода. Последовательность значений α_m , при которых наблюдаются бифуркации удвоения периода, удовлетворяет простому закону

$$\lim[(\alpha_m - \alpha_{m-1})/(\alpha_{m+1} - \alpha_m)] = \delta = 4,6692... \quad (4.19)$$

Число δ называется *универсальной постоянной Фейгенбаума*. Эта постоянная не зависит ни от выбора отображения, ни от его размерности. Другими словами, последовательность бифуркаций удвоения является универсальной. Та же самая картина бифуркаций будет наблюдаться для любого точечного отображения с единственным максимумом,

аппроксимируемым квадратичной параболой. При параметре α , превышающем $\alpha = \alpha_\infty = 3,5699\dots$, происходит переход к хаосу, т.е. беспорядочное «движение» x_n . Более того, при дальнейшем возрастании управляющего параметра зоны хаотического движения перемежаются с «окнами» периодического, т.е. регулярного движения. За последние годы были обнаружены некоторые закономерности, получившие название масштабно инвариантных или скейлинговых свойств. Несложно видеть, что в этом разделе мы подробно проанализировали пример, предварительно рассмотренный нами в третьей главе (см. соотношение 3.2. и рис.3.2).

Разумеется, в простом случае, например при анализе динамики линейного осциллятора с трением, аппарат точечных отображений не дает преимуществ по сравнению с дифференциальными уравнениями. Однако для существенно более сложных динамических систем метод точечных отображений чрезвычайно продуктивен.

Отображения Пуанкаре

Вернемся к дифференциальным уравнениям и запишем систему уравнений в векторном виде

$$\frac{d}{dt}\bar{X}(t) = F(\bar{X}, t), \quad (4.20)$$

где $\bar{X}(t)$ вектор из \mathfrak{R}^n фазового пространства, а F - векторное поле над этим пространством.

Система дифференциальных уравнений типа (4.20) называется потоком в \mathfrak{R}^n . Как было определено выше, если F не зависит явно от времени, поток называется *автономным*.

Найти аналитические решения уравнений (4.20) удастся лишь в отдельных частных случаях, когда поток интегрируем. В большинстве случаев поток не интегрируем, и каждое решение приходится исследовать, рассматривая соответствующую ему траекторию в фазовом пространстве. Поскольку и это часто бывает очень трудно, задачу упрощают, используя для этого метод, развитый Анри Пуанкаре.

Сечения Пуанкаре

Теоретически не существует никаких ограничений на размерность n фазового пространства. Однако для простоты мы рассмотрим здесь только трехмерный случай. Кроме того, нас будет интересовать только асимптотическое поведение при $t \rightarrow \infty$. Исследование переходных состояний, обладающих значительно меньшей общностью, мы оставим в стороне.

Вместо прямого изучения решения системы уравнений (4.20) может оказаться полезным рассмотреть точки пересечения фазовой траектории с плоскостью. Схематически эта процедура изображена на рис.4.17.

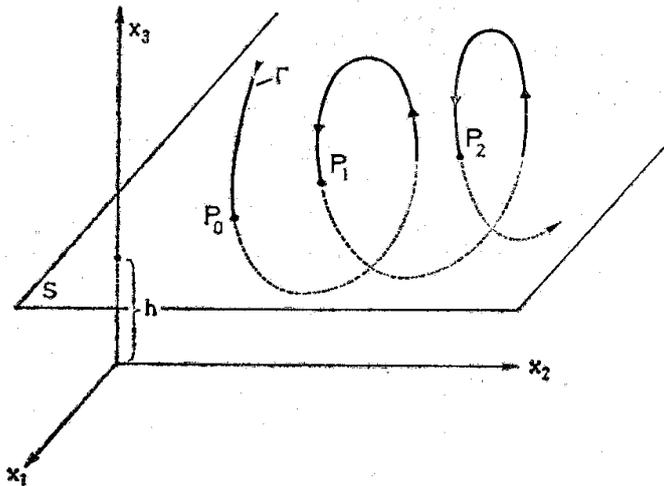


Рис. 4.17. Схематическое изображение сечения Пуанкаре, Фазовая траектория Γ последовательно пересекает плоскость S в точках P_0, P_1, P_2, \dots . Эти точки принадлежат сечению Пуанкаре траектории Γ плоскостью S .

Для иллюстративных целей выбрана плоскость S , заданная уравнением $x_3 = const$, и отмечены точки пересечения, соответствующие заданному направлению эволюции. В действительности плоскость можно выбирать любую, но подходящий её выбор приводит к сечениям, более легко поддающимся анализу. Итак, исходя из начальной точки, мы получаем множество точек, образующих *сечение Пуанкаре*, т.е. некоторый граф в двух измерениях.

Рассмотренное преобразование, переводящее каждую точку плоскости в следующую, является непрерывным отображением плоскости S на себя, называемым *отображением Пуанкаре*. Так как решение системы (4.20) единственно, точка P_0 однозначно определяет точку P_1 и т.д. Сечение Пуанкаре заменяет эволюцию с непрерывным временем, описываемую уравнением (4.20), отображением с дискретным временем. Если не считать особых (но тем не менее интересных) случаев, то интервал времени между последовательными точками непостоянен.

Наконец, подчеркнем, что по построению сечение Пуанкаре и отображение Пуанкаре обладают топологическими свойствами того же рода, что и породивший их поток. Например, если поток (4.20) диссипативен и объемы в фазовом пространстве сжимаются, то отображение сокращает площади на плоскости. Наоборот, отображение сохраняет площади, если исходный поток консервативен. Аналогично, если у потока имеется аттрактор, то его структурные характеристики могут быть найдены в сечении Пуанкаре.

Глава V. Порядок в живой природе

В предыдущих главах мы рассмотрели понятие диссипативной структуры. Определили условия возникновения этих структур в системах далёких от равновесия и привели некоторые примеры возникновения диссипативных структур в неживой и живой природе. Ниже мы рассмотрим эти вопросы более подробно.

5.1. Проявления временной организации

Колебания в соотношении популяций хищника и его добычи

В начале 20 века для исследования роста популяций бактерий и развития различных болезней начали широко использовать математические методы. Выбор времени в качестве независимой переменной в дифференциальных уравнениях позволил описать изменения средней плотности этого параметра. Процессы, наблюдаемые в природе, были выражены в виде соответствующих дифференциальных уравнений.

Выживание большинства биологических видов зависит от взаимоотношений, по крайней мере, с одним или несколькими другими видами. Например, правильные периодические изменения в популяциях паразита и хозяина, хищника и добычи наблюдались энтомологами еще в XIX веке. Таково, например, сосуществование лисы и зайца. Заяц – вегетарианец, лиса – плотоядное животное, которое за ним охотится. В некоторых ситуациях критический порог взаимовыживания этих популяций должен быть отрегулирован таким образом, что, если лиса хочет сохраниться как вид, ей не следует больше поедать зайцев в своем окружении.

Однако решение этой проблемы заключается в том, что отношение популяций хищника и его добычи всегда остается постоянным. Другой альтернативный путь состоит в том, что при наличии обширной популяции «добычи» малочисленная популяция хищников должна увеличиваться лишь до того уровня, при котором она (еще) может полностью прокормиться своей добычей. Если же популяция «добычи» уменьшается в отсутствие пропитания популяция хищника тоже уменьшается. Если популяция хищника исчезает, ее «добыча» снова увеличивается, порождая новые возможности в увеличении числа хищников, и начинается новый цикл (рис.5.1). На рис.5.1 показаны такие колебания в жизни популяций рыси и американского зайца - беляка.

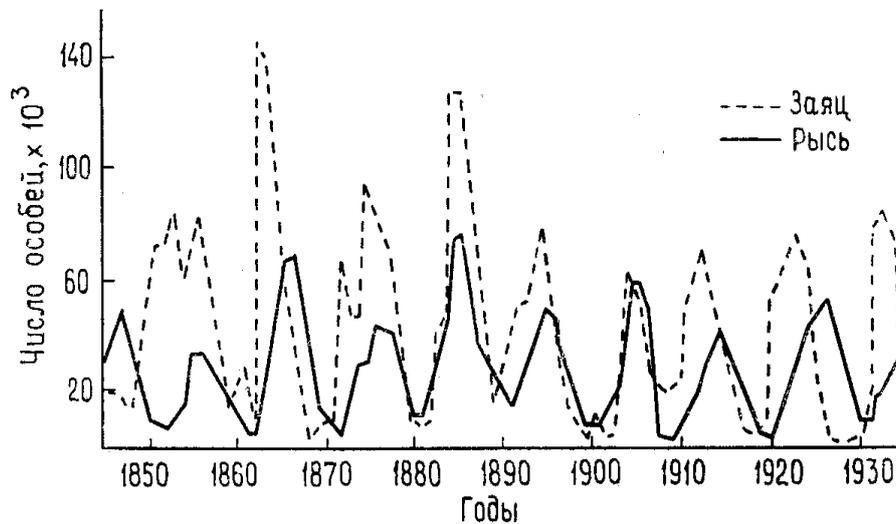


Рис.5.1. Колебания в численности популяций хищника (рыси) и его добычи (американского зайца-беляка).

В 1920 году Лотка предложил математическую модель для описания обобщённой проблемы такого периодического поведения в сосуществовании популяций хищника и его добычи.

В модели Лотки - Вольтерра N_1, N_2 - количество особей «добычи» и хищников соответственно. Изменение во времени этих количеств равно

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= k_1 AN_1 - sN_2 N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= sN_1 N_2 - k_2 N_2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

$N_1(t), N_2(t)$ - решения этих сопряжённых нелинейных дифференциальных уравнений, имеющих временную зависимость. Эти решения действительно имеют колебательный характер. Однако так как период колебаний является функцией начального количества особей популяции хищника и его добычи, *может наблюдаться множество разных видов колебаний*. На самом деле наблюдаемая цикличность не зависит от начальных условий (рис.5.2). Независимо от начальных условий система в своей эволюции переходит в одно и тоже конечное состояние, которое, как мы уже знаем, называется предельным циклом.

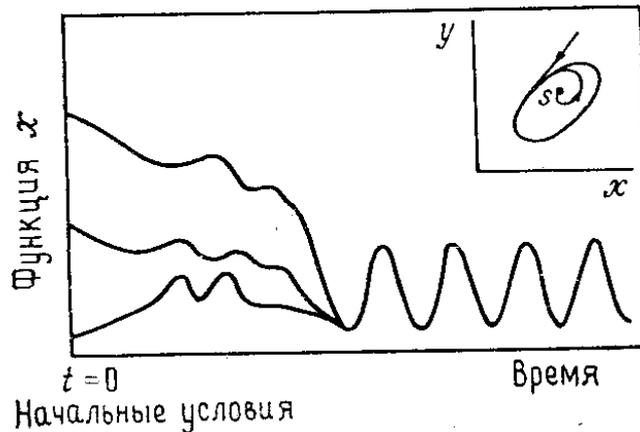


Рис.5.2. Переход к предельному циклу при различных начальных условиях.

Периодическое поведение живых организмов

Живые организмы характеризуются пространственной и морфологической упорядоченностью. В природе наблюдаются сезонная периодичность в жизни растений и различных пространственных организаций экологических ниш. В качестве наиболее известной функциональной упорядоченности можно рассмотреть сердцебиение животных, еще одним примером может служить *циркадный ритм*. Различные явления в живой природе обнаруживают периодичность, приблизительно составляющую одни сутки. Так, пространственная организация – это *эндогенное свойство*. Ритм существует даже тогда, когда субъект настолько изолирован, что становится невосприимчив к суточным изменениям среды. Например, если крошечный красный цветок, именуемый *Kalanchoe blossfeldiana*, который открывается и закрывается каждые 23 часа, срезать с растения и поместить в сахарный раствор при постоянной температуре, освещая его при этом зеленым светом, он будет продолжать следовать своему циркадному ритму в течение почти недели.

В природе вообще существует множество примеров ритмического поведения. Крупномасштабные биологические осцилляции являются скорее правилом, чем исключением. Такие осцилляции требуют кооперирования колоссального количества клеток. В 60-х годах 20-ого века было открыто несколько колебательных биохимических процессов, действующих на клеточном уровне. Например, синтез некоторых белков в клетках протекает как колебательный процесс. Другой пример – окисление углеводов в дрожжевых клетках, которое протекает путем последовательных превращений, включающих энергетически важные молекулы. Концентрации некоторых метаболитов этого процесса периодически изменяются во времени.

О ритмах головного мозга люди узнали ещё в начале прошлого века. Это открытие было сделано при изучении электрических полей, которые сопровождают работу мозга и возникают в результате сложных физико-

химических процессов в нервной ткани. В дальнейшем это привело к развитию метода изучения мозга с помощью записи электроэнцефалограмм. Расшифровка многих электроэнцефалограмм показала, что электрическая активность мозга обладает чёткой ритмичностью. В этом ритме выделяются колебания с частотой около 10Гц, т.е. примерно в десять раз больше частоты сердцебиений. Знаменитый математик Норберт Винер (1894-1964), основоположник кибернетики, считал, что ритмической активности мозга принадлежит ключевая роль в нашей способности чувствовать время. По его мнению, альфа-ритм представляет собой «самое настоящее тиканье наших внутренних часов».

Электрическая активность мозга создаётся согласованным действием большой группы нервных клеток в коре головного мозга. Очень важно, что колебания всех клеток, составляющих многочисленный коллектив, происходят не беспорядочно, а как по команде: все разом расширяются, затем вместе сокращаются и так снова и снова. Электрические поля клеток при этом складываются, и общее поле всей группы тоже оказывается ритмически колеблющимся. Биоэлектромагнитные явления такого рода наблюдаются у всех живых клеток. Можно сказать, что каждая клетка представляет собой живые часы. И неудивительно поэтому, что различного рода ритмическое поведение наблюдается на всех уровнях живого – от отдельной клетки, самого простого одноклеточного организма или растения до высших животных.

5.2. Проявления пространственной самоорганизации

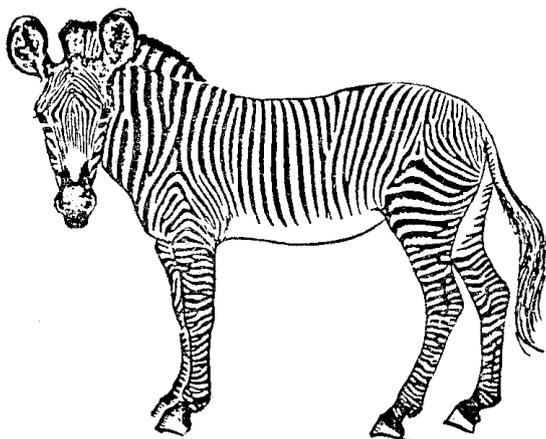


Рис. 5.3. Морфологическая упорядоченность

Морфологическая упорядоченность – это наиболее бросающийся в глаза атрибут биологических видов (рис.5.3). Корни, листья, ветви, шкура, волосы, ноги – все имеет определенное строение и связано одно с другим. Тем не менее, этот морфологический порядок и его последовательное

разворачивание в пространстве и во времени заложены всего лишь в крошечных семенах или оплодотворенных яйцах.

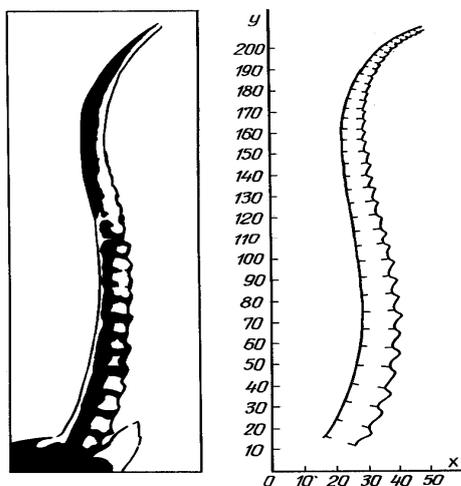


Рис.5.4. Сегментированный рог оронго *Pantholops hodgsoni* и его модель в виде цикломерии с мебиусовым порождающим преобразованием.

Понимание биохимических процессов с помощью тех же законов, которые описывают неживую природу, это давнишняя мечта эмбриологов. В конце 19-ого столетия немецкий эмбриолог Г. Дриш предположил, что *морфогенез*, т.е. рождение форм, может быть основан на возникновении химических градиентов неизвестной природы в развивающемся эмбрионе. Для того, чтобы обосновать эту идею, Тьюринг в 1952 г. допустил, что некоторые биохимические реакции внутри развивающегося организма могут быть каталитическими или кросс - каталитическими по характеру и, кроме того, различные вещества могут диффундировать по всему организму. При таких предположениях он смог показать, что сопряжение между химическими реакциями и процессами переноса может самопроизвольно регулировать концентрации химических веществ в эмбрионе. Таким образом, для гипотезы Дриша было найдено физико-математическое обоснование. Тьюринг был математиком, и его выводы по морфогенезу вытекали из решения системы двух сопряженных нелинейных уравнений в частных производных в применении к системе реакций с диффузией. К сожалению, при жизни Тьюринга его работа не была замечена ни эмбриологами, ни химиками.

Изучение законов и алгоритмов органического формообразования – одно из важных направлений биологии развития, в которой ожидаются наиболее крупные фундаментальные открытия и практические приложения. Морфология всегда имела для биологии первостепенное значение, но современный этап развития науки отличается особым интересом специалистов различного профиля к проблеме морфологической самоорганизации, свойствам биологических структур и их эволюционной трансформации. Однако математическая биология в

отличие, например, от кристаллографии не располагает общепризнанной формальной теорией морфогенеза. Имеются лишь некоторые начальные модели. Кроме упомянутой нами реакционно-диффузионной модели, восходящей к работе Тьюринга, имеются и другие модели, например, кибернетические. Сложность построения общей теории обусловлена во многом недостаточным знанием общебиологических свойств морфогенеза, поддающихся формализации и подлежащих теоретическому истолкованию. Очень важным ориентиром в таких поисках является свойство симметрии. Само понятие симметрии возникло из наблюдений древних над формой именно живых тел. В настоящее время уже школьные программы по биологии включают рассмотрение многочисленных примеров вращательных, трансляционных и зеркальных симметрий, а также симметрий масштабного подобия в биологических телах: опорно-двигательном аппарате животных, цветках и побегах растений и пр. Заметим, что преобразования подобия лежат в основе евклидовой геометрии. Однако ещё В.И. Вернадский выдвинул гипотезу о важном биоморфологическом значении неевклидовых геометрий. Исследования последних десятилетий подтверждают эту гипотезу, как при анализе морфологии живых тел, так и при изучении их изменений в процессе роста. В существующем многообразии геометрически закономерных органических форм имеются такие, составные части которых взаимосопряжены в единое целое на основе определённых правил или алгоритмов, повторяющихся на самых разных линиях и уровнях биологической эволюции. Данные структуры, которые можно назвать алгоритмическими, представляют особый интерес для теоретической морфологии и связанных с ней наук: биомеханики, биотехнологии, бионики, синергетики и др. Такие алгоритмические надмолекулярные биоструктуры имеют вид цепей или многообразий с разбиением на соизмеримые и закономерно расположенные элементы (или мотивные единицы) S_n . Общее правило представленных многообразий с разбиениями заключается в том, что предыдущая мотивная единица переводится в последующую некоторым фиксированным преобразованием подобия g , т.е. соседние мотивные единицы S_k взаимосопряжены на основе итеративного алгоритма

$$S_{k+1} = g * S_k \quad (5.2)$$

Соответственно, повторно применяя порождающее преобразование g m раз к мотивной единице S_k , получаем блок S_{k+m} , говоря языком математики, на множестве S_k действует циклическая группа преобразований G , содержащая элементы $g^0, g^1, g^2, \dots, g^m, \dots$. Такие конфигурации называют известным в биологии термином «цикломерии» независимо от евклидовости или неевклидовости порождающего преобразования g . Многочисленные примеры природных морфологических структур и соответствующих им геометрических моделей приведены на рис.5.4-5.13.

Отметим, что из данных, примеры которых мы здесь привели, следует, что процесс морфогенеза не определяется однозначно требованиями отклика на воздействия внешней среды (приспособления). Выполнение геометрических пропорций формирующихся структур живых существ в значительной степени оказывается независимым от их функциональной роли.

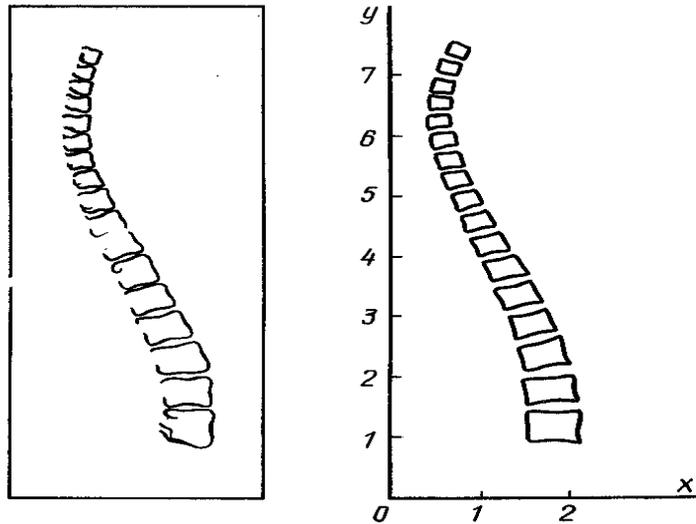


Рис.5.5. Строй тел позвонков туловищного отдела тела человека и его модель в виде мебиусовой цикломерии.

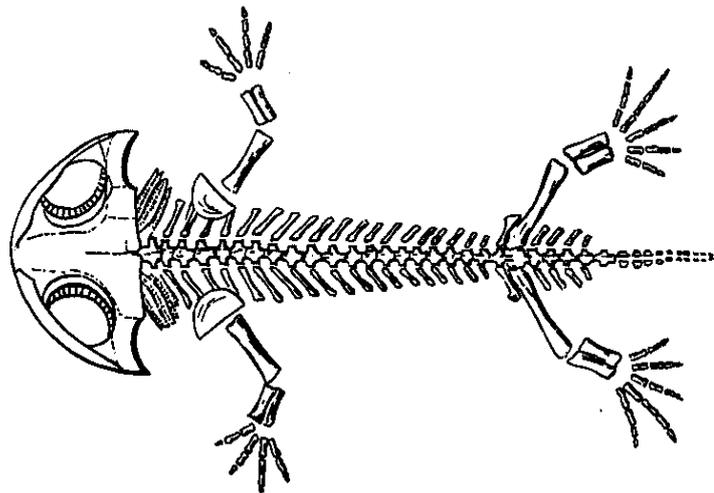


Рис.5.6. Пример цикломерии подобия в строении туловищного отдела позвоночника.

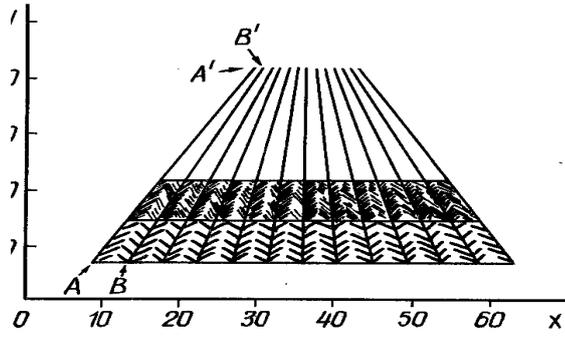
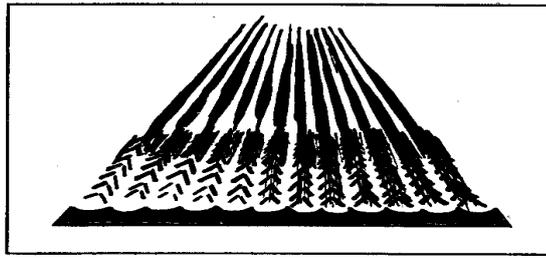


Рис.5.7. Многоблочная структура чешуи костистой рыбы и её модель в виде цикломерии с аффинным порождающим преобразованием.

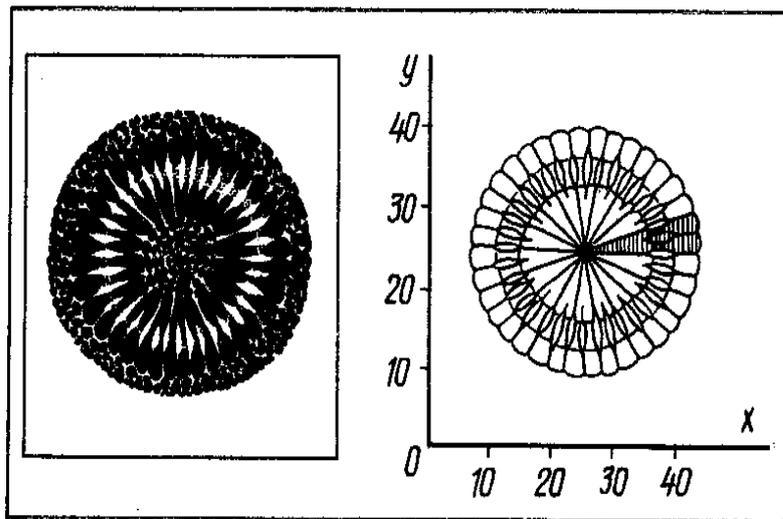


Рис. 5.8. Многоблочный фрагмент четырёхлучевого коралла и его геометрическая модель в виде цикломерии с порождающим аффинным преобразованием.

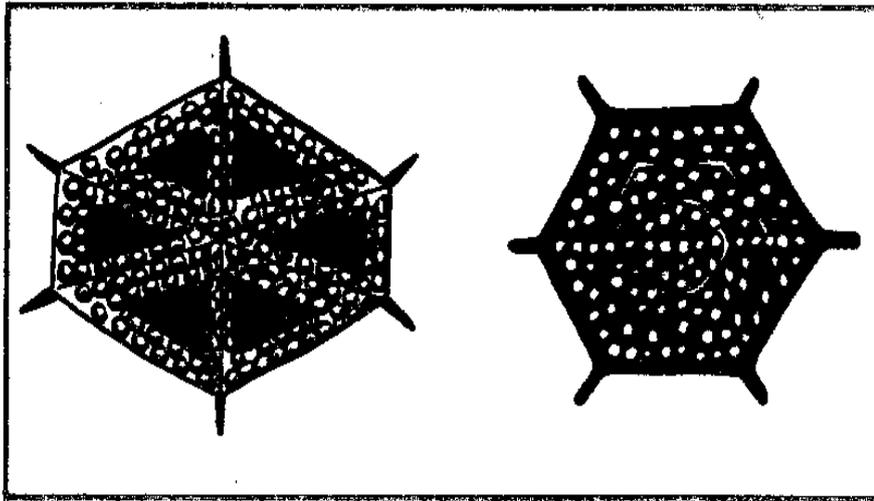


Рис.5.9. Костные пластинки панциря кузовиков *Ostractontes* с конфигурацией аффинной цикломерии.

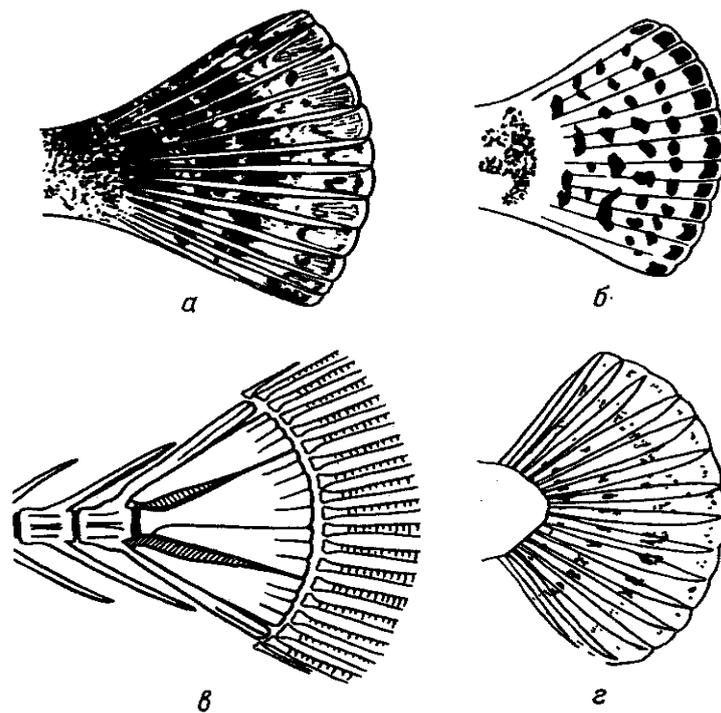


Рис.5.10. Хвостовые плавники рыб как примеры цикломерий подобия.

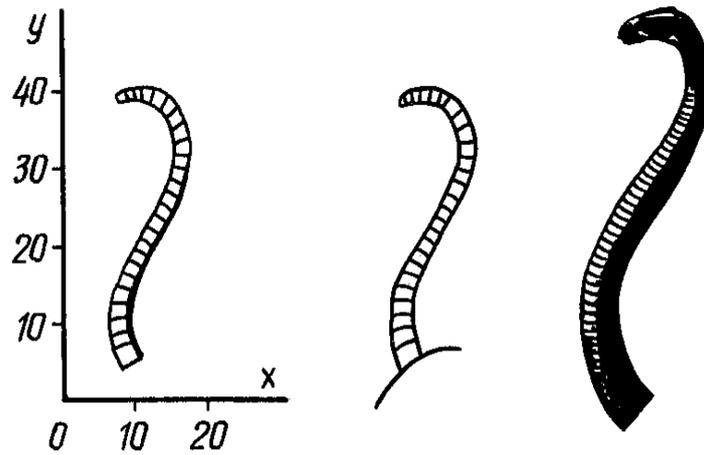


Рис. 5.11. Мебиусовы цикломерии в физиологически нормальных позах у животных. Слева: цикломерия с мебиусовым порождающим преобразованием. В центре: поза хвоста испуганной крысы. Справа: поза кобры перед атакой.

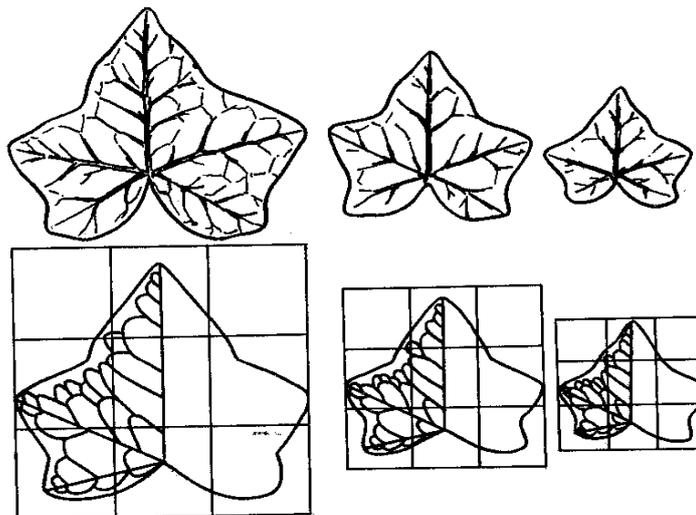


Рис. 5.12. Масштабная трансформация растущих биотел на примере листьев растений.

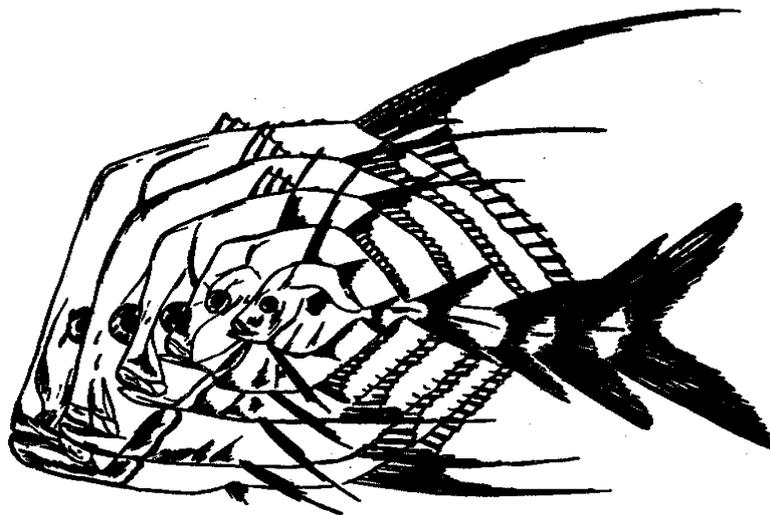


Рис. 5.13. Масштабный рост тела у рыб *Selene vomer*. Заметим, что рост многих плавников происходит относительно автономно от тела по иным геометрическим правилам.

Глава VI. Порядок в неживой природе. «Термодинамические» системы

В этой главе мы рассмотрим примеры проявления нелинейности и самоорганизации в системах, нарушение равновесия в которых связано с неоднородностью в геометрическом пространстве. При этом локально могут применяться понятия температуры и других термодинамических характеристик, хотя линейные соотношения уже не выполняются.

Динамический порядок в неживой природе

В этом подзаголовке мы к слову «порядок» добавили определение «динамический». Причина этого уточнения очевидна. Статический «мертвый» порядок в неживой природе нам хорошо известен. Пример его – кристаллы. Однако нас интересует совсем другой порядок, порядок во времени и в пространстве динамической, непрерывно движущейся системы. В третьей главе мы уже рассматривали самоорганизацию в неживой природе на примере ячеек Бенара. Ниже мы остановимся на процессах, включающих химические превращения.

6.1. Термокинетические осцилляторы

Химики-технологи раньше других столкнулись с колебательными процессами. Известно, что в химической промышленности требуется непрерывный выход продукта, обеспечивающий его наработку в больших

количествах. Для этой цели, как правило, используется проточный реактор постоянного перемешивания (ПРПП). В реакторах подобного типа вещества при данных концентрациях $C^0(T^0)$ и температуре T^0 вводятся в реакционную камеру с постоянной скоростью и через время τ - время обновления смеси – выводятся из него при температуре T и концентрациях C_i . Однако температура наблюдаемых стационарных состояний не всегда устойчива. Нередко наблюдаются периодические колебания температуры во времени. Это особенно ярко выражено, если реакционная смесь находится в газовой фазе, а также, если она нагрета или подвержена саморазогреванию в результате протекания экзотермических процессов. Такая неустойчивость обусловлена тем фактом, что скорость химической реакции связана с температурой сильно нелинейной функцией – экспонентой (уравнение Аррениуса). Температурные колебания могут лежать в интервале от нескольких градусов до сотни градусов.

Пример.

В химических реакторах в качестве исходного вещества часто используется горючий газ – пропан. На открытом воздухе он горит ровным пламенем. Если пропановый реактор хорошо отрегулирован, температура в каждой точке горящего пламени может сохраняться постоянной во времени. Однако тот же пропан может сгорать в кислороде, или, вернее, окисляться, и при неполном сгорании внутри реактора. В этом случае в реактор с постоянной скоростью вводятся эквимольные количества пропана и кислорода, предварительно отдельно нагретых. Если температура реактора не превышает 310°C , а время обновления смеси – порядка 10c , наблюдается слабое горение с очень незначительным повышением температуры, и система достигает стационарного состояния. Однако в узком температурном интервале $311 - 313^{\circ}\text{C}$ в стационарном режиме наступают изменения, которые выражаются в том, что температурный профиль приобретает характер колебательного процесса (рис.б.1).

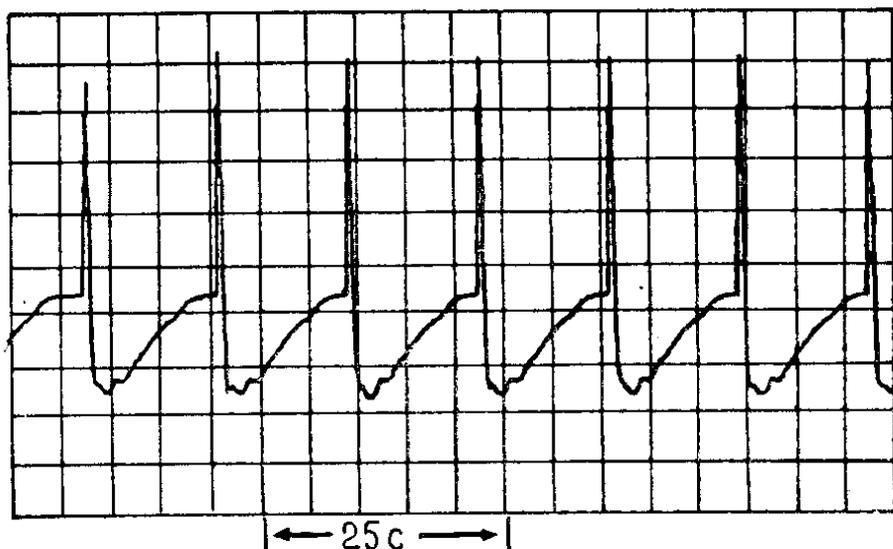


Рис. 6.1. Периодические двухступенчатые вспышки. Каждый большой скачок температуры сопровождается резким увеличением давления и ярким световым излучением.

6.2. Тепловые волны на поверхности катализатора

Здесь мы рассмотрим своеобразное явление, возникающее в промышленных установках, использующих гетерогенно-каталитические реакции. В качестве примера возьмём промышленный способ получения азотной кислоты. Сердце промышленной установки для получения азотной кислоты – так называемый контактный аппарат. Его схема приведена на рис.6.2. Два конуса 1 и 2 соединены своими основаниями. Между ними расположено несколько сеток из платино - родиевой проволоки 3. Аммиачно-воздушная смесь подаётся в верхний конус (стрелка 4). На платиновых сетках происходит окисление аммиака, а получающиеся нитрозные газы выходят из аппарата (стрелка 5) и затем доокисляются кислородом воздуха до двуокиси азота, которая при растворении в воде даёт азотную кислоту. Промышленные контактные аппараты имеют до 10-15 сеток площадью 10м^2 каждая.

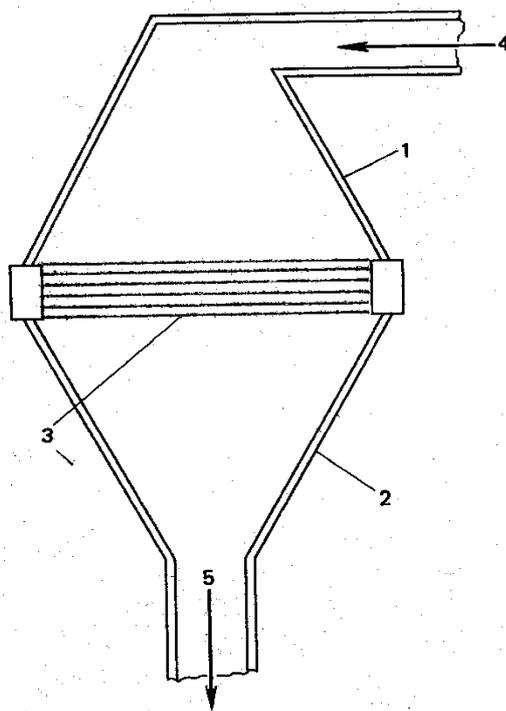


Рис. 6.2. Схема контактного аппарата

При эксплуатации таких установок было замечено, что они могут работать в двух существенно различающихся режимах: высокотемпературном с большой скоростью реакции и низкотемпературном, когда реакция практически не идёт. Количественная теория этого эффекта принадлежит Д.А. Франк - Каменецкому. Его теория по существу является развитием классической теории теплового взрыва, созданной академиком Н.Н. Семёновым в 1928г.

Пусть тонкая нить катализатора (рис.6.3) обтекается потоком газа, в котором содержится горючий газ и окислитель. На поверхности нити, которую будем считать достаточно длинной, может протекать экзотермическая химическая реакция. Для простоты будем считать, что все точки нити находятся в одинаковых условиях. Концентрации реагентов вблизи этих точек также близки при достаточно больших скоростях обтекания.

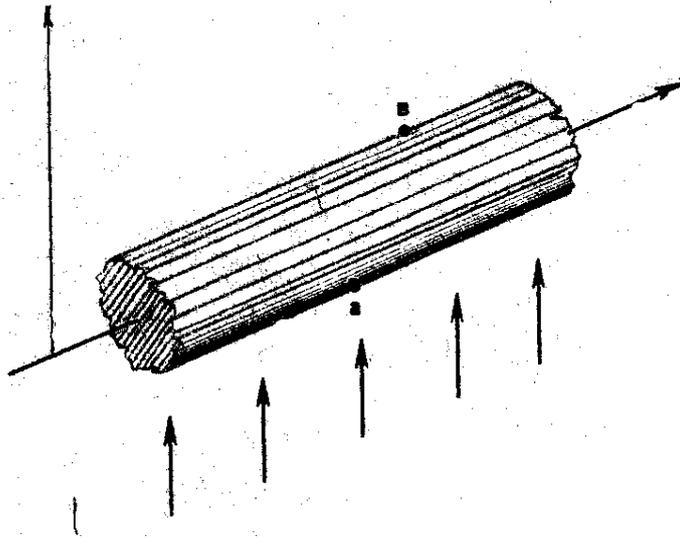


Рис.6.3. Нить катализатора, обтекаемая потоком газа.

Рассмотрим стационарный режим реагирования, при котором тепловыделение на поверхности нити в точности компенсируется теплоотводом. Если температура потока газа равна T_0 , а температура поверхности нити $T > T_0$, то для потока тепла, уходящего с единичной поверхности нити в единицу времени, запишем

$$P_{\text{отв}}(T) = \alpha(T - T_0).$$

Здесь мы в соответствии с экспериментальными данными предполагаем линейность теплоотвода по разности температур. α - коэффициент теплоотвода.

Зависимость скорости реакции от температуры гораздо более сильная. Она пропорциональна доле активных соударений реагентов, экспоненциально растущей с температурой (уравнение Аррениуса).

$$\omega = zC_1 \exp(-E/RT)$$

Здесь E - энергия активации процесса, C_1 - приповерхностная концентрация реагента, z - коэффициент, определяющий вероятность гетерогенных взаимодействий.

Введя традиционное обозначение $z \exp(-E/RT) = k$, для скорости гетерогенной реакции получим $\omega = kC_1$.

В полученное выражение входит приповерхностная концентрация реагента. В то же время реально можно контролировать лишь его концентрацию в объёме вблизи поверхности проволоки $C_0 > C_1$. Это различие концентраций определяется диффузионным потоком реагента из объёма к поверхности, где происходит реакция. При фиксированной геометрии системы этот поток пропорционален разности концентраций в объёме и у поверхности $j = \beta(C_0 - C_1)$, где коэффициент β пропорционален коэффициенту диффузии реагента. В стационарном состоянии всё

подходящее к поверхности нити вещество реагирует на поверхности. Значит при этом

$$kC_1 = \beta(C_0 - C_1).$$

Отсюда $C_1 = \beta C_0 / (k + \beta)$. При $k \gg \beta$ подвод реагентов относительно медленный. Все поступающие к поверхности молекулы тут же реагируют. Скорость процесса лимитируется диффузией. Это диффузионный режим процесса (рис. 6.4.а). При обратном соотношении $\beta \gg k$ лимитирующей стадией оказывается само гетерогенное взаимодействие. Это кинетический режим (рис. 6.4.б).

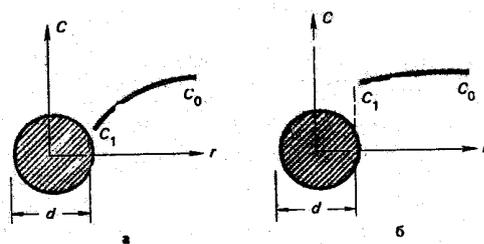


Рис. 6.4. Распределение концентрации реагирующего вещества вблизи нити катализатора в кинетическом (а) и диффузионном (б) режиме.

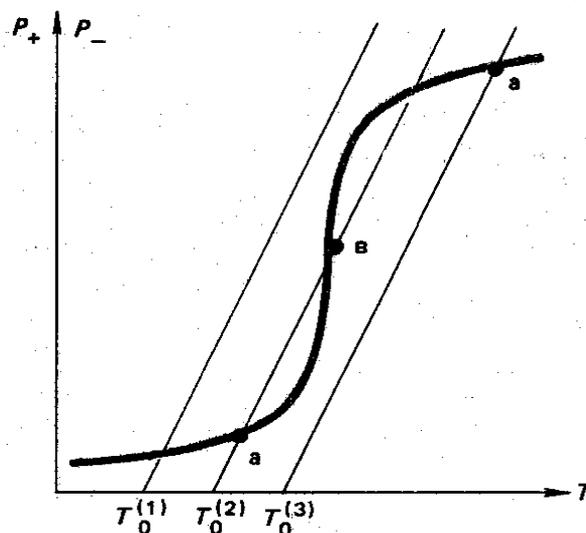


Рис. 6.5. Функция тепловыделения и прямые теплоотвода.

Если L - тепловой эффект реакции, то тепловой поток на поверхность нити в стационарном состоянии равен

$$P_+(T) = L\omega = LC_0 k\beta / (k + \beta).$$

Это выражение отвечает равенству тепловыделения за счёт химической реакции оттоку тепла. Температурные зависимости тепловыделения и теплоотвода при нескольких значениях температуры поверхности нити показаны на рис. 6.5. Из этого рисунка видно, что существуют области температуры, в пределах которых стационарное состояние единственное

устойчивое и отвечает низкотемпературному или высокотемпературному режиму. Однако существует диапазон температуры, отвечающий трём точкам пересечения кривых тепловыделения и теплоотвода. Одна из этих точек отвечает неустойчивому состоянию, в чём легко убедиться, проанализировав реакцию системы в этом стационарном состоянии на любые флуктуации температуры.

Нас будет интересовать область параметров, которой отвечает неединственность стационарных состояний системы. Эта область показана на рис.6.6,а. Здесь температуры T_1, T_2 отвечают низкотемпературному и высокотемпературному режимам реакции, а T^* - температура катализатора в промежуточном неустойчивом состоянии. На рис. 6.6, б приведено изменение разности функций тепловыделения и теплоотвода в зависимости от температуры нити. В области $T_1 < T < T^*$ теплоотвод сильнее тепловыделения. При $T^* < T < T_2$ ситуация противоположная. Очевидно, что в первой области температура нити будет понижаться, стремясь к T_1 , во второй области наоборот получим $T \rightarrow T_2$. Таким образом, если нить по всей длине имеет одинаковую температуру возможны два устойчивых режима при низкой температуре T_1 реализуется кинетический режим, при температуре T_2 осуществляется диффузионный режим, при котором скорость процесса гораздо больше. Именно эти два режима и наблюдались экспериментально.

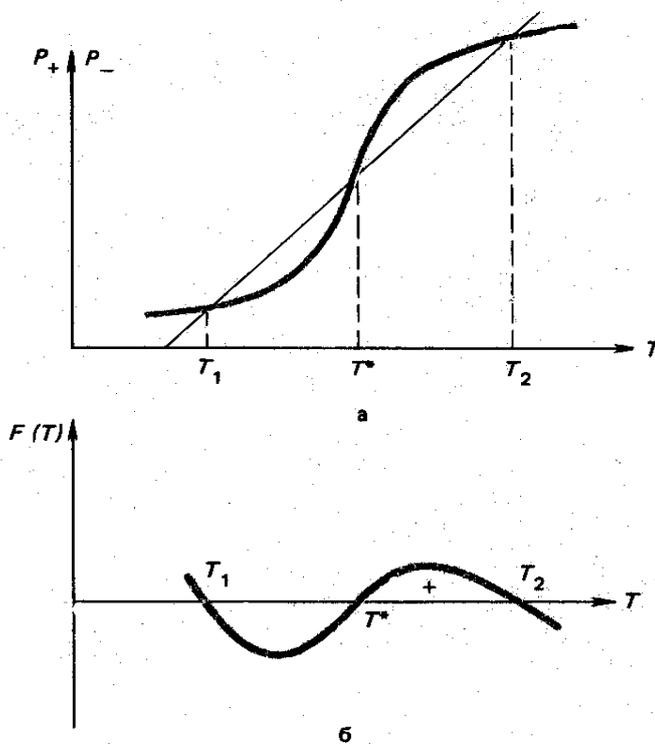


Рис.6.6. Изменение разности функций тепловыделения и теплоотвода в зависимости от температуры нити.

А что произойдёт, если температура по длине нити будет меняться? Для простоты рассмотрим бесконечную нить. Пусть в области далеко слева температура равна T_1 , а справа - T_2 (рис.6.7). В тех точках, где температура принимает промежуточное значение, функция $F(T) = P_+ - P_-$ будет отлична от нуля. Там, где эта функция меньше нуля, будет происходить охлаждение. При обратном неравенстве температура должна возрастать. Этот процесс привёл бы к образованию ступеньки температуры, показанной на рисунке штриховой линией. Из-за теплопроводности нити вместо ступеньки получится плавная кривая. Отнесём количество выделяющегося или поглощаемого тепла на единице поверхности цилиндрической нити, а к единице объёма. $\Phi(T) = 4F(T)/d$, где d - диаметр нити. Из рис.6.7 очевидно, что профиль температуры (нити) будет стационарным, если тепловыделение в правой части в точности равно теплу, поглощаемому в левой части температурного интервала, т.е., если

$$\int_{T_1}^{T_2} \Phi(T) dT = 0. \quad (6.1)$$

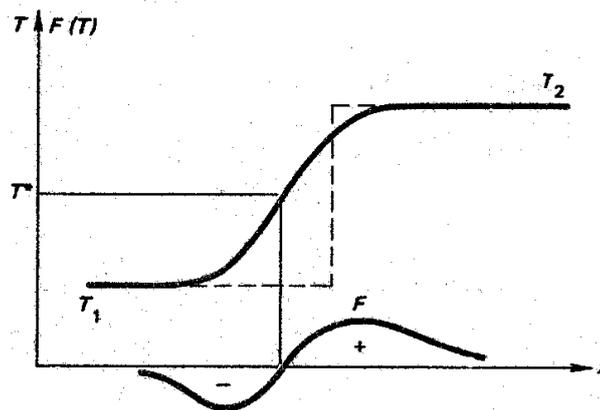


Рис. 6.7. Влияние изменения температуры по длине нити на баланс тепла.

Легко сообразить, что при неравенстве

$$\int_{T_1}^{T_2} \Phi(T) dT > 0,$$

когда тепла будет выделяться больше, чем поглощаться, будет происходить нагрев нити, и по ней побежит волна нагрева. На рис.6.8, а показан именно такой случай; стрелкой u обозначено направление распространения волны. Эта волна бежит справа налево. На рис.6.8, б показана волна охлаждения. Здесь же представлены и функции тепловыделения, меняющие знак при температуре T^* . Скорость стационарной волны и профиль температуры должны находиться из решения уравнения теплопроводности. Если λ, ρ, c - коэффициент

теплопроводности, плотность и теплоёмкость нити, то уравнение неразрывности потока тепла примет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho c d T + \operatorname{div}(-\lambda \operatorname{grad} T) = \Phi(T) \quad (6.2)$$

В нашем случае задача одномерная, а поиск стационарной скорости тепловой волны позволяет перейти к началу координат, движущемуся вместе с фронтом волны. Для этого в первом члене уравнения частную производную по времени нужно заменить на оператор $u d/dx$, где u - скорость волны. Учтя также независимость коэффициента теплопроводности от координат, из приведённого выше уравнения получим уравнение теплопроводности в следующем виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - \rho c u \frac{dT}{dx} + \Phi(T) = 0. \quad (6.3)$$

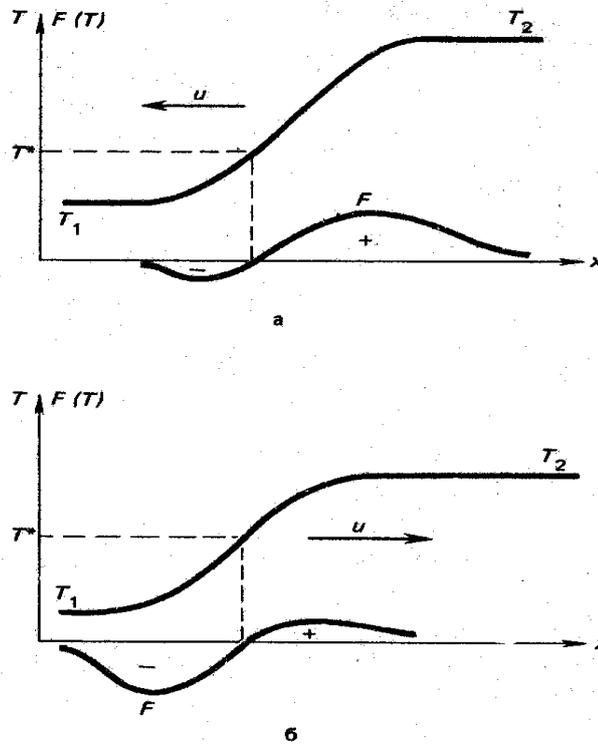


Рис. 6.8. Распространение волны нагрева (а) и волны охлаждения (б) вдоль нити.

Для того, чтобы установить как скорость тепловой волны зависит от геометрии, теплофизических параметров нити и параметров, характеризующих химическую реакцию, проанализируем размерность нашего уравнения. Из всех, входящих в уравнение размерных величин, выражение с размерностью скорости можно получить единственным способом

$$u = \frac{\xi}{\rho c} \sqrt{\frac{\alpha \lambda}{d}}. \quad (6.4)$$

Здесь ξ - безразмерный коэффициент, зависящий только от отношений температур T_1/T^* ; T_2/T^* . В зависимости от значений этих величин находится знак коэффициента ξ . В результате, если $u > 0$, имеем волну воспламенения. В противоположном случае речь идёт о волне погасания.

6.3. Колебательные химические реакции

Химические осцилляторы

Все началось с необычных колебательных химических реакций. По традиции, восходящей еще к стеклодувным промыслам Месопотамии и средневековым алхимикам, большинство химиков нашего века продолжали проводить свои химические реакции в закрытых системах.

Различные реагенты помещали в сосуд, представляющий собой закрытую термодинамическую систему, в таких пропорциях, которые позволяли не слишком быстро подойти к прекращению реакции, т.е. к достижению химического равновесия. В этих условиях постепенно накапливались продукты реакции до тех пор, пока не вступал в силу закон действующих масс, удовлетворяющий наступлению химического равновесия. Это – типичная картина при проведении химических синтезов, которыми занимались большинство химиков.

По-видимому, впервые колебательную химическую реакцию, проявляющуюся в виде периодических вспышек свечения при окислении паров фосфора, наблюдал Роберт Бойль в конце 17 века. Эти повторяющиеся вспышки затем неоднократно описывались другими исследователями. Однако в связи с низким уровнем науки того времени они не могли привлечь особого внимания. В 19 веке были описаны другие колебательные реакции. На рубеже 19 и 20 веков гетерогенные колебательные реакции рассматривались как наиболее адекватные небиологические модели важных биологических процессов. Однако в то время они казались слишком сложными для детального исследования и математического моделирования.

Первые удачные модели гомогенных колебательных реакций были созданы А. Лоткой в 1910 и 1920 г.г., а в 1921 г. Брей опубликовал статью, в которой достаточно подробно (впервые) описал жидкофазную колебательную реакцию. Однако, в ряде последующих работ авторы вместо исследований механизма этой реакции пытались доказать, что причиной колебаний являются гетерогенные стадии или процессы переноса. Эта точка зрения находила положительные отклики у химиков еще многие и многие годы. Фактически химики в большинстве своем считали, что колебания концентраций в закрытых гомогенных системах невозможны, иначе говоря, чисто химических колебаний не бывает. Достаточно решительное изменение общепринятых представлений

началось только через некоторое время после опубликования работ Белоусова и Жаботинского.

В 1951г. В.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. Он провел достаточно подробное феноменологическое исследование этой реакции и, в частности показал, что период колебаний сильно уменьшается с повышением кислотности среды или температуры. Кроме того, он предложил модель, описывающую наблюдаемый процесс. Нужно отметить, что реакция Белоусова исключительно удобна для лабораторных исследований. Колебания легко наблюдать визуально, а их период находится в пределах 10 -1000 сек, совпадая с естественным масштабом времени наблюдателя.

По мнению ученых школы Пригожина события, малая часть которых была упомянута выше, привели нас к поворотному пункту в развитии химических и биологических наук - к рождению **НОВОЙ ХИМИИ.** Это отнюдь не связано с каким - то прорывом в наших знаниях о строении молекул, атомов или элементарных частиц. Чтобы ощутить и понять эту новую химию, нужно, прежде всего, перейти к динамическому восприятию материи. Вещество и энергия должны постоянно находиться в движении, химические реакции никогда не останавливаться, термодинамическое равновесие не должно быть достигнуто любой ценой. В такой обстановке атомы и молекулы кооперируются, иногда в масштабах целой системы, и проявляются такие свойства, о которых нельзя даже догадаться исходя из свойств отдельных атомов и молекул.

Сейчас мы понимаем, что реакция Белоусова отнюдь не была первым “божественным откровением”, что подобные процессы наблюдались весьма давно. Однако должно было пройти время, чтобы они могли быть по настоящему оценены, чтобы понять, что речь идет о весьма широком классе явлений в химии, физике, биологии, просто в природе; что, наконец, причины, лежащие в основе этих явлений, есть широкое правило, а не исключение.

В 1928г. Н.Н. Семенов опубликовал работу о цепном и тепловом воспламенении. В химии появилось понятие *взрывной неустойчивости*. При плавном изменении параметров системы (например, температуры) скачком меняется режим реакции. Дальнейшие исследования взаимного влияния химических превращения и процессов переноса обнаружили в химических системах *бистабильность и гистерезис*. Теория волн горения показала, как в распределенной системе формируется движущаяся структура, скорость и другие характеристики которой определяются состоянием вещества и не зависят в широких пределах от способа возбуждения. По современной терминологии такое состояние называется *аттрактором*. Объединив многие подобные результаты, Д.А. Франк - Каменецкий предложил выделить новую область химии - *макроскопическую кинетику химических реакций*.

Макрокинетика изучает реакции в реальных условиях, когда их необходимо рассматривать совместно с процессами переноса. Реакция изменяет концентрации реагентов и температуру (за счет теплового эффекта), в то же время скорость самой реакции, как и процессов переноса, меняется с температурой. В математическом отношении задача состоит в отыскании зависящих от времени распределений температуры и концентраций. В соответствующих уравнениях теплопроводности и диффузии химические реакции представлены источниками - нелинейными функциями искомых величин.

Во многих случаях (в промышленных реакторах почти всегда) химические реакции сопровождаются течением жидких или газообразных продуктов. В силу вступает конвективный перенос. Он также меняется в ходе реакции, поскольку от химического состава среды и температуры зависит вязкость среды.

Во всех указанных, а также во многих других случаях, налицо *обратная связь*. *Химическое превращение, изменяя температуру и состав системы, т.е. меняя, таким образом, ее свойства, влияет на ход процесса.*

Уравнения (как правило, это дифференциальные или интегродифференциальные уравнения в частных производных), описывающие систему, становятся *нелинейными*.

Если в замкнутой системе со временем устанавливается равновесие, то эволюция открытой системы заканчивается выходом на некоторый режим, который мы только что назвали аттрактором. В случае релаксации замкнутой системы притягивающий режим, отличный от равновесия, может наблюдаться только в качестве так называемой промежуточной асимптотики с ограниченным временем жизни.

Пространство параметров открытой системы разбивается на области, принадлежащие разным “притягивающим режимам” (эти области могут частично перекрываться). Если параметры меняются, то по достижении границы данной области происходит перестройка - переход к другому притягивающему режиму. Перестройка обусловлена тем, что вне “своей” области старый режим становится неустойчивым относительно малых возмущений.

В то время как термодинамика исследует равновесные состояния, основная задача макрокинеки - исследование “притягивающих” режимов и их перестроек. Именно с этими эффектами связаны автоколебательные и пространственно неоднородные режимы реакций типа Белоусова - Жаботинского.

Таким образом, в исследованиях неравновесных систем естественным образом выделяются две принципиальные задачи - *нахождение критериев, определяющих направление эволюции системы и анализ устойчивости её (системы) стационарных состояний, также как и самих путей эволюции.*

Для систем, близких к условиям термодинамического равновесия, когда еще применим принцип локального термодинамического

равновесия, эти проблемы решены. Однако при большом удалении от равновесия, когда термодинамический подход становится неприменимым, эта задача требует индивидуального подхода в каждом конкретном случае.

За годы интенсивных исследований колебательных химических реакций были получены многочисленные результаты, важнейшими из которых можно считать следующие.

1. Показано, что в неравновесной химической системе стационарное состояние может потерять устойчивость, в результате чего возникают несколько стационарных состояний или концентрационные колебания.

2. Определены типы взаимодействия, ведущие к химической неустойчивости: автокатализ, перекрестный катализ и ингибирование, субстратное ингибирование и т.д.

3. Открыто много колебательных химических реакций, идущих в гомогенных и квазигомогенных системах, в жидкой и газовой фазах.

4. Разработаны подходы, позволяющие направленно создавать химические осцилляторы из не колебательных (в обычных условиях) реакций.

5. Показано, что в химических системах имеют место все мыслимые типы сложного динамического поведения.

6. Открыты химические автоволны и автоволновые структуры.

Критерии эволюции системы и устойчивость стационарных состояний

Системы, допускающие термодинамическое описание

Равновесное состояние устойчиво, поэтому условия термодинамического равновесия одновременно есть условия устойчивости. Известно, что при равновесии все термодинамические потенциалы минимальны, а энтропия максимальна. Также хорошо известно, что энтропия есть функция, определяющая направление эволюции системы вблизи равновесия.

Появление в системе потоков и связанное с этим нарушение равновесия несколько изменяет критерий эволюции системы и условия устойчивости ее стационарного (уже термодинамически неравновесного) состояния. Использование методов неравновесной термодинамики показывает, что в трех доступных ей областях *критерии эволюции и условия устойчивости систем связаны с поведением энтропии*. Эти критерии сведены в таблице 6.1.

Системы, далекие от термодинамического равновесия

Общие критерии устойчивости и эволюции таких систем отсутствуют. В каждом конкретном случае их выражения должны определяться независимо. Однако общий подход к их анализу тем не менее существует. Он базируется на фундаментальных работах Ляпунова и Пуанкаре. Работы Ляпунова были посвящены анализу устойчивости

движения. Широко распространенный прямой метод Ляпунова предполагает нахождение некоторой функции (функция Ляпунова), свойства которой позволяют судить о поведении системы. В некотором смысле эта функция играет роль энтропии для сильно неравновесных систем. В системах, приведенных в предыдущей таблице, функция Ляпунова определяется через энтропийные характеристики.

Таблица 6.1. Критерии эволюции и условия устойчивости “термодинамических” систем.

N	Система	Критерий эволюции	Условия устойчивости
1	Равновесная.	$dS_i \geq 0; S \Rightarrow S_{\max}$	$C_v > 0; \chi > 0; \sum \mu_{ij} \delta N_i \delta N_j > 0$
2	Неравновесная, линейная область	Минимум производства энтропии. $\mathfrak{R} \equiv (dS/dt)_{\min}$	$d\mathfrak{R}/dt = 0$
3	Неравновесная, нелинейная область	$d_x \mathfrak{R}/dt < 0$	При $t \geq t_0$ $\delta_x \mathfrak{R} < 0$ - неустойчивое $\delta_x \mathfrak{R} > 0$ - асимптот. устойчив. $\delta_x \mathfrak{R} = 0$ - устойчиво в конечной окрестности равновесного состояния.

Колебательные химические реакции в “термодинамических” системах

Виды колебательных реакций

Прежде чем обсуждать поставленный вопрос, договоримся о способе описания динамического поведения нелинейных химических систем. Поскольку речь идет о химических реакциях, основными параметрами, подходящими для описания системы, несомненно, являются концентрации реагентов. Разумеется, временные зависимости концентраций реагентов описывают поведение системы. Однако в случае весьма сложного динамического поведения более удобным является описание, исключающее время. Это так называемые фазовые портреты, связывающие между собой характеризующие систему переменные. Действительно, если для описания состояния системы необходимо задать n параметров (концентрации, температура, давление, потенциалы и т.д.), можно сказать, что эти n координат образуют фазовое пространство, а систему характеризует точка в этом пространстве. Эволюция системы во времени отвечает перемещению её изображающей точки в фазовом пространстве. Если устойчивое состояние системы нестационарное (колебательное и т.д.), изображающая точка будет описывать в фазовом пространстве

некоторую траекторию. Только в случае периодического процесса эта траектория замкнутая. Это уже знакомый нам *предельный цикл*. Таким образом, форма фазового портрета дает информацию очень важную для характеристики поведения системы. Реально, как правило, удается связать между собой в одном измерении и в одних координатах только два параметра. Это проекция фазового портрета на одну из поверхностей (плоскостей) в фазовом пространстве.

Нелинейность химических колебательных систем

С точки зрения математики нелинейность химических систем определяется тем, каким образом искомые переменные входят в правую часть кинетических уравнений. Кинетические уравнения для химических систем с потоками имеют хорошо известный общий вид уравнения неразрывности потока

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \nabla(D\nabla U) + Q(U); \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}\bar{\Gamma} = \sum q_i. \quad (6.5)$$

В правой части этого уравнения стоит сумма источников и стоков, что в случае химически реагирующей системы означает просто сумму скоростей всех реакций с участием анализируемого компонента. Линейность уравнения (6.5) означает, что концентрация каждого компонента входит во всех частях уравнения не выше, чем в первой степени. Многие причины нарушают это условие.

Нелинейность системы определяется типом взаимодействия её компонентов, что в свою очередь приводит к частным видам решений, имеющих как колебательный, так и не колебательный характер.

Причиной нелинейности может быть взаимодействие продукта одной из стадий реакции с компонентом, контролирующим скорость этой стадии. Такой тип нелинейности называют *нелинейностью обратной связи*. Кроме того, математическое выражение правой части определяется характером взаимодействия элементов системы. Разумеется, причиной возникновения нелинейности могут быть и изменения характеристик процессов переноса, вызванные влиянием химических превращения на свойства среды.

Реакция Белоусова-Жаботинского

Рассмотрим в качестве примера классическую реакцию Белоусова - Жаботинского. В настоящее время исследуется несколько вариантов этой реакции (рис.6.9).

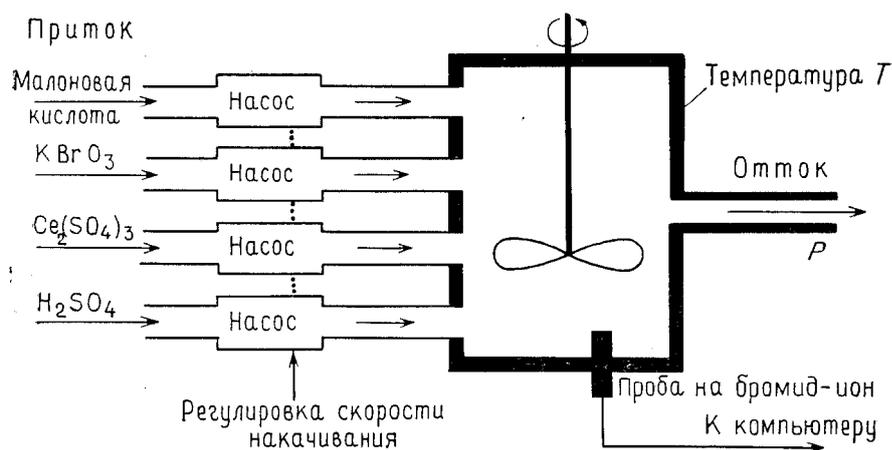


Рис. 6.9. Проточный реактор постоянного перемешивания.

В одном из хорошо изученных вариантов исходными веществами являются малоновая кислота и бромат калия (в сернокислой среде в присутствии ионов Ce^{3+}), а продуктами – броммалоновая кислота, диоксид углерода и вода. Эта сложная реакция включает более двадцати элементарных стадий, многие из которых еще не только не полностью исследованы, но и не полностью установлены. С известной условностью исследованные стадии процесса можно разделить на три группы реакций, представленных на схеме рис.6.10. В первой группе реакций расходуются Br^- , BrO_3^- и малоновая кислота (MA); образуются вода и броммалоновая кислота (BMA). Эти реакции не требуют присутствия ионов церия, а основным промежуточным продуктом является $HBrO_2$. Как только образуются молекулы $HBrO_2$, становится возможным второй более эффективный путь образования BMA . В этой группе реакций через несколько промежуточных стадий из BrO_3^- ; MA , $HBrO_2$ и Ce^{3+} образуются Ce^{4+} , H_2O , BMA . Третья группа реакций включает стадии, в которых исходными компонентами являются BMA , MA и ионы Ce^{4+} , а конечными продуктами - CO_2 , Br^- , Ce^{3+} . Затем начинается новый цикл. Следует отметить, что многие промежуточные вещества участвуют во всех трех группах реакций.

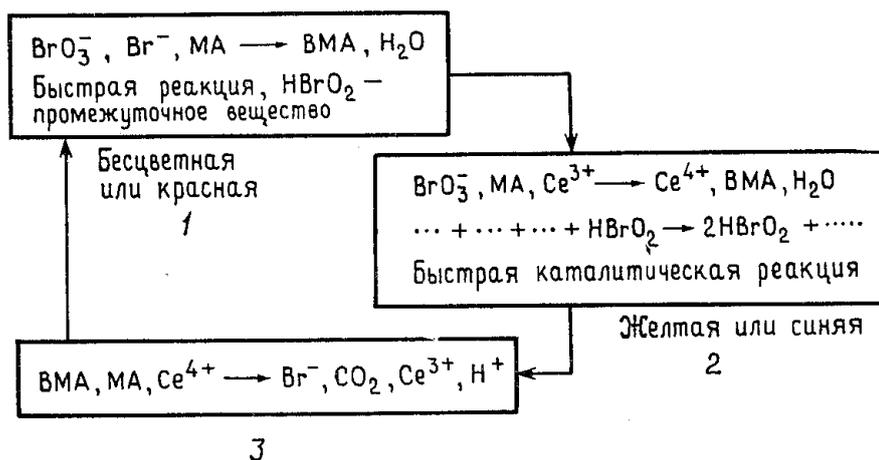


Рис. 6.10. Основные промежуточные вещества колебательной реакции Белоусова-Жаботинского. Механизм реакции включает не менее двадцати элементарных стадий, которые на схеме разбиты на три группы.

Первая и вторая группа элементарных стадий находятся в конкурентных отношениях (см. рис.6.10). В обеих группах фигурирует одно промежуточное вещество - HBrO_2 . При больших концентрациях бромид-иона это промежуточное вещество расходуется в первой группе реакций. Сначала церий находится в трехвалентном состоянии и смесь не окрашена. По мере протекания реакции концентрация бромид-иона слабо уменьшается, и некоторое количество HBrO_2 инициирует вторую группу реакций. Это быстрая автокаталитическая стадия. Все ионы церия переходят в Ce^{4+} и реакционная смесь неожиданно меняет цвет на желтый (или синий).

Как только в реакционной смеси образовались ионы Ce^{4+} , включается механизм третьей группы реакций, в результате которой вновь образуются ионы Ce^{3+} и Br^- . Реакционная смесь вновь становится бесцветной (или красной). Концентрация вновь образовавшихся ионов Br^- может достичь критического значения, что переключает реакцию на первый путь и цикл повторяется.

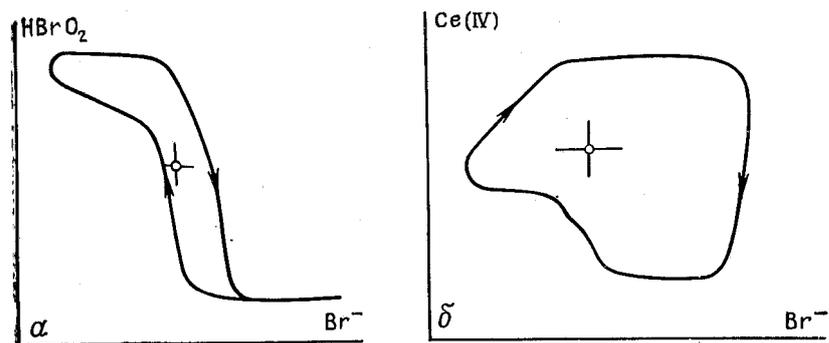


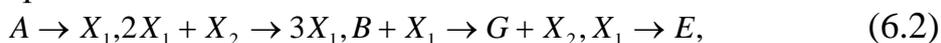
Рис. 6.11.а Поведение предельного цикла в плоскости координат концентраций $Br^- - HBrO_2$; б – Предельный цикл в плоскости координат концентраций $Br^- - Ce(IV)$.

Поведение предельного цикла реакции Белоусова-Жаботинского показано на рис. 6.11.

Имеется целый ряд моделей реакции Белоусова - Жаботинского. Наиболее полно исследованы две математические модели, получившие по месту их разработки названия «брюсселятор» и «орегонатор». Так, например, брюсселятор отвечает модельной реакции



протекающей по схеме



где промежуточные соединения X_1, X_2 формируют автокаталитические стадии реакции.

В предположении, что константы скоростей всех реакций (6.2) одинаковы и равны единице, уравнение кинетики (6.1) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_1}{\partial t} &= A + X_1^2 X_2 - B X_1 - X_1 + D_1 \Delta X_1, \\ \frac{\partial X_2}{\partial t} &= B X_1 - X_1^2 X_2 + D_2 \Delta X_2. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Последние слагаемые в (6.3) учитывают диффузию «автокаталитических» компонентов X_1, X_2 . С помощью модели брюсселятора (6.3) можно изучать качественные особенности формирования диссипативных структур тьюринговского типа для конкретных реакций.

Другие колебательные реакции и их модели

Другие колебательные реакции исследованы в меньшей мере, но принципиально ситуация с их изучением такая же. Имеется большое количество математических моделей колебательных реакций, включая

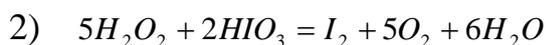
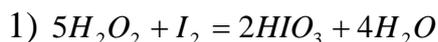
абстрактные. В целом эти модели описывают все наблюдаемые варианты динамического поведения колебательных реакций. Однако адекватность моделей реальным исследуемым системам практически всегда остается вопросом.

Таблица 6.2. Некоторые колебательные химические реакции.

N	Название	Характеристики, уравнения реакций.
1	Брея – Либавски	Окисление I_2 до иодноватой кислоты $HIО_3$ и восстановление иодноватой кислоты до иода в присутствии пероксида водорода
2	Бриггса-Раушера (иодные часы)	Периодические изменения концентрации иода и иодит иона
3	Белоусова-Жаботинского	Окисление лимонной (малоновой) кислоты, катализируемое ионами Se^{3+} , в присутствии ионв Br^- в сернокислом растворе.
4	Химические колебания, связанные с газовыделением	-Органические кислоты, разлагающиеся в концентрированной кислоте - Реакции с участием азотистой кислоты (разложение нитрита аммония, мочевины, водного фенилдиазоний хлорида)
5	Изотермические колебания в газофазных реакциях	-Окисление монооксида углерода -Окисление водорода
6	Термокинетические колебания при гомогенном газофазном окислении	-Холодные пламена, окисление углеводородов.

Разложение пероксида водорода, катализируемое йодатом (реакция Брея - Либавски)

В этой реакции двойственная роль пероксида водорода проявляется в: 1) окислении йода I_2 до йодноватой кислоты $HIО_3$; 2) восстановлении йодноватой кислоты до йода.



Реакция 1 *автокаталитическая* и протекает с высокой скоростью; скорость реакции 2 относительно невелика. Колебания концентраций реагентов в ходе процесса показаны на рис. 6.12.

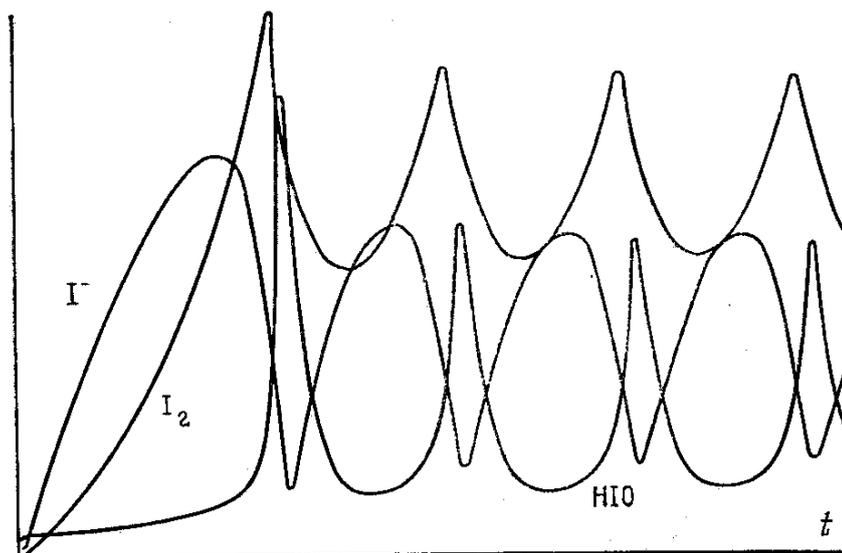


Рис. 6.12. Длительные незатухающие колебания концентраций реагентов в реакции Брея – Либавски.

Периодические йодные часы (реакция Бриггса-Раушера)

Йодными часами была названа реакция, открытая Бриггсом и Раушером в 1973г. Она несколько похожа на реакцию Брея и, кроме того, включает некоторые элементы реакции Белоусова-Жаботинского. В состав реакционной системы входят:

Йодат калия KIO_3 ; пероксид водорода H_2O_2 ; хлорная кислота $HClO_4$ (или серая кислота); малоновая кислота $CH_2(COOH)_2$; сульфат марганца $MnSO_4$; крахмал.

В ходе этой реакции периодически изменяются концентрации йода I_2 и йодид – ионов I^- (рис. 6.13).

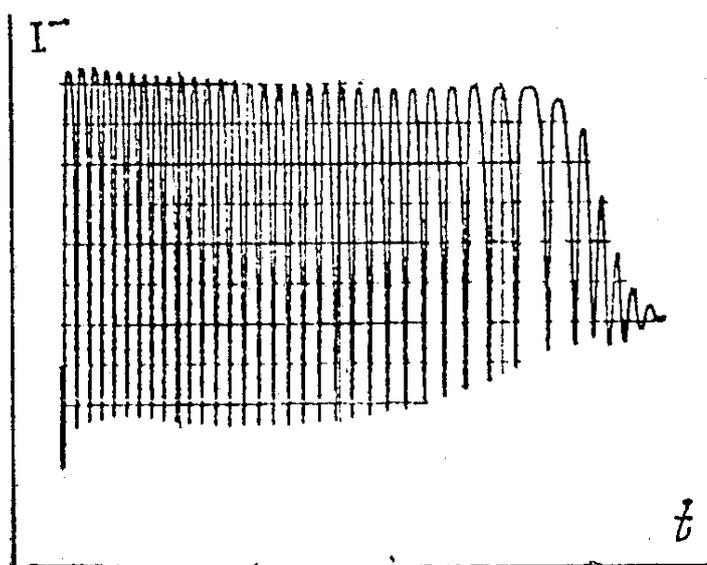


Рис. 6.13. Колебания концентрации йодид – ионов в реакции Бриггса-Раушера.

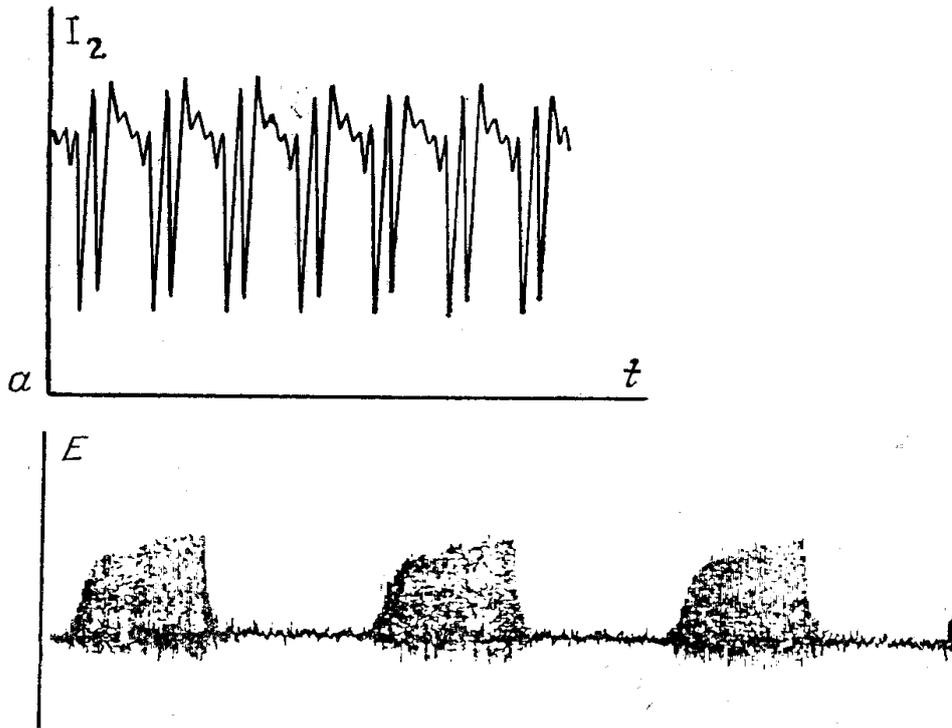


Рис. 6.14. а – колебания концентрации I_2 , б – колебания электрического потенциала в реакции Бриггса-Раушера

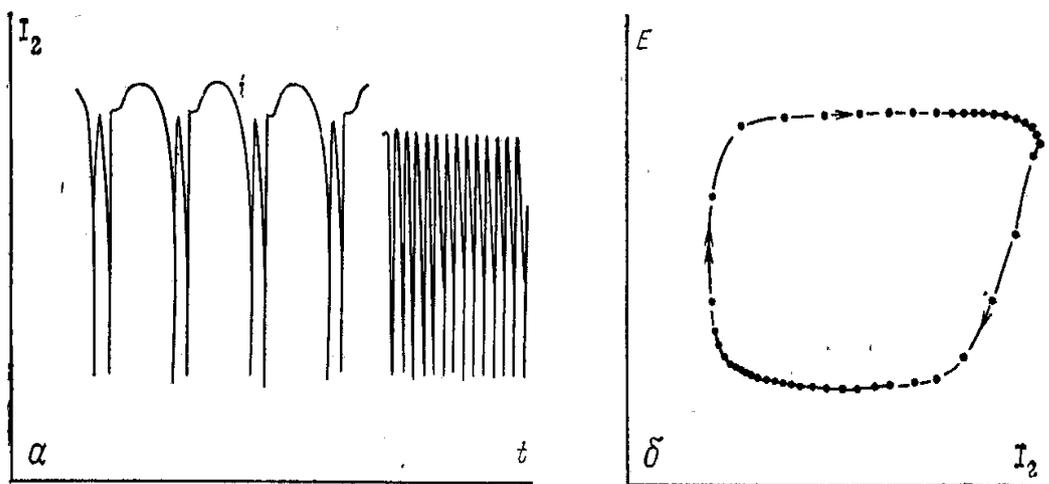
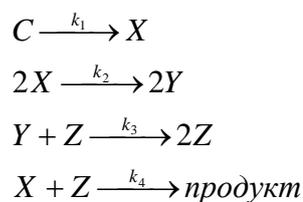


Рис. 6.15. а – простые и сложные колебания концентрации I_2 в реакции Бриггса-Раушера при разных условиях, б – предельный цикл в плоскости $E-I_2$.

Колебания концентрации йода и электрического потенциала, а также предельный цикл реакции Бриггса-Раушера показаны на рис.6.14 и рис. 6.15.

Для объяснения колебательных режимов реакции Бриггса-Раушера была предложена следующая схема:



Кинетические уравнения для представленной схемы в дифференциальной форме составляют следующую модель:

$$\begin{aligned}
 dX / dt &= k_1 C - 2k_2 X^2 - (k_4 Z + k_E) X \\
 dY / dt &= 2k_2 X^2 - (k_3 Z + k_E) Y \\
 dZ / dt &= k_0 Y + k_3 Y Z - (k_4 X + k_E) Z
 \end{aligned}$$

Решение этой системы для компоненты Y приведено на рис. 6.16

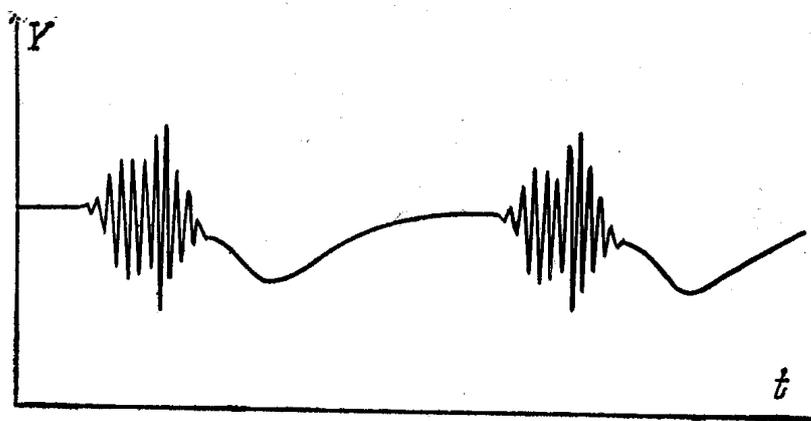


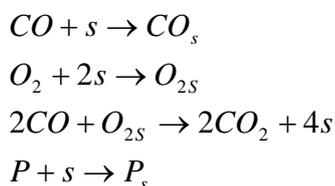
Рис. 6.16. Двойные колебания в модели реакции Бриггса-Раушера.

Каталитическое окисление CO



Рис. 6.17. Колебания температуры и концентрации CO_2 при каталитическом окислении CO .

При гетерогенном окислении оксида углерода а катализаторе, представляющем собой решётку из платиновой проволоки, наблюдались периодические колебания концентрации диоксида углерода и температуры (рис.6.17). Был предложен следующий механизм, позволяющий объяснить колебательный режим реакции.



Здесь P ингибитор реакции. На основе только кинетических уравнений без учёта физических процессов транспорта была создана математическая модель, в дифференциальные уравнения которой в качестве переменных включены концентрации оксида углерода и ингибитора. Решение математической модели представляет собой *предельный цикл* на плоскости координат $CO - P$.

6.4. Лазерная термохимия

Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве

Введение. История вопроса

Среди эффектов, связанных с химическими превращениями веществ в поле мощной световой волны, существенно различаются фотохимические и термохимические. До конца 1970-х годов изучались в основном фотохимические процессы. Однако в последнее время резко возрос интерес к термохимическим процессам. Это связано с широкой распространённостью мощных лазеров, перспективностью их использования для создания новых прогрессивных технологий во многих отраслях промышленности и эффективных методов исследования в области нелинейной динамики.

Особенности кинетики термохимических процессов при лазерном нагреве химически активных сред связаны в основном с двумя обстоятельствами: с неравновесностью, обусловленной нестационарным и (или) неоднородным протеканием реакций, и с наличием взаимного влияния (обратной связи) химического состояния среды и процессов энерго- и массопереноса в поле лазерного излучения. Поэтому в современной лазерной термохимии главными проблемами являются следующие:

-анализ механизмов формирования обратной связи между химическими, тепловыми и другими степенями свободы системы; выявление наиболее типичных нелинейностей и анализ влияния различных

каналов обратной связи на кинетику и динамику термохимических процессов; изучение явлений самоорганизации, инициируемых лазерным излучением при нагреве веществ; поиск возможностей эффективного управления термохимическими процессами с помощью лазеров.

Сложность таких исследований обусловлена большим разнообразием конкретных условий протекания нелинейных термохимических процессов, широким диапазоном изменения скоростей химических реакций, разными фазовыми состояниями реагентов (твердые тела, жидкости, газы), многообразием способов лазерного нагрева химически активных сред.

Интересно сравнить лазерные термохимические процессы с неравновесными процессами, исследуемыми в рамках макроскопической кинетики и физики горения, где также существенна роль неравновесности и обратных связей между разными степенями свободы системы. Лазерные системы отличают две важные особенности.

1. Лазерные термохимические процессы часто характеризуются гораздо большими уровнями неравновесности. Например, при лазерном химическом осаждении вещества из газовой фазы могут обеспечиваться скорости изменения температуры до 10^{10} К/с и градиенты температуры до 10^7 К/см. Последнее обстоятельство, в частности, приводит, к сильному взаимодействию тепловых, концентрационных, зарядовых и других потоков и в конечном счете может радикально изменять кинетику соответствующих процессов.

2. Лазерное излучение само по себе способно формировать новые каналы обратных связей в системе и изменять динамические свойства среды. Это обстоятельство позволяет говорить о своеобразии лазерного нагрева химически активных сред по сравнению с нагревом другими источниками.

Лазерная термохимия представляет собой развитие и обобщение идей макроскопической кинетики и неравновесной термодинамики применительно к веществу, помещенному в поле лазерного излучения.

Термохимические процессы, стимулированные лазерным излучением в гомогенных средах

Макроскопическая неравновесность и обратные связи

Взаимодействие света с веществом - сложный нелинейный процесс, который условно можно разделить на несколько стадий: поглощение света веществом, перенос энергии и вещества (процессы тепло - и массообмена с окружающей средой, перераспределение энергии по внутренним степеням свободы); собственно химическая реакция. Этим стадиям соответствуют определенные степени свободы, эволюция которых и определяет поведение системы. Характер эволюции может существенно меняться

благодаря взаимодействию (обратным связям) между различными степенями свободы.

На первых этапах исследований химического действия лазерного излучения господствовали представления о том, что если с помощью лазерного излучения в отсутствие тепло - и массопереноса ввести в среду энергию E , то химический результат теплового действия излучения не должен зависеть от того, каким именно веществом - исходным, продуктом реакции или буферным компонентом - поглощается эта энергия. Однако позже стало ясно, что, это далеко не так.

Очевидно, что поглощенная реактором энергия излучения определяет изменение температуры среды. В то же время химический результат зависит от соотношения между скоростью изменения температуры $(dT/dt)/T$ и скоростью релаксации химического состава $(dN/dt)/N$. Если $(dN/dt)/N \gg (dT/dt)/T$, то химический состав близок к равновесному составу для данной температуры. При выполнении обратного соотношения процесс сугубо неравновесный. Хорошо известным примером, иллюстрирующим этот факт, является закалка химического состава при быстром охлаждении реактора.

В общем случае химический результат есть функционал температуры, и зависит от того, каким образом она была достигнута.

Бифуркации химического состояния среды

Чтобы продемонстрировать особенности протекания реакций в поле лазерного излучения, рассмотрим простейшую ситуацию, когда в химическом реакторе идеального перемешивания происходит только обратимая реакция



Уравнение кинетики этой реакции имеет вид

$$dC/dt = K_1(1-C) - K_2C, \quad (6.5)$$

где C - концентрация продукта B , K_1, K_2 - константы скорости прямой и обратной реакций, зависящие от температуры по закону Аррениуса

$$K_1(T) = K_1^0 \exp\left(-\frac{T_1}{T}\right); K_2(T) = K_2^0 \exp\left(-\frac{T_2}{T}\right). \quad (6.6)$$

Изменение температуры среды T может быть определено из уравнения теплового баланса

$$c \frac{dT}{dt} = AP + W \frac{dC}{dt} - P_1(T). \quad (6.7)$$

В последнем выражении A - поглощательная способность среды, P - мощность излучения, W - теплота реакции, P_1 - мощность тепловых потерь, c - полная теплоемкость среды.

Особенности лазерного нагрева обусловлены явной зависимостью поглощательной способности среды A от её химического состава и

температуры, а также от длины волны излучения. Для определенности будем считать реактор оптически тонким в направлении распространения излучения. Тогда

$$A = [(1 - C)\sigma_A + C\sigma_B]Nh, \quad (6.8)$$

Здесь N - суммарное число частиц веществ A и B в единице объема, h - толщина реактора, σ_A, σ_B - сечения поглощения излучения веществами A и B .

Рассмотрим отдельно видимый и инфракрасный диапазоны длин волн.

В видимом диапазоне энергия кванта электромагнитного излучения $h\omega$ велика, т.е. $h\omega \gg kT$, зависимость сечений поглощения от температуры, как правило, весьма слаба, так что можно считать $\sigma_A, \sigma_B = const$.

Анализ уравнений (6.6) - (6.8) показывает, что рассматриваемая химическая система из любых начальных условий приходит к некоторому устойчивому стационарному состоянию. Не изменяет этого вывода и учет фотохимических каналов с участием электронно-возбужденных молекул. Конечных стационарных состояний может быть несколько. Это влечет за собой гистерезисные явления при изменении таких параметров, как мощность и длина волны излучения.

Число стационарных состояний меняется при переходе параметров через некоторые критические (бифуркационные) значения, вблизи которых даже небольшие их изменения приводят к резкому изменению химического результата. Дело в том, что, стартуя из одного и того же начального состояния, система при переходе через бифуркационную точку получает возможность попасть в область притяжения иных конечных состояний. В этой связи нужно заметить, что *лазерное управление вблизи бифуркационных значений не требует больших затрат энергии. Иными словами, даже малые воздействия могут давать большой эффект*.

В отличие от видимого диапазона, в ИК - области $h\omega \approx kT$ и сечения поглощения сильно зависят от температуры. В результате в системе возникают новые динамические режимы - увеличивается число стационарных состояний, оказываются возможными устойчивые автоколебания температуры и концентрации и более сложные типы гистерезисных явлений.

Сказанное объясняет сложность поведения даже простых химических систем под действием лазерного излучения.

Переходные режимы и метастабильное упорядочение

Часто практический интерес представляют не только конечные состояния, но и переходные процессы. Это связано с тем, что в химии переходные процессы могут быть весьма длительными. Кроме того, на промежуточных стадиях могут образовываться представляющие интерес продукты, исчезающие по мере приближения к конечному состоянию.

Для примера рассмотрим реакцию имидизации в поле непрерывного излучения CO_2 - лазера. Суть реакции состоит в следующем. Исходное вещество - полиамидокислота (ПАК) нагревается, происходит отщепление и удаление молекул воды. Образуется ароматический полиимид (ПИ) - полипиромеллитимид. Его качество тем выше, чем полнее удаляется вода. В обычной технологии производства полиимида в изотермических условиях для полного удаления воды требуется проводить процесс при достаточно высокой температуре ($T \geq 670 - 770\text{K}$), когда скорость испарения увеличивается. Однако при этом начинается термическая деструкция полиимида. В результате удается достичь степень имидизации не выше 75 - 80%.

При нагреве полиамидокислоты излучением CO_2 - лазера удается воду удалить практически полностью и достичь степени имидизации выше 95%. Это связано с тем, что вода сильно поглощает излучение CO_2 - лазера, что и определяет течение процесса нагрева. Вначале, когда выделение воды еще незначительно, поглощательная способность среды тоже невелика и значительная часть процесса выделения воды протекает при умеренных температурах. Накопление воды увеличивает поглощательную способность системы, вещество разогревается и испарение усиливается. Последующее уменьшение влажности уменьшает поглощательную способность, температура падает до величины, когда термическая деструкция полиимида уже не может развиваться. Время разогрева и полного удаления воды невелико, поэтому-то гидролиз и термодеструкция полиимида не успевают развиваться. Таким образом, возникает режим *самоорганизующейся неравновесности, когда среда "сама знает" в какой момент ей нужно по сильнее разогреться.* Оптимальный ход реакции обеспечивается за счет внутренних динамических ресурсов системы, а не за счет изменения во времени внешних управляющих параметров.

По сравнению с монотонным нагревом в термостате положительный эффект при лазерном нагреве достигается за счет "своевременного" подъема и сброса температуры. Такой характер теплового лазерного процесса подтверждается данными экспериментов и численным моделированием.

С формально математической точки зрения реакции полиимидизации при нагреве в термостате и при лазерном нагреве отличаются числом моментов времени, в которые скорость реакции достигает экстремума (*бифуркации переходных режимов*). Такие немонотонные изменения скорости при лазерном нагреве присущи многим реакциям. Например, аналогичные переходные осцилляции температуры и скорости реакции существуют в некотором диапазоне параметров даже при лазерном нагреве бинарной газовой смеси с обратимой реакцией.

В случае лазерной полиимидизации обратная связь устанавливается за счет изменения поглощательной способности системы при изменении её химического состава. Другой механизм обратной связи обусловлен

концентрационно - температурными изменениями параметров теплообмена, приводящими к эффектам типа теплового взрыва. Нетрудно понять, что этот механизм может приводить и к разного рода бифуркациям переходных режимов.

Таким образом, даже в пространственно-однородных системах (например, в реакторе идеального перемешивания) могут осуществляться нетривиальные изменения, как стационарных состояний, так и переходных процессов. В табл. 6.3 приведены основные механизмы обратной связи и соответствующие им нелинейные термохимические эффекты, наблюдаемые при лазерном нагреве химически активных сред. В таблице указаны также обратные связи, изучаемые в обычной (не лазерной) макрокинетике.

Таблица 6.3. Типичные обратные связи и нелинейные явления в макроскопической кинетике.

N	Механизм обратной связи.	Вид нелинейности.	Нелинейные эффекты.
1	Тепловой эффект нулевого порядка.	$P = WK_0 \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right)$	Тепловой взрыв, термохимическая бистабильность
2	Тепловой эффект реакции порядка α .	$P(N, T) = WK_0 N^\alpha \exp\left(-\frac{T_c}{T}\right)$	Термокинетические колебания.
3	Концентрационные изменения поглощения	$\sigma_A, \sigma_B = \sigma(T)$	Термохимическая бистабильность, автоколебания, бифуркации переходных режимов, самостабилизация, реакции Белоусова-Жаботинского
4	Температурные и концентрационные изменения поглощения.	Нелинейное уравнение химической кинетики.	Термохимическая бистабильность, автоколебания
5	Концентрационное изменение теплоемкости.	$C = C_1 c + C_2 (1 - c)$	Бифуркации переходных режимов.
6	Изменения параметров тепло - и массообмена.	$\eta = \eta(v, T), \sigma_0 = \sigma_0(N, T)$ $v \neq 0, (\text{обдув}).$	Кризис теплообмена, тепловой взрыв, автоколебания. Автоколебания, диссипативные структуры

До сих пор мы говорили о так называемых “точечных” системах. При переходе к распределенным системам, где существенную роль начинают играть процессы тепло - и массопереноса, диапазон возможных режимов резко расширяется. Наличие диффузии и теплопроводности может приводить к явлениям спонтанной потери симметрии и пространственно-временной самоорганизации. Теоретически динамика таких процессов описывается связанными диффузионными уравнениями, причем по существу *пространственно-временная самоорганизация обусловлена наличием в системе новых каналов обратных связей между пространственными градиентами (потоками) соответствующих величин. Если возникающая обратная связь положительная, то в распределенной системе могут развиваться неустойчивости, ведущие к формированию диссипативных структур или автоволн.*

Термохимические процессы при лазерном нагреве металлов

Кинетика и динамика гетерогенных реакций, морфология поверхности

С лазерным стимулированием гетерогенных реакций связаны три крупные проблемы.

Первая относится к кинетике реакций. За последние 15 - 20 лет многими исследователями было обнаружено, что кинетика гетерогенных реакций в поле лазерного излучения часто характеризуется другими значениями кинетических констант и даже иным видом кинетических законов, чем кинетика изотермических процессов. Это означает, что для развития лазерной технологии необходимо проведение широкого круга исследований для нахождения вида кинетических законов и значений соответствующих кинетических констант, их зависимостей от длины волны, интенсивности и др. Как и в случае гомогенных реакций, здесь можно выделить фотохимические и термохимические эффекты. Фотохимические эффекты характерны для лазерного окисления полупроводников и металлов, оксиды которых обладают полупроводниковыми свойствами. «Красная граница» такого фотозодействия обычно лежит в видимой или УФ - областях спектра. Эффекты же термохимического влияния лазерного излучения на кинетику реакций связаны с наличием либо высоких скоростей нагрева, либо больших пространственных градиентов температуры в окисленном слое.

Вторая проблема касается динамики окислительных реакций. Здесь важную роль сыграли обнаруженные экспериментально термохимические неустойчивости и первые теоретические модели развития неустойчивости при образовании сильно поглощающих оксидов. Такая неустойчивость характеризует нелинейную динамику системы с положительной обратной связью на начальной стадии. На поздних стадиях, когда включаются различные механизмы стабилизации, динамика процессов становится

более сложной. В развитии этих исследований важную роль сыграло экспериментальное обнаружение немонотонной зависимости изменения поглощения металлических мишеней при их лазерном нагреве на воздухе. Оказалось, что знак обратной связи, осуществляемой за счет изменения поглощения, может меняться в ходе процесса. В дальнейшем были обнаружены и более сложные проявления нелинейной динамики термохимических процессов.

В качестве примера рассмотрим одну из моделей лазерного окисления металла.

Лазерный нагрев термически тонкой металлической пластины в окислительной газовой среде в пренебрежении тепловым эффектом реакции может быть описан следующей системой уравнений

$$mc \frac{dT}{dt} = P_0 A(x) - P(T), \dots T|_{t=0} = T_H, \dots \frac{dx}{dt} = \frac{d}{x} e^{-T_d/T}, \dots x|_{t=0} = 0, \quad (6.9)$$

где $P(T)$ - мощность теплопотерь.

Учитывая только конвективный теплообмен, примем

$$P(T) = \eta S (T - T_H). \quad (6.10)$$

В этом выражении S - полная площадь поверхности нагреваемого образца, η - константа теплообмена.

В системе (6.9) использовано предположение о компактности растущего оксида, что соответствует параболическому закону роста. Величина d есть константа параболического закона с аррениусовской температурной зависимостью.

Так как нас интересует только начальная стадия окисления, для поглощающей способности может быть использовано следующее выражение

$$A(x) = A_0 (1 + bx^2), \dots bx^2 \ll 1; \dots b = 4\pi^2 (n^2 - 1) / \lambda^2. \quad (6.11)$$

Здесь λ, n - длина волны излучения и показатель преломления слоя оксида.

Так как $dA(x)dx > 0$, то в системе реализуется положительная обратная связь, в результате чего происходит лавинообразный рост температуры – *возникает термохимическая неустойчивость*. Взрывообразный рост температуры фактически наблюдается после того, как толщина оксидного слоя возрастёт настолько, что изменение поглощения начинает существенно влиять на тепловой баланс. Это значит, что термохимическая неустойчивость развивается не сразу после начала облучения, а лишь по истечении некоторого характерного времени, называемого временем активации.

Перейдём в уравнениях (6.9)-(6.11) к безразмерным переменным

$$\Phi = \frac{T}{T_d}, \dots \tau = \frac{\eta S t}{mc}, \dots \Phi_H = \frac{T_H}{T_d}, \dots \mu = \frac{2bmc d P_0 A_0}{(\eta S)^2 T_d}, \dots \Phi_0 = \left[T_H + \frac{P_0 A_0}{\eta S} \right] \frac{1}{T_d}. \quad (6.12)$$

Заметим, что Φ_0 - это та (безразмерная) температура, которая устанавливается при неизменной поглощательной способности $A = A_0$. В

обозначениях (6.12) исходная система сводится к одному дифференциальному уравнению второго порядка

$$\frac{d^2\Phi}{d\tau^2} + \frac{d\Phi}{d\tau} = \mu \exp(-1/\Phi) \dots \Phi \Big|_{\tau=0} = \Phi_H \dots \frac{d\Phi}{d\tau} \Big|_{\tau=0} = \Phi_0 - \Phi_h. \quad (6.13)$$

На рис. 6.18 приведены результаты численного решения уравнения (6.13). Видна высокая чувствительность динамики системы к значениям параметров μ, Φ . Видно также существование характерного активационного участка.

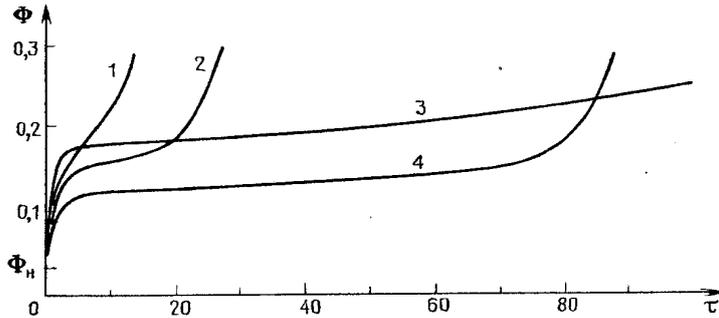


Рис. 6.18. Примеры численного решения уравнения (6.13): кривая 1 - $\mu = 1, \Phi_0 = 0,18$; 2 - $\mu = 1, \Phi_0 = 0,15$; 3 - $\mu = 0,1, \Phi_0 = 0,18$; 4 - $\mu = 1, \Phi_0 = 0,12; \dots \Phi_H = 0,03$.

Наконец, третья проблема - морфология поверхности при лазерном инициировании гетерогенных реакций. Отличие морфологии поверхностей металлов при лазерном нагреве по сравнению с достигаемой при квазиравновесном нагреве было обнаружено еще в начале 1970^x годов при исследованиях лазерного упрочнения металлов. Следует отметить, что эти эффекты очень важны для многих практических приложений, в частности - в микроэлектронике и интегральной оптике.

Физико-химические процессы при лазерном нагреве жидкостей

Термо и - электрохимическая неустойчивость при лазерном нагреве поглощающих электролитов

В последние годы интенсивно развиваются технологии, основанные на лазерном стимулировании электрохимических процессов на границе проводящая подложка - раствор электролита. В отсутствие лазерного воздействия такие процессы являются предметом классической электрохимии. Фундаментальная характеристика электрохимических процессов в условиях равновесия - электрохимический потенциал φ , определяемый формулой Нернста. Иерархия электродных процессов зависит от положения веществ в ряду стандартных электродных потенциалов φ_0 . Так, для осаждения из раствора металлов,

располагающихся в этом ряду левее материала подложки, необходимо приложить внешнее напряжение U , превышающее соответствующую разность электродных потенциалов. Однако, при лазерном воздействии осаждение металлов может происходить при отсутствии внешнего напряжения. Была высказана идея, что осаждение происходит под действием эдс микрогальванического элемента, связанного с температурной зависимостью электродного потенциала $\varphi_0(T)$. Оказалось, что соизмеримый вклад вносит также эдс гальванического концентрационного элемента, определяемая локальными изменениями активности потенциал образующих ионов в растворе. В свою очередь изменение активности коррелирует с изменением концентрации ионов в растворе за счет термодиффузии при неоднородном лазерном нагреве.

Рассмотрим лазерный нагрев поглощающих электролитов. Полосы поглощения ионных комплексов в растворах довольно широкие, но, тем не менее, во многих случаях они хорошо разделены. Для длин волн излучения, лежащих вблизи максимума поглощения соответствующих комплексов, скорость нагрева раствора определяется в основном их концентрацией. Например, в водных растворах $CoCl_2$ максимум поглощения Co^{2+} приходится на длину волны 510 нм, а в водных растворах $CuSO_4$ максимум поглощения соответствует длине волны 800 нм. Знак термодиффузионной постоянной в растворах таков, что положительно заряженные ионы металла перемещаются, как правило, из менее нагретой в более нагретую область. В неполярных растворах при таком значении термодиффузионной постоянной для поглощающей компоненты раствора возникает положительная обратная связь между тепловой и концентрационной степенями свободы системы, приводящая к термодиффузионной неустойчивости. В растворах электролитов развитие термодиффузионной неустойчивости осложнено электрическим взаимодействием между ионными комплексами. Кроме того, изменение распределений теплового и концентрационного полей приводит к изменению распределения электрохимического потенциала. Поэтому в растворах электролитов может развиваться термо - электрохимическая неустойчивость, заключающаяся в лавинообразном нарастании электрохимического потенциала.

Экспериментальные исследования показали, что существует область параметров, в которой наблюдаются нестационарные изменения электрохимического потенциала: от простых квазигармонических до сложных стохастических колебаний.

Пространственно неоднородное распределение электрохимического потенциала на поверхности металлической подложки, покрытой слоем раствора электролита, ведет к формированию микрогальванического элемента, что позволяет осуществлять электрохимическое травление и осаждение. Так с помощью непрерывного лазера ИАГ мощностью 50 Вт можно индуцировать микрогальванический элемент с эдс около 0.6 В.

Размер этого элемента составляет десятки микрометров, а плотность тока осаждения достигает 1 А/см^2 , что на несколько порядков величины выше значений, используемых в традиционной электрохимии. Поэтому лазерно - индуцированный микрогальванический элемент позволяет реализовать высокоскоростные и вместе с тем низкотемпературные ($T < 373 \text{ К}$) режимы лазерной обработки проводящих поверхностей.

Аналогично можно реализовать высокоскоростные процессы жидкостной обработки поверхностей полупроводников.

Диссипативные структуры при лазерном нагреве тонких слоев жидкости

При интенсивности лазерного излучения, недостаточной для объемного вскипания либо поверхностного испарения жидкости, в ней, тем не менее, возбуждаются поверхностные и объемные гидродинамические течения. Эти течения вызваны конвективной неустойчивостью неоднородно нагретой неподвижной жидкости.

Такие течения играют важную роль в процессах лазерной термохимии, связанных с иницированием термохимических и электрохимических реакций в растворах, а также в процессах, сопровождающихся образованием расплава на поверхности вещества при синтезе поверхностных соединений.

Имеется несколько механизмов влияния “лазерной конвекции” на кинетику химических реакций. Многие процессы в растворах лимитируются транспортом реагентов. Возбуждение конвективных течений снимает диффузионное лимитирование как пиролитических, так и электрохимических реакций. В поглощающих растворах ситуация более сложная, поскольку гидродинамические течения непосредственно вовлечены в формирование различных обратных связей между тепловой и другими степенями свободы системы. В частности, вихри конвективных течений при неоднородном лазерном нагреве жидкости могут значительно усилить эффекты термодиффузионного разделения раствора.

Развитие гидродинамических и термодиффузионных неустойчивостей в ряде случаев сопровождается формированием на поверхности жидкости структур, отличающихся от известных структур типа ячеек Бенара или Марангони.

Глава VII. Порядок в неживой природе. Системы далёкие от равновесия. Нелинейные эффекты и самоорганизация в плазмохимии

В этой главе мы остановимся только на плазме пониженного давления и плазменно-растворных системах атмосферного давления. В обоих случаях мы имеем дело с очень далёкими от состояния равновесия системами, в которых ведущие к нелинейности обратные связи реализуются уже в процессах, определяющих их физические параметры. В

случае плазмы низкого давления такие процессы хорошо изучены. Нелинейность в такой плазме проявляется в возникновении разного рода неустойчивостей, приводящим, например, к всевозможным колебательным и волновым процессам. Влияние этих неустойчивостей на протекание инициируемых плазмой химических реакций исследовано в гораздо меньшей степени. Ниже мы рассмотрим такие эффекты, ориентируясь, прежде всего, на основные процессы, протекающие в плазме пониженного давления, контактирующей с высокомолекулярными соединениями. Что же касается плазменно-растворных систем, то в исследованиях их нелинейных свойств пока сделаны только первые шаги.

7.1. Разделение неравновесной плазмы на подсистемы. Типы обратных связей

Практическое применение неравновесной газоразрядной плазмы для реализации химико-технологических процессов делает актуальной проблему исследований динамического поведения этой нелинейной системы. Оптимальная организация таких исследований требует согласованного использования натуральных и компьютерных экспериментов, базирующихся на иерархии моделей плазменной системы. В случае неравновесной химически реагирующей плазмы распределенная модель большой размерности должна иметь в своей основе кинетическое уравнение для электронного газа и учитывать формирование распределений по остальным степеням свободы системы. Такая модель предполагает решение следующих систем уравнений.

1. Нестационарное зависящее от координат кинетическое уравнение для электронного газа.
2. Уравнение баланса электронов с учетом процессов переноса.
3. Уравнения химической кинетики (объемные процессы).
4. Уравнения химической кинетики (гетерогенные процессы).
5. Уравнения колебательной кинетики.
6. Уравнение баланса энергии (резервуар энергии).
7. Уравнения Максвелла.

Все эти уравнения, описывающие нестационарную неоднородную систему, должны решаться совместно с учетом граничных условий, в общем случае зависящих от времени. Очевидны пути упрощения этой модели и перехода к малым распределенным моделям и моделям минимальной размерности. Это уменьшение числа одновременно учитываемых элементарных процессов, исключение кинетического уравнения для электронного газа (т.е. предположение о сохранении вида электронной функции распределения или использование зависимости кинетических коэффициентов электронных соударений от напряженности поля в плазме), нахождение средней энергии электронов из уравнения их баланса, замена системы уравнений Максвелла на уравнение Пуассона и уравнение Кирхгофа для полной цепи и, наконец, использование

представлений об амбиполярной диффузии с исключением уравнения Пуассона. Предположение о фиксированных пространственных распределениях компонент плазмы с соответствующими усреднениями их концентраций приводит к точечным моделям с разными размерностями, отвечающими размерностям соответствующих распределенных моделей.

Существующий подход к исследованию стационарной химически реагирующей плазмы предполагает слабую связь между подсистемами, с отдельным анализом каждой из них. По-видимому, такого допущения недостаточно при исследованиях динамического поведения системы в целом. Поскольку возникновение нелинейности и особенностей динамического поведения связано с наличием обратных связей, необходимо учитывать возможности их возникновения как внутри каждой из подсистем, так и между подсистемами. Схема взаимодействий в неравновесной плазме представлена на рис.7.1. При этом представляется очевидной возможность внутренних обратных связей в подсистемах гомогенных и гетерогенных химических реакций. В случае гомогенных процессов речь может идти о «классических» колебательных реакциях, но с плазменным иницированием (1).

Обратная связь между подсистемами электронного газа и объемных химических реакций (3) ведет к возникновению режима, который можно назвать плазмохимическим осциллятором. Результатом обратной связи между подсистемой электронного газа и источником энергии (внешней цепью, 4) являются к хорошо известные релаксационным колебаниям. Возможность возникновения таких колебаний в результате связи химической подсистемы, подсистемы электронного газа и источника энергии (5) была показана экспериментально. Связь между резервуаром энергии и подсистемой гетерогенных химических взаимодействий (6) приводит к эффекту теплового взрыва. В условиях неравновесной плазмы проявляются особенности развития, связанные с возможностью неравномерного распределения потока энергии из плазмы между различными областями первоначально однородной поверхности. Это приводит к локализации поверхностного тепловыделения и развитию локального («точечного») теплового взрыва.

7.2. Физико-химические процессы в плазме и их влияние на возникновение нелинейных свойств неравновесной плазмы.

Механизмы возникновения нелинейности химически реагирующей неравновесной плазмы

Неравновесная газоразрядная плазма представляет собой частично ионизованный газ с низкой степенью ионизации ($\sim 10^{-6}$), проводящее состояние, которое поддерживается за счёт ионизации частиц газа электронными ударами, пока и поскольку электроны ускоряются электрическим полем, создаваемым внешним источником. При низком

давлении газа рекомбинация заряженных частиц протекает преимущественно гетерогенно на поверхностях, ограничивающих зону плазмы. Простейшая теория, описывающая свойства такой плазмы – теория Шоттки – предполагает одностадийную ионизацию молекул газа ударами электронов, т.е. процесс ионизации, протекающий по первому порядку относительно как концентрации электронов, так и концентрации молекул. Так как диффузионный процесс также протекает по первому порядку относительно концентрации электронов, система оказывается линейной с принципиально единственным решением, не зависящим от такого важного параметра, как концентрация электронов (ток разряда). Нахождение решения требует учета граничных условий для электронов. В теории Шоттки предполагается, что каждый электрон, достигающий ограничивающей плазму поверхности, рекомбинирует, т.е. процесс протекает всегда в диффузионной, а не в кинетической области. Таким образом, граничные условия Шоттки сохраняют линейность системы.

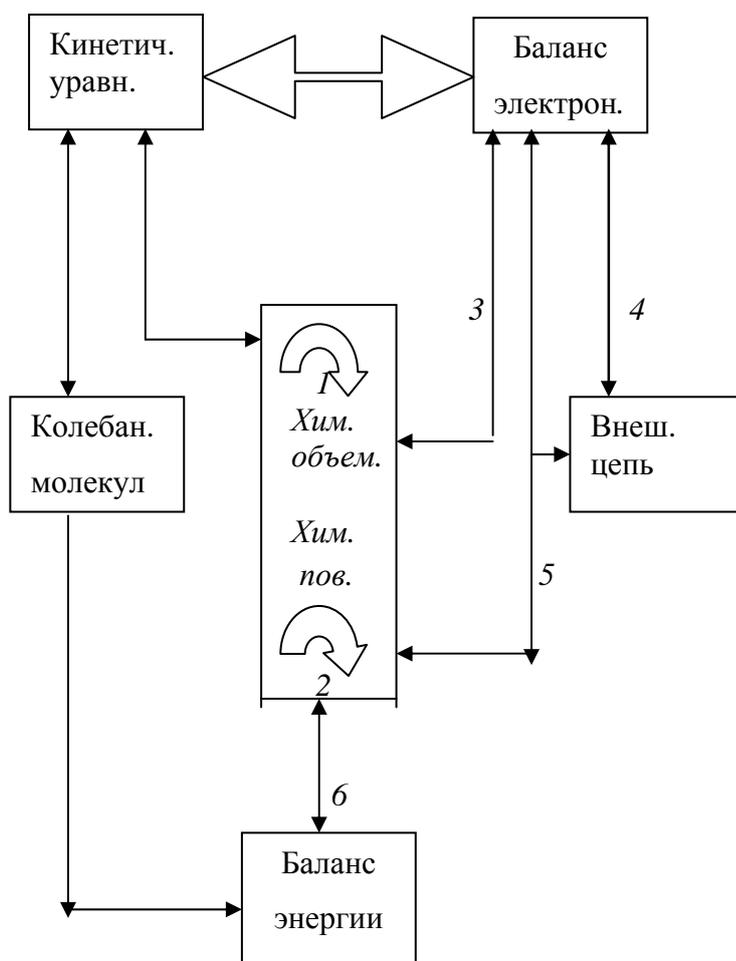


Рис.7.1. Схема взаимодействия подсистем химически реагирующей неравновесной плазмы.

Электроны, способные ионизовать молекулы газа, с неизбежностью будут инициировать также процессы электронного и колебательного возбуждения, диссоциации и т.д. Можно сказать, что зажигание разряда и генерация плазмы приводят к изменениям свойств самого газа. Теперь электроны взаимодействуют уже не с исходным (невозбужденным, находящимся в термодинамическом равновесии при температуре окружающей среды) газом, а с газом, содержащим возбужденные частицы и продукты распада молекул. Такой газ является химически активным. С другой стороны взаимодействия электронов с ими же созданными частицами делают систему принципиально нелинейной. Изменение состава газовой фазы влияет на процессы образования и распада заряженных частиц. Воздействие активных частиц плазмы на граничные поверхности, включая и целевой процесс модифицирования, изменяет свойства этой поверхности. В результате изменяются граничные условия для всех частиц, взаимодействия которых влияют на свойства плазмы. Это также может быть причиной нелинейных свойств плазмохимической системы.

Основным критерием возникновения нелинейности физико-химической системы является многостадийность процесса с наличием обратных связей (автокаталитические стадии). В случае неравновесной плазмохимической системы, в которой рассматривается роль «химических» обратных связей, т.е. анализируются динамические свойства, связанные с химическими превращениями, условно можно выделить два класса процессов (табл.7.1). В одном из них предполагаются ситуации аналогичные реализующимся в классических системах с колебательными химическими реакциями. Отличие (возможно, существенное) состоит только в наличии неравновесного инициирования процессов, т.е. в наличии задаваемого потока химически активных частиц. При этом предполагается, что никакие химические превращения не меняют физических свойств плазмы, а значит, и скорости инициирования (потоки активных частиц). По существу к этому варианту относится и учет изменений коэффициентов скоростей гетерогенных процессов в ходе плазменного модифицирования поверхностей под действием плазменной обработки.

Во втором случае анализируется влияние инициируемых плазмой химических превращений на её физические свойства. Обратная связь здесь осуществляется через вариации скорости активирования. Механизм изменений физических свойств квазистационарной плазмы в ответ на химические превращения реализуется через процессы, определяющие условия сохранения заряда, массы и энергии.

В целом, проблема заключается в анализе всего многообразия гомогенных и гетерогенных процессов, протекающих в неравновесной плазме, выделении наиболее существенных из них, нахождении

конкретных механизмов обратной связи и построении иерархических моделей, адекватно отражающих важнейшие нелинейные свойства системы.

Реакции заряженных частиц

Функция распределения электронов по энергиям

Изменение химического состава газовой фазы ведет к изменению вида электронной функции распределения. Характер деформации ЭФР определяется набором сечений соударений электронов с продуктами, поступающими в газовую фазу и точное его определение возможно только на пути решения кинетического уравнения для электронного газа. Однако в некоторых случаях выводы можно сделать на основе качественного подхода. Так, если рассматривается взаимодействие с полимерами плазмы инертного газа, появление молекулярных продуктов приведет к возрастанию скоростей неупругих соударений электронов в широком диапазоне энергий, в том числе и в области «хвоста» функции распределения. Это значит, что для поддержания прежней скорости ионизации (в предположении, что ионизуется только исходный газ) необходимо повышение напряженности поля в плазме. Следствием повышения напряженности поля с ростом содержания продуктов будет растущая вольтамперная характеристика и устойчивое состояние плазмы. Реальная ситуация, естественно, сложнее, поскольку изменения функции распределения различны в разных областях энергии и поэтому различным образом затрагивают разные степени свободы плазмы.

Баланс электронов. Ион – молекулярные взаимодействия

Баланс электронов является важнейшим условием, контролирующим свойства квазистационарной плазмы. В случае плазмы низкого давления, горячей в диффузионном режиме, основной процесс гибели электронов – их рекомбинация на поверхностях, ограничивающих зону плазмы, при возможном влиянии объемной электрон-ионной и ион - ионной рекомбинации. При этом появление газообразных продуктов плазмолиза ведет к изменению состава не только нейтральной, но и ионной компоненты плазмы вследствие многочисленных ионизационных процессов и ион-молекулярных взаимодействий, что влияет как на транспорт заряженных частиц, так и на их объемную гибель. Основные пути влияния химического состава плазмы на гомогенные и гетерогенные процессы баланса зарядов указаны в таблицах 7.2 и 7.3. В таблице 7.4 даны сведения об основных плазмообразующих газах и газообразных продуктах плазменного модифицирования полимерных материалов.

Таблица.7.1. Эффекты, вызывающие нелинейность свойств системы плазма – полимер

Эффекты, связанные с изменениями свойств плазмы		Эффекты, не связанные прямо с изменениями свойств плазмы	
Процессы на поверхности	Процессы в объеме	Процессы на поверхности	Процессы в объеме
<p>1.Изменения граничных условий для заряженных частиц.</p> <p>2. Изменение граничных условий для нейтральных частиц, участвующих в балансе зарядов или в формировании электронной функции распределения.</p>	<p>1.Влияние состава газовой фазы на объемные свойства плазмы</p> <p>-Ионизация с участием продуктов плазмолиза</p> <p>- Изменения транспортных коэффициентов заряженных частиц, включая влияние объёмного заряда</p> <p>- Изменения коэффициентов объемной рекомбинации заряженных частиц</p> <p>2. Влияние состава газовой фазы на направление и скорость гетерогенных процессов</p>	<p>1.Влияние температуры на кинетику гетерогенных процессов: тепловой взрыв, «точечный» взрыв.</p> <p>2. Изменения коэффициентов скоростей гетерогенных процессов, в связи с плазменным модифицированием поверхности – автокатализ и автоингибирование</p>	<p>«Классические» колебательные реакции, инициируемые плазменным воздействием</p>

Таблица 7.2. Влияние состава плазмы на транспорт заряженных частиц

Компоненты плазмы.	Изменяющаяся характеристика.
Положительные и отрицательные ионы	Усредненный коэффициент диффузии ионов.
Нейтральные частицы	Полная частота соударений электронов, коэффициенты свободной диффузии электронов и ионов
Относительная концентрация отрицательных ионов.	Поле объемного заряда. Кинетика амбиполярной диффузии.

Таблица 7.3. Влияние состава газовой фазы на объемные процессы с участием заряженных частиц

Процесс	Результат
Ионизация газообразных продуктов плазмохимических превращений электронными ударами («ступенчатая» ионизация)	Рост или уменьшение эффективности ионизации в зависимости от состава газообразных продуктов
Ионизация газообразных продуктов при взаимодействиях тяжелых частиц (пеннинговская ионизация, ассоциативная ионизация и т.д.)	Увеличение эффективности ионизации
Прилипание электронов к молекулам газообразных продуктов с образованием отрицательных ионов	Ускорение гибели электронов, а также влияние на диффузию электронов в результате изменений поля объемного заряда
Разрушение отрицательных ионов в процессах ассоциативного отрыва электронов	Вклад в рождение электронов, а также влияние на диффузию электронов в результате изменений поля объемного заряда
Изменение эффективного коэффициента электрон – ионной рекомбинации вследствие изменений состава положительных ионов	Изменение скорости объемной гибели заряженных частиц
Изменение эффективности объемной ион – ионной рекомбинации с составом ионной компоненты, а также изменение объемного заряда.	Изменение скорости объемной гибели заряженных частиц

Таблица 7.4. Газы, используемые для плазменного модифицирования полимеров и основные стабильные и нестабильные газообразные продукты процесса

Плазмообразующий газ.	Газообразные продукты.	
	Стабильные	Нестабильные
He	H ₂ , CH ₄ , O ₂ , H ₂ O	He*, H, O ₂ *, O, OH
Ar	H ₂ , CH ₄ , O ₂ , H ₂ O	Ar*, H, O ₂ *, O, OH
O ₂	H ₂ , CH ₄ , H ₂ O, CO, CO ₂ , HCl, NO	O ₂ *, O, H, OH, Cl
Воздух (O ₂ +N ₂)	H ₂ , CH ₄ , H ₂ O, NO, CO, CO ₂ , HCl	O ₂ *, O, H, OH, N, N ₂ *, Cl
CF ₄	C ₂ F ₆ , C ₂ F ₄ , HF, COF ₂ , H ₂ , CO, CO ₂	F, CF, CF ₂ , H, O, OH
SF ₆	H ₂ , CO, CO ₂ , HF.	F, O, H, OH, SF ₅ , SF ₄ , CF, COF.

Анализ важнейших реакций заряженных частиц

Процессы ионизации

Ионизация продуктов плазмолиза электронными ударами (ступенчатая ионизация) может давать существенный (а при больших степенях превращения определяющий) вклад в суммарный процесс ионизации. Однако средняя эффективность ионизации при этом вероятнее всего изменится мало, так как сечения и пороги ионизации большинства газообразных компонентов системы плазма - полимер близки. Из процессов образования ионов при взаимодействиях тяжелых частиц нужно отметить пеннинговскую ионизацию, вклад которой в ионизацию продуктов плазменного воздействия на полимеры может быть близок к вкладу ударной ионизации при использовании плазмы инертных газов.

Захват электронов

Роль этого процесса с участием газообразных продуктов может быть наиболее высокой при обработке в плазме инертных газов таких полимеров как поливиниловый спирт и полиакриловая кислота. При этом наблюдается выделение кислорода и паров воды, обладающих большим сечением захвата электронов, в то время как в исходном газе такой процесс отсутствует. При модифицировании полимеров в плазме кислородсодержащих газов вклад продуктов в процесс прилипания электронов не будет определяющим, хотя в случае модифицирования поливинилхлорида и других хлорсодержащих полимеров происходит очень быстрое выделение HCl и скорость захвата электронов существенно увеличится.

Разрушение отрицательных ионов

Этот процесс очень быстро протекает при участии свободных атомов и радикалов, поэтому относительная концентрация отрицательных ионов оказывается очень чувствительной к балансу этих частиц, в том числе к их образованию из продуктов плазмолиза и к эффективности их гетерогенной рекомбинации.

Ион – молекулярные реакции

Именно эти реакции полностью определяют ионный состав плазмы. Как правило, первичные ионы, образующиеся при ударной ионизации молекулярной компоненты, в стационарной плазме присутствуют в очень малом количестве. Действительно, константы скорости бимолекулярных ион – молекулярных взаимодействий могут превышать $10^9 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Это значит, что при очень небольшой концентрации газообразного продукта $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что отвечает его парциальному давлению менее 10 Па, время превращения взаимодействующих ионов не превысит одной микросекунды, что на три порядка величины меньше характерного

времени диффузии ионов к границам плазмы. Примерно такой же вклад в конверсию ионов дают тримолекулярные процессы. Константы скорости образования кластерных ионов достигают $10^{-28} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ и даже $10^{-27} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ в случае гидратированных ионов. Это приводит к большой доле кластерных ионов в плазме молекулярных газов. Выделение в процессе плазмолиза полимеров паров воды может иметь своим результатом преобладание в зоне плазмы гидратированных ионов гидроксония, определяющих кинетические характеристики гомогенных и гетерогенных рекомбинационных процессов.

Объемная рекомбинация заряженных частиц

Оценки на основе приведенных выше данных с учетом зависимости коэффициентов электрон - ионной и ион - ионной рекомбинации от энергии взаимодействующих частиц показывают, что в области давлений около 100 Па и выше объемная рекомбинация заряженных частиц будет конкурировать с гетерогенной, причем ее вклад в сильной степени зависит от природы молекулярных ионов и возрастает с ростом содержания крупных кластерных ионов (например, с увеличением степени гидратации).

Диффузия заряженных частиц и гетерогенная рекомбинация

Изменение кинетики амбиполярной диффузии вызывается двумя основными причинами. Коэффициенты свободной диффузии электронов и ионов изменяются с изменением частот их соударений с нейтральными частицами (состав нейтральной компоненты). При наличии отрицательных ионов коэффициент амбиполярной диффузии в наибольшей степени контролируется полем объемного заряда, являющимся функцией отношения их концентрации к концентрации электронов. Таким образом, кинетика диффузии заряженных частиц и их гетерогенной рекомбинации также оказывается зависящей от ионного состава.

Реакции нейтральных частиц

Гомогенные взаимодействия нейтральных активных частиц

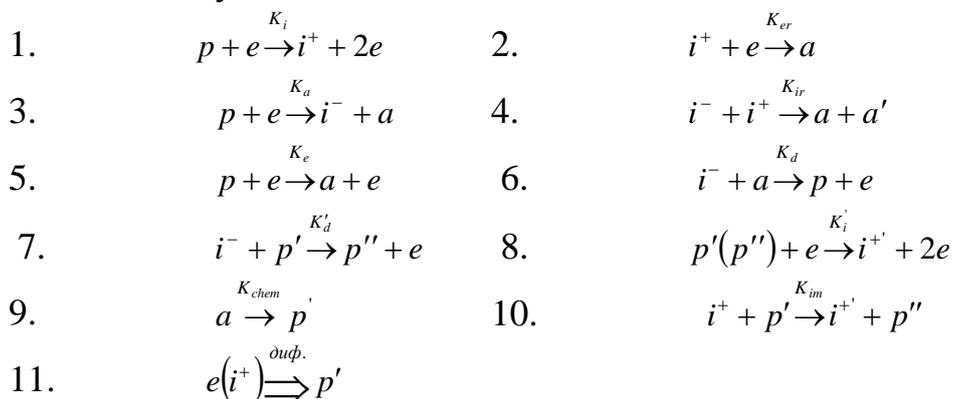
Константы скорости гомогенных реакций нейтральных активных частиц, как правило, много ниже констант скорости ион-молекулярных реакций. Поэтому влияние этих процессов на состав нейтральной компоненты плазмы может быть меньше влияния гетерогенных взаимодействий соответствующих частиц.

Таблица 7.5. Влияние граничных условий на свойства квазинейтральной химически реагирующей плазмы.

Граничные условия для заряженных частиц	Граничные условия для нейтральных нестабильных активных частиц	
	Вид активных частиц	Эффекты, связанные с изменением их концентрации
Изменение коэффициента скорости гетерогенной рекомбинации зарядов эквивалентно изменению их диффузионного времени жизни, т.е. изменению коэффициента диффузии и характерного размера зоны плазмы	Атомы О в кислородной плазме	1. Контроль концентрации отрицательных ионов 2. Вклад в ступенчатую ионизацию

7.3. Механизмы обратной связи в химически реагирующей плазме

Сложное поведение динамической системы вызывается прежде всего наличием обратных связей. Неравновесная плазма в этом отношении отличается от системы с классическими колебательными реакциями. В случае колебательных реакций обратная связь появляется при наличии автокаталитических стадий процесса. Такая ситуация может реализоваться и в химически реагирующей плазме. Новой формой обратной связи в такой плазме является влияние химического состава плазмы на ее физические параметры, определяющие, в свою очередь, кинетику плазменной активации химических реакций. Учитывая результаты проведенного выше анализа, важнейших реакций в системе плазма – полимер, упрощенную схему процессов, включающих возможные обратные связи, можно представить в следующем виде:



Здесь p, p', p'' – исходные нейтральные частицы (плазмообразующего газа) и нейтральные продукты плазмохимических превращений, a, a' – нейтральные химически активные частицы, e – электроны, i^+, i^- – положительные и отрицательные ионы, образующиеся непосредственно из молекул исходного плазмообразующего газа, $i^{'+}$ –

вторичные ионы, образующиеся при ионизации нейтральных продуктов, а также при ион-молекулярных превращениях.

Несложно убедиться в том, что в схеме реакций 1 – 11 имеются цепочки обратной связи. Таковы, например, процессы 3, 5, 6-9. В то же время, константы скорости указанных процессов (кроме процессов ион - ионной рекомбинации – 4, ассоциативного отрыва электронов от отрицательных ионов – 6 и химического взаимодействия – 8) зависят от энергетического распределения электронов плазмы. Изменение химического состава газовой фазы оказывает влияние на баланс электронов и таким образом – на электронную функцию распределения. Это, собственно говоря, и есть специфический для неравновесной химически реагирующей плазмы механизм обратной связи. Однако в уравнениях 1 – 10 он не учитывается. Учесть эту обратную связь можно, введя зависимость констант скоростей электронных соударений от степени химического превращения исходного плазмообразующего газа. Для условия с хорошей точностью выполняющегося при постоянном давлении $p + p' + p'' = p_0$ степень химического превращения запишем как $(p' + p'')/p_0$. Добавляя эти условия и соответствующие функциональные зависимости констант скоростей, получим замкнутую систему уравнений, позволяющую анализировать динамическое поведение химически реагирующей плазмы.

Об условиях устойчивости химически реагирующей плазмы

Математическая модель системы плазма – полимер, подобная приведенной выше, позволяет анализировать ее условия устойчивости. Анализ в линейном приближении может быть проведен стандартным способом. При учете диффузионных процессов для этого необходимо произвести усреднение по сечению реактора и перейти от системы дифференциальных уравнений в частных производных к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Такой анализ, учитывающий влияние только ионизации продуктов плазмохимических превращений, показал, что при этих допущениях ионизация устойчивых продуктов не приводит к возникновению более чем одного однородного стационарного состояния, и устойчивость этого состояния нарушается в области малых токов разряда. В то же время при очень малом времени жизни ионизируемых частиц (возбужденные излучающие состояния) при изменении плотности плазмы (тока разряда) могут наблюдаться скачкообразные переходы между двумя однородными состояниями с разным пространственным распределением концентрации электронов.

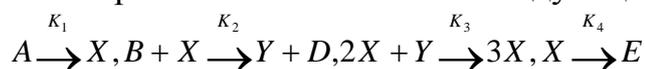
7.4. Некоторые формальные модели нелинейной неравновесной плазмы

В этом разделе будут рассмотрены некоторые формальные модели неравновесной нелинейной плазмы в соответствии с анализом иерархии моделей, приведённым в разделе 7.1.

7.4.1. Подсистема объемных химических реакций. Колебательные реакции, иницируемые плазмой

Область колебательных реакций уже достаточно изучена. Существует огромное количество моделей, как чисто математических иллюстраций колебательных процессов, так и объясняющих поведение реальных систем. Поэтому разумно использовать готовые модели, модифицируя их введением потоков иницирующих процесс активных частиц, задаваемых параметрами плазмы. Ниже мы рассмотрим возможность описания плазмоиницируемых колебательных реакций с использованием хорошо известной модели «брюсселятор».

Как отмечает И. Пригожин, колебания не могут возникнуть в случае двухстадийной реакции с двумя промежуточными продуктами, если реакции моно- или бимолекулярные. Однако если ввести тримолекулярную стадию, в которой одновременно осуществляется рецикл одного из компонентов, колебания становятся возможными. Такая схема, предложенная Пригожиным и Лефевром, получила название «брюсселятор». В ее основе лежит следующая система реакций



Полная модель учитывает обратимость реакций и диффузию, но для упрощенной схемы можно пренебречь диффузией и обратимостью (этот вариант рассматривает сам автор), и тогда имеем следующую систему уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = K_1 A - (K_2 B + K_4) X + K_3 X^2 Y, \frac{dY}{dt} = K_2 B X - K_3 X^2 Y \quad (7.1)$$

В модели используются четыре независимых параметра: $K_1 A, K_2 B, K_3, K_4$. Колебания наблюдаются при следующих значениях параметров: $K_1 = 1, K_2 = 2, K_3 = 1000, K_4 = 100, A = 200, B = 100$. (разумеется, при небольших отклонениях от этих значений, а также при пропорциональном изменении всех параметров получим также колебательное решение, т.е. данный набор далеко не единственен). Графически решение вышеупомянутой системы дифференциальных уравнений с данными коэффициентами и начальными нулевыми концентрациями показано на рис.7.2.

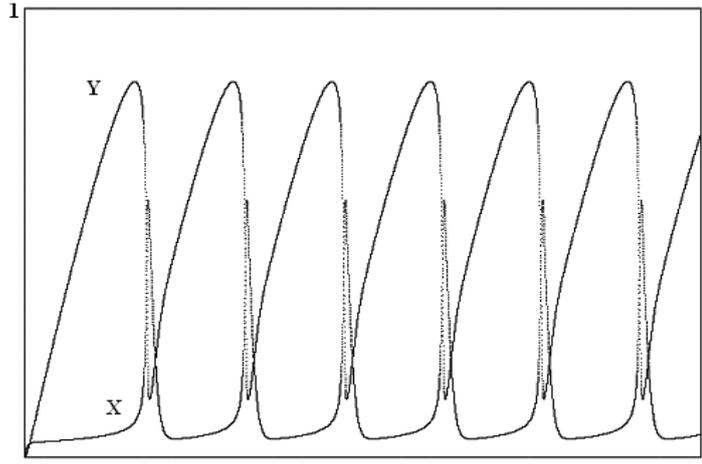
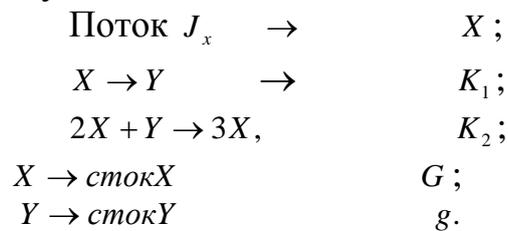


Рис. 7.2. “Брюсселятор” по Пригожину, $K_1A = 10, K_2B = 200, K_3 = 3000, K_4 = 100$, начальные концентрации - нулевые, масштаб по оси концентраций - 1 ед.

Модифицированный брюсселятор

При введении потоков оказывается возможным убрать часть реакций из схемы брюсселятора, поскольку потоки, входящие и исходящие, вполне заменяют их. Пусть имеется поток некоторых частиц X в зону реакции (вместо $A \rightarrow X$). Пусть частицы X могут превращаться в частицы Y ($B + X \rightarrow Y + D$ заменяется на $X \rightarrow Y$). Трехчастичная реакция остается - это основа брюсселятора. Далее, существует эффективный канал деструкции частиц X и вывода их из зоны реакции (фактически, $X \rightarrow \text{продукты}$). И, кроме того, имеется поток, уносящий как частицы X , так и частицы Y . Схема принимает следующий вид:



Кинетические уравнения для этой системы имеют вид

$$\begin{aligned}
 \frac{dX}{dt} &= J_x - K_1X + K_2X^2Y - GX \\
 \frac{dY}{dt} &= K_1X - K_2X^2Y - gY
 \end{aligned}
 \tag{7.2}$$

Независимых параметров 5: K_1, K_2, J_x, G, g .

Приведем эту систему уравнений к безразмерному виду. При этом в качестве единицы времени возьмем g^{-1} , в качестве единицы концентрации Jg^{-1} . В результате получаем следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= 1 - Ax + Bx^2y; \\ \frac{dy}{d\tau} &= Cx - Bx^2y - y. \end{aligned} \quad (7.3)$$

где $C = K_1/g$; $B = K_2J^2g^{-3}$, $A = (K_1/g) + (G/g) + 1$.

Численное решение системы уравнений (7.3) показало наличие следующих областей динамического поведения системы.

1. Область монотонной динамики. Концентрации обоих веществ монотонно приближаются к стационарным значениям.
2. Переходная область. Процесс напоминает аперриодические колебания при очень большом затухании. После одного колебания устанавливается стационарное состояние (рис.7.3).
3. Область возникновения затухающих колебаний (рис.7.3).
4. Область квазипериодических колебаний (рис. 7.4 - 7.5).

Примерные значения констант, при которых наблюдался колебательный режим, приведены в табл.7.6.

Таблица 7.6. Константы, отвечающие колебательному режиму.

A	B	C	Примечания
25	350	18.5-21	Близкое к минимальному значение B, при котором наблюдается колебательный режим
40-60	1500	30-55	
250	200 000	210	Колебания с малой амплитудой и высокой частотой

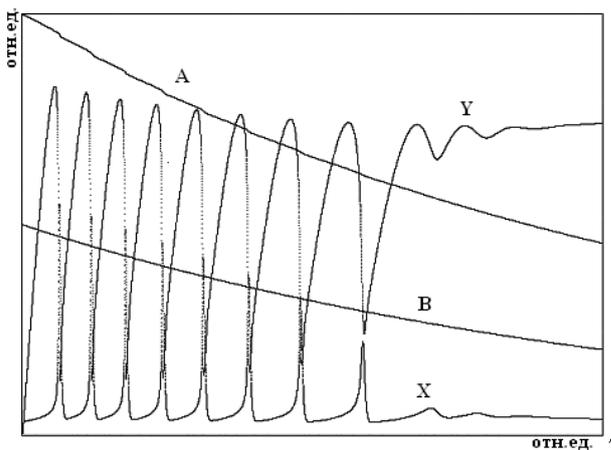


Рис. 7.3. «Модифицированный брюсселятор». Область возникновения затухающих колебаний.

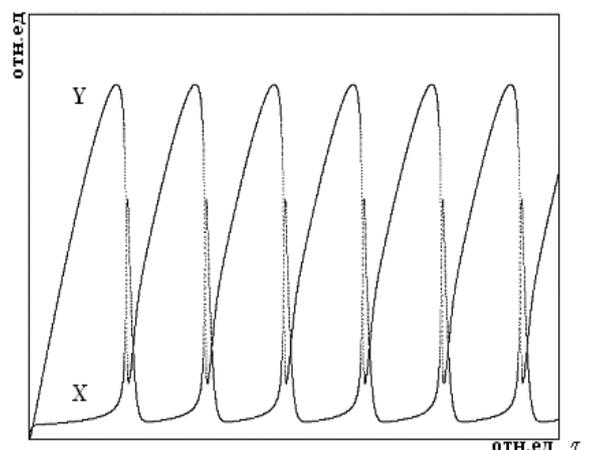


Рис. 7.4. «Модифицированный брюсселятор». Область квазистационарных колебаний.

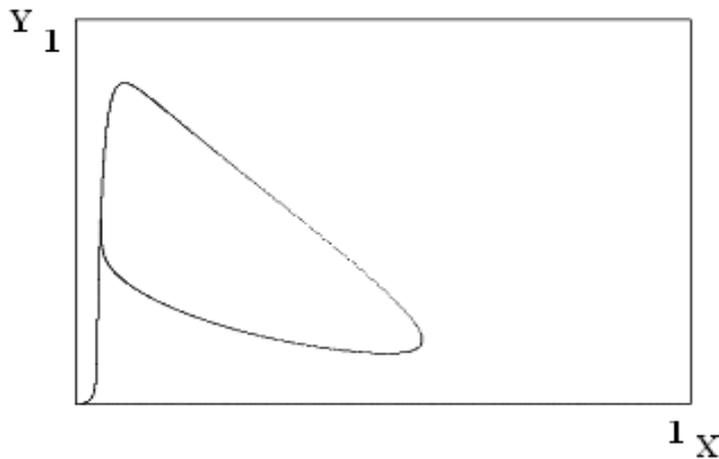


Рис. 7.5. «Модифицированный брюсселятор». Предельный цикл в области квазистационарных колебаний.

7.4.2. Подсистема гетерогенных химических реакций. Влияние газообразных продуктов плазменного травления на динамику модифицирования поверхностных свойств полимеров. Плазмохимический «гетерогенный» осциллятор

Пусть g_0 - скорость генерации активных частиц в исходной плазме. Эти (единственные в исходной плазме) активные частицы, взаимодействуя с полимером, модифицируют его поверхность. Модифицирование связано с образованием новых функциональных групп, так что модифицируемое свойство является растущей функцией степени заполнения поверхности этими группами β . Скорость модифицирования отождествим с величиной $d\beta/dt$. Разумно допустить, что скорость выделения газообразных продуктов, также как и начальная скорость модифицирования пропорциональны потоку активных частиц на поверхность. Продукты плазмолиза могут оказывать как ингибирующее, так и катализирующее влияние на процесс. Ингибирующее действие можно рассматривать, например, как разрушение возникающих при модифицировании функциональных групп. Если допустить, что скорость модифицирования пропорциональна доле свободной поверхности обрабатываемого материала, а скорость разрушения функциональных групп пропорциональна доле занятой этими группами поверхности, то суммарная скорость модифицирования выразится уравнением

$$\frac{1}{g_0} \frac{d\theta}{dt} = \mu(1 - \theta) - k\gamma\theta(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (7.4).$$

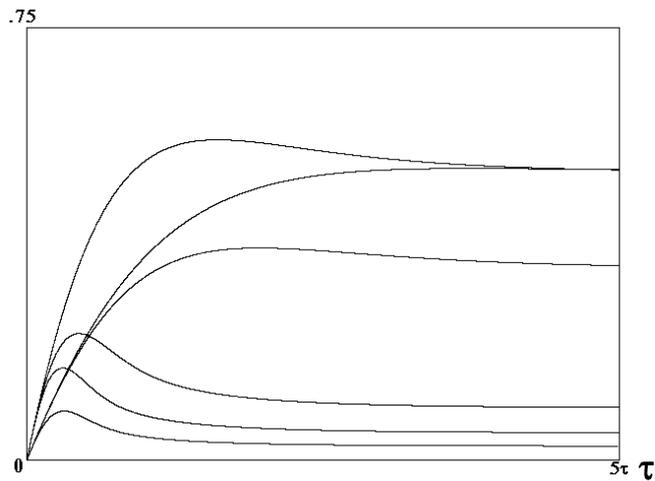


Рис. 7.6. Моделирование зависимости степени модифицирования от времени обработки.

В этом выражении k - эффективная константа скорости взаимодействия активных частиц с материалом поверхности; τ - время жизни газообразных продуктов этого взаимодействия; μ, γ - эффективные константы скорости процессов модифицирования и ингибирования. Таким образом, в (7.4) второй член описывает модифицирование, а первый - ингибирование.

Это выражение было использовано для численного расчета динамики изменения параметра θ при разных значениях кинетических характеристик всех стадий процесса. При больших значениях концентраций продуктов первой стадии плазмолиза (т.е. при больших g_0, τ) и больших константах скорости ингибирования параметр модифицирования θ проходит в процессе обработки через максимум в полном соответствии с экспериментальными данными (рис.7.6).

Модифицирование поверхностей полимеров при наличии взаимного влияния каналов процесса

Рассмотрим модель, предполагающую обоюдное влияние двух каналов. Пусть свойство поверхности характеризуется величиной θ (например, степенью модифицирования, аналогичной степени заполнения в адсорбционном процессе). Скорость изменения этой величины пропорциональна плотности потока частиц вида 2 .

$$\frac{d\theta}{dt} = K_{eff} J_2, \quad (7.5)$$

В свою очередь коэффициент скорости определяется интегральным эффектом действия частиц вида 1 с коэффициентом пропорциональности, являющимся функцией степени модифицирования θ . $\alpha(\theta)$ - функция обратной связи.

$$K_{eff} = \int \alpha(\theta) J_1 dt. \quad (7.6)$$

Запишем систему уравнений в следующем виде

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} - J_2 K_{eff} &= 0, \\ \frac{dK_{eff}}{dt} - J_1 \alpha(\theta) &= 0. \end{aligned} \quad (7.7)$$

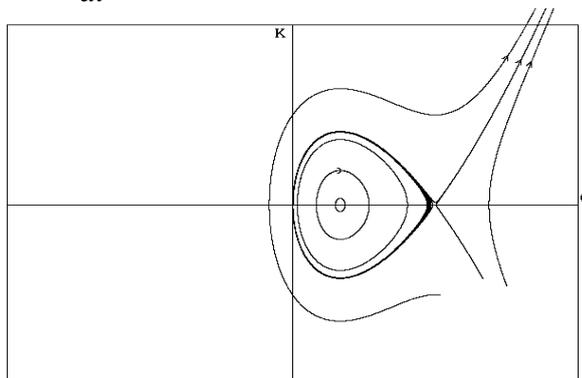


Рис. 7.7. Фазовый портрет в координатах Θ - K .

Численное решение системы (7.7) показало, что при параболической аппроксимации функции обратной связи $\alpha = \theta^2 - \beta\theta + \alpha_0$ обе переменные (θ, K_{eff}) испытывают колебательные изменения при малых значениях α_0 и больших β , однако, увеличение α_0 и снижение β приводят к неограниченному возрастанию этих параметров. Таким образом, при определенных характеристиках функции обратной связи могут наблюдаться и колебательный режим, и возникновение неустойчивости однородной системы (рис.7.7). Колебательный режим действительно наблюдался экспериментально при контроле краевого угла смачивания поверхности тефлона, обрабатываемой в азотной плазме. Неустойчивость однородного режима должна привести к образованию пространственных структур, проявляющихся, например, в образовании квазипериодических ямок травления.

7.4.3. Плазмохимический осциллятор (динамика изменений объемных свойств плазмы при наличии обратной связи)

Квазистационарное состояние плазмы устанавливается примерно в течение одной миллисекунды после подачи напряжения. Это плазма исходного плазмообразующего газа, ибо за время установления физического состояния плазмы более медленные химические изменения еще не успеют развиться. Изменение свойств плазмы, вызываемые накоплением продуктов взаимодействия, можно описать следующим образом.

Допустим, что плазмохимический процесс инициируется единственным видом активных частиц. Пусть изменение состава газовой фазы в ходе плазмохимической реакции меняет скорость генерации активных частиц, но не меняет их природы, g_0 - скорость генерации активных частиц в плазме исходного газа, k - константа скорости их

взаимодействия с обрабатываемым материалом. При этом начальный поток газообразных продуктов будет равен kg_0 . Учитывая время жизни продуктов τ (например, время контакта газа с плазмой), найдем концентрацию газообразных продуктов, накопившихся за время t .

$$N_{pr} = \gamma g_0 \tau [1 - \exp(-t/\tau)].$$

Вводя зависимость скорости генерации активных частиц от концентрации продуктов в виде функции обратной связи, найдем новое значение g . Таким образом, эволюцию системы можно исследовать, производя процедуру итерационных расчетов с выбранной функцией обратной связи. Исследования показали, что качественные результаты моделирования не зависят от конкретного вида этой функции. Достаточно, чтобы она имела хотя бы один экстремум. Моделирование показало следующее. При малых скоростях плазмохимических реакций свойства плазмы монотонно изменяются, выходя на стационарное значение. Рост скорости взаимодействия приводит к прохождению кривой изменения параметра плазмы через максимум. При дальнейшем возрастании потока продуктов реакции кривая эволюции системы начинает раздваиваться, возникают бифуркации. Многократное повторение бифуркаций имеет своим следствием хаотическое поведение системы (рис.7.8).

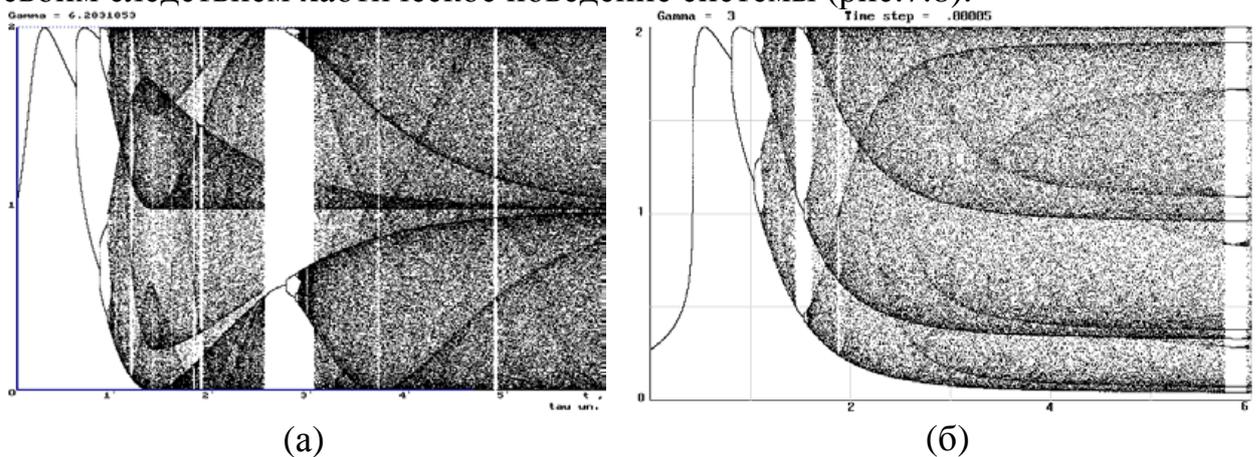
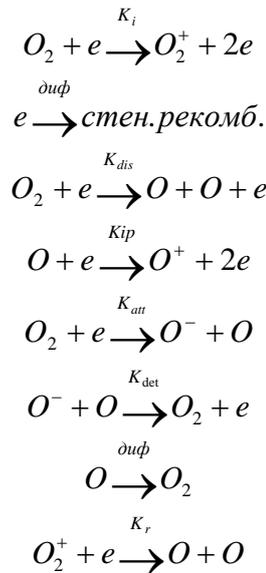


Рис.7.8. а) Функция связи $g_i = 1 + \sin(c_i/2)$ при значении $\gamma \approx 2\pi$;

б) функция $f(c) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(c-\mu)^2}{2\sigma^2}}$, $\mu/\sigma = 2, \gamma = 3$.

7.4.4. Влияние химических превращений на баланс зарядов. Бистабильность

Ниже мы покажем, что влияние газообразных продуктов химических превращений на баланс зарядов в плазме, связанное с эффективным образованием отрицательных ионов, может привести к возникновению бистабильности плазмы. Действительно, рассмотрим схему образования и гибели заряженных частиц в плазме, учитывающую участие продуктов химических превращений в ионизации и образовании отрицательных ионов.



В этой схеме к нелинейности системы приводят следующие эффекты.

1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии заряженных частиц от относительной концентрации отрицательных ионов. С ростом относительной концентрации отрицательных ионов уменьшается поле объемного заряда, и эффективный коэффициент диффузии электронов изменяется от коэффициента амбиполярной диффузии до коэффициента свободной диффузии.

2. Ионизация продуктов химических превращений (ступенчатая ионизация), приводящая к появлению квадратичного члена в генерации электронов.

3. Накопление продуктов химической реакции (диссоциации), контролирующей относительную концентрацию отрицательных ионов и ступенчатую ионизацию.

4. Объемная электрон – ионная рекомбинация, приводящая к квадратичной зависимости скорости гибели электронов от их концентрации.

В кинетическую схему входят усредненные по сечению реактора концентрации реагентов. При этом диффузионную гибель атомов O и электронов мы учтем, вводя их эффективные времена жизни. Для электронов эффективное время диффузионного распада зависит от концентрации отрицательных ионов $\beta = n_- / n_e$. Эту зависимость аппроксимируем степенной функцией $\tau_e = \tau_{e0} \beta^\zeta$.

Зависимости констант скоростей процессов, протекающих под действием электронных ударов, от напряженности поля в плазме аппроксимируем экспоненциальными функциями вида

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{B}{E}\right),$$

где B – величина, зависящая от пороговой энергии процесса.

При этих допущениях, записанная в безразмерном виде система уравнений баланса электронов, атомов O (продуктов химических превращений) и отрицательных ионов приобретает вид.

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \kappa_i \alpha \exp\left(-\frac{B_i}{E}\right) + \kappa_i^1 \alpha \delta \exp\left(-\frac{B_i^1}{E}\right) - \alpha \beta^\zeta - \kappa_r \alpha^2 \quad (7.8)$$

$$\frac{d\delta}{d\theta} = \kappa_{dis} \alpha \exp\left(-\frac{B_{dis}}{E}\right) - \delta \chi \quad (7.9)$$

$$\frac{d\beta}{d\theta} = \kappa_{att} \exp\left(-\frac{B_a}{E}\right) - \kappa_{det} \beta \delta. \quad (7.10)$$

Здесь α, β - степени ионизации и химического превращения, $\chi = \tau_{e0} / \tau_a$ - отношение времен жизни электронов и атомов (продуктов химических превращений), а безразмерные константы скоростей имеют вид $\kappa = k_0 \tau_{e0} N$, N - концентрация исходных молекул (степень превращения предполагается малой).

Стандартный анализ системы уравнений (7.8)-(7.10) даёт возможность определить условия устойчивости плазмы вблизи стационарных состояний. Однако для того, чтобы ответить на вопрос о возможном числе стационарных состояний, проанализируем эти уравнения качественно. Рассматривая изменение свойств плазмы с ростом степени ионизации, можно выделить два случая, отвечающие очень малой и высокой степени ионизации. В первом случае мала степень диссоциации молекул кислорода, а, следовательно, невелика скорость ассоциативного отрыва электронов от отрицательных ионов. В пределе очень малой плотности плазмы концентрация отрицательных ионов может контролироваться их разрушением под действием электронных ударов. Оценки показывают, что при этих условиях $\beta \gg 10^2$ и диффузия электронов близка к свободной. При этом ионизация практически только одноступенчатая и режим плазмы близок к модели Шоттки, но со свободной диффузией электронов. Напряженность поля в плазме максимальна и при очень малых токах (еще) от тока почти не зависит. Вольтамперная характеристика разряда горизонтальная. Устойчивость системы возможна только при наличии балластного сопротивления.

В области относительно больших степеней ионизации из-за большой степени диссоциации молекул кислорода разрушение отрицательных ионов в процессе ассоциативного отрыва электронов эффективно, величина $\beta \ll 1$ и диффузия электронов близка к амбиполярной. При этих же условиях основной вклад в генерацию зарядов дает ионизация продуктов (ступенчатая ионизация). Напряженность поля в плазме мала и может медленно падать с ростом степени ионизации. В простейшем случае область промежуточных степеней ионизации вместе с двумя «предельными» областями может образовать в координатах $E^{-1} - \alpha$ плавную S -образную кривую. При горении разряда с фиксированными

параметрами внешней цепи (постоянная эдс источника и постоянное балластное сопротивление) стационарные состояния системы могут отвечать только точкам пересечений указанной S-образной кривой с кривой, описывающей правило Кирхгофа. При фиксированных параметрах внешней цепи закон Ома для полной цепи можно записать в безразмерном виде следующим образом

$$1 + \lambda\alpha = E^{-1} \quad (7.11)$$

Очевидно, что возможно до трех точек пересечения двух рассматриваемых кривых в зависимости от свойств плазмы и параметров внешней цепи. При этом устойчивой будет средняя точка, т.е. состояние, отвечающее промежуточным значениям степени ионизации.

Выше мы предполагали простой монотонный ход кривой в области значений степени ионизации с единственным стационарным состоянием. Справедливость такого предположения, однако, не очевидна. Чтобы проверить возможность существования нескольких состояний в этой области, решим систему уравнений (7.8)-(7.10) для стационарных условий, не учитывая зависимость констант скоростей от напряженности поля в плазме. Простой подстановкой для степени ионизации получим следующее уравнение

$$\frac{k_i^1 k_{dis}}{\chi} \alpha + \left(\frac{k_a \chi}{k_{dis} k_{det}} \right)^\zeta \alpha^{-\zeta} - k_i = 0 \quad (7.12)$$

Показатель степени ζ мы ввели для аппроксимации зависимости эффективного коэффициента диффузии электронов от относительной концентрации отрицательных ионов. Известно, что эта зависимость приближенно выражается соотношением

$$D_e^{ef} \cong D_a \frac{1 + 2\beta}{1 + \frac{b_+}{b_e} (1 + 2\beta)} \quad (7.13)$$

В области не очень больших β рост эффективного коэффициента диффузии быстрее линейного. Полагая для этой области $\zeta = 2$, из выражения (7.12) получим кубическое уравнение

$$\alpha^3 - \frac{k_i \chi}{k_i^1 k_{dis}} \alpha^2 + \left(\frac{k_a \chi}{k_{dis} k_{det}} \right)^2 = 0 \quad (7.14).$$

Как видно из графика рис. 7.9, в области положительных значений α (единственно имеющих физический смысл) уравнение (8.14) может иметь два действительных корня. Подчеркнем, что этот вывод не говорит прямо о числе стационарных состояний системы, поскольку мы не учитывали зависимость констант скоростей от напряженности поля в плазме. Очевидно, что число стационарных состояний в промежуточной области степеней ионизации должно быть нечетным.

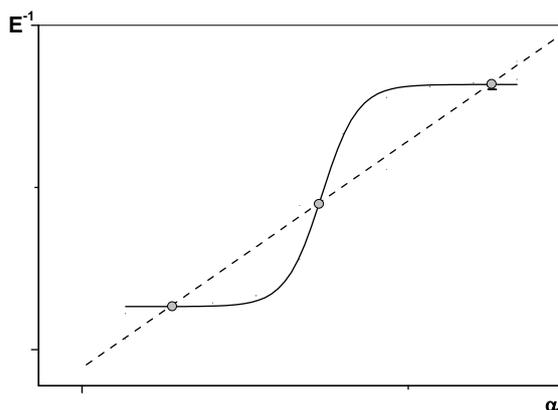


Рис.7.9. Область промежуточных степеней ионизации вместе с двумя «предельными» областями, образующая S-образную кривую.

7.4.5. Взаимосвязь подсистемы гетерогенных химических реакций с тепловым резервуаром. «Локальный» взрыв

Как было показано выше, рост температуры материала приводит к возрастанию суммарной скорости плазмолиза, что во многих случаях удается удовлетворительно описать аррениусовской зависимостью с некоторой эффективной энергией активации. По-видимому, такая система может оказаться неустойчивой относительно (положительных) флуктуаций поверхностной плотности тепловыделения с развитием неустойчивости типа теплового взрыва. Если окислительный процесс остается плазмоиницированным и не переходит в термический, предельно достижимая температура материала будет определяться скоростью генерации активных частиц в плазме. При этом возможны два сценария развития процесса – однородный и локализованный. Во втором случае локальная (положительная) флуктуация вероятности гетерогенного взаимодействия активных частиц, вызванная изменением температуры или свойств материала, приведет к локальному ускорению их стока на поверхность и результирующему перераспределению теплового потока из плазмы на поверхность. Следствием этого может быть неоднородная обработка поверхности или даже локальное ее «выгорание».

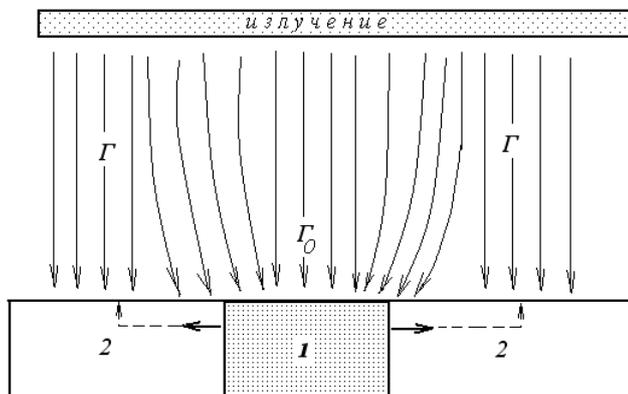


Рис. 7.10. Схема одномерной ступенчатой модели.

Возможности развития локального теплового взрыва в этой системе проанализируем на основе ступенчатой одномерной модели (рис.7.10). Температура в пределах «горячей» и «холодной» зон предполагается постоянной, а тепловые потоки между зонами и от поверхности к газу будем считать пропорциональными разностям соответствующих температур. Температурная зависимость мощности поверхностных тепловых источников предполагается аррениусовской. Так как в анализируемой системе происходит перераспределение плотности потока активных частиц, с изменением температуры, вообще говоря, меняется не только показатель экспоненты, но и предэкспоненциальный множитель. В то же время в рамках рассматриваемой упрощенной модели, не учитывающей продольную диффузию активных частиц в зоне плазмы, учесть оба эти фактора вряд ли возможно. Поэтому перераспределение теплового потока из плазмы на поверхность мы учтём, аппроксимируя зависимость отношения плотности потоков на две области от отношения их температур следующей функцией

$$\Phi(\lambda) = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = (1 - \Phi_\infty)e^{\frac{1-\lambda}{\Delta\lambda}} + \Phi_\infty, \quad (7.15)$$

где Γ_1, Γ_2 - плотности потоков энергии на «горячую» и «холодную» поверхности соответственно, $\lambda = T_1/T_2$, $\Delta\lambda$ и Φ_∞ - независимые параметры, связанные, прежде всего с энергией активации гетерогенной гибели активных частиц.

В рамках рассмотренных приближений безразмерные уравнения теплового баланса для двух зон, указанных на рис.7.10, примут вид

$$\frac{d\theta_1}{d\tau} = \gamma_1 - \frac{\beta}{\delta}(\theta_1 - \theta_2) - (\theta_1 - \theta_g), \quad (7.16)$$

$$\frac{d\theta_2}{d\tau} = \gamma_2 - \frac{\beta}{1-\delta}(\theta_1 - \theta_2) - (\theta_2 - \theta_g), \quad (7.17)$$

$$\Phi(\lambda) = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = (1 - \Phi_\infty)e^{\frac{1-\lambda}{\Delta\lambda}} + \Phi_\infty, \quad (7.18),$$

$$\gamma_1\delta + \gamma_2(1-\delta) = g. \quad (7.19)$$

$\tau = t\eta/C$ - время в долях времени тепловой релаксации материала, $\theta = kT/E_A$ - температура, выраженная в долях от энергии активации гетерогенного процесса, $\gamma = \frac{\Gamma}{\eta E_A/k}$ - относительная плотность мощности теплового потока

на поверхность, $\beta = \frac{\zeta}{\eta l} = 1/B_i$, B_i - критерий, характеризующий

неравномерность температурного поля, $\delta = \frac{l_1}{l}$ - доля «горячей» поверхности

материала, $g = \frac{k}{\eta E_A}$ - плотность мощности поверхностного источника

тепла при равномерном распределении полного потока по поверхности.

Уравнение (7.19) учитывает условие сохранения полного потока тепла на поверхность.

Таблица 7.7. Оценочный (разумный) диапазон изменений независимых параметров

<i>Величина</i>	<i>Диапазон изменений</i>	<i>Величина</i>	<i>Диапазон изменений</i>
θ_g	0.03	$\Delta\lambda$	$10^{-2} \div 10^{-1}$
G	0.1	Φ_∞	10, 10^2 , 10^3
L	1	β	10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1, 10
ε	0.01 ÷ 0.1		

Стандартный анализ условий устойчивости рассмотренной системы в линейном приближении показал, что в этой модели невозможны колебательные процессы или устремление температуры “горячей зоны” в бесконечность, причем, надо отметить, что этот вывод не зависит от вида использованной функции обратной связи. Границы устойчивости системы были получены в виде зависимостей между парами параметров процесса (шесть зависимостей). Пример полученной зависимости показан на рис.7.11 (область над кривыми устойчива). Как и ожидалось из определения параметров β , Φ_∞ и $\Delta\lambda$, увеличение Φ_∞ и уменьшение β и $\Delta\lambda$ способствует развитию скачка температуры. Значение δ двояко влияет на поведение системы: его увеличение с одной стороны ведет к увеличению отношения потоков активных частиц к “горячей” и “холодной” зонам, что способствует развитию неустойчивости, а с другой стороны ведет к увеличению теплообмена первой зоны с газом, что препятствует этому процессу. Анализ показал, что имеются значения β , Φ_∞ и $\Delta\lambda$, при которых неустойчивость вообще не развивается. Это условие имеет вид

$$\frac{g(\Phi_\infty - 1)}{\theta\Delta\lambda} - 4\beta - 1 < 0. \quad (7.20)$$

Система уравнений (7.16)-(7.19) была решена численно. Расчет показал картину изменения температуры поверхности при возникновении неустойчивости в любой момент после зажигания разряда. Было исследовано влияние положительной флуктуации температуры в момент зажигания разряда (температура поверхности образца $\theta = \theta_g$) и после установления параметров стационарного состояния. Величина флуктуации s варьировалась в пределах $10^{-4}\% \div 16\%$ от температуры окружающей среды (θ_g).

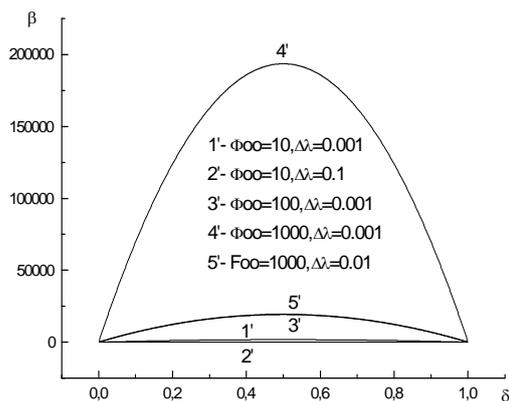


Рис. 7.11. Границы устойчивости системы при разных параметрах процесса.

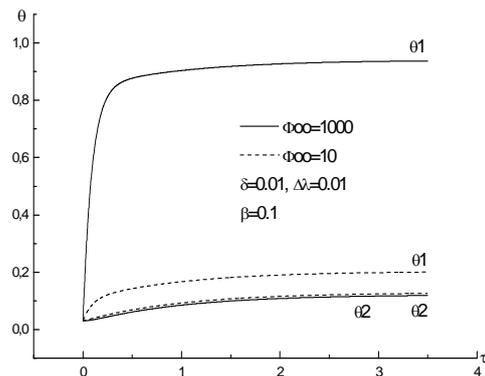


Рис. 7.12. Изменение температуры образца полимера со временем горения разряда.

На рис.7.12 приведен пример результатов этих расчетов. В случае развития флуктуации по прошествии некоторого времени, устанавливается стационарная разница между температурами обеих зон. Значения температур насыщения не зависят от величины флуктуации при ее варьировании в указанных пределах. Развитию неустойчивости способствует увеличение Φ_{∞} и уменьшение β и $\Delta\lambda$. При этом наблюдается увеличение максимальной скорости нагрева. Время достижения стационарного состояния при увеличении Φ_{∞} и уменьшении $\Delta\lambda$ уменьшается, а при уменьшении β - увеличивается.

Наиболее «значимым» расчетным значением представляется предельная температура активной зоны. Зависимость этой величины от различных параметров следующая:

- 1) При изменении длины активной зоны l_a имеется некоторое оптимальное значение, при котором разогрев активной области максимален. Этот максимум достигается, когда $l_a \rightarrow \beta$ (численно).
- 2) Весьма важен параметр, характеризующий общий поток активных частиц g . Если этот предельный поток недостаточен, возникающая флуктуация затухает.
- 3) Величина флуктуации температуры $\Delta\theta$ оказывает очень слабое влияние на предельную температуру активной зоны. При уменьшении этой величины возникает «инкубационный период», а кривая эволюции приобретает S-образный вид. Однако, время достижения предельных (стационарных) значений температуры и сама предельная температура остаются прежними.
- 4) Параметр β является, по сути, отношением коэффициентов теплопередачи между зонами и между поверхностью и газом. Чем более «теплопроводящий» материал травится, тем меньше температура в активной зоне. Если предположить, что размер

активной зоны может меняться, стремясь к оптимальному, то есть приводящему к максимальному разогреву активной зоны (описываемая модель этого не учитывает), то увеличение β также будет приводить к расширению этой зоны. Таким образом, чем больше теплопроводность материала подложки, тем более равномерно и однородно протекает реакция на его поверхности.

Результаты, полученные при моделировании, качественно согласуются с экспериментальными данными.

7.5. Экспериментальные наблюдения эффектов самоорганизации в химически реагирующей нелинейной плазме пониженного давления

Результаты визуальных наблюдений

Ниже будут описаны результаты наблюдений образования пространственных структур в тлеющем разряде постоянного тока с полимерными материалами, ограничивающими зону плазмы. Разряд зажигался в потоке воздуха в стеклянной разрядной трубке с внутренним диаметром 50мм и межэлектродным расстоянием около 700мм. Полюсы электроды из дюралюминия располагались в боковых отростках, что давало свободный доступ к внутренней поверхности трубки для размещения образцов. Ток разряда составлял до 80мА при питающем напряжении до 5000В. Результаты наблюдений приведены в табл.7.8.

Таблица 7.8.

Условия	Граничная поверхность	Структура положительного столба.
I=0-80 мА, P = 50-250Па	Стекло, стекло + полиэтиленовая плёнка (160x50 мм), полиимидная плёнка (150x50мм)	Диффузное свечение положительного столба. Тип 1.
I <1-2 мА, P= 300-400 Па	Стекло + бумага, ткани (50x50 мм)	Свечение только в катодной и анодной области, положительный столб не светится. Тип 2.
I = 4-10 мА, P= 100- 400 ПА	Стекло + бумага (60x50 мм), стекло + полиэтиленовая плёнка (300x50мм), стекло + плёнка малеиновой кислоты	Хаотические колебания положительного столба, которые могут затухать со временем или переходить в тип 4 . Тип 3.
I = 10-50 мА, P= 400 – 450 Па	Стекло + х/б-ткань (340x45мм), бумага (160x50мм), полиэтиленовая плёнка (300x150мм) или плёнка малеиновой кислоты,	Столб, расслоившийся на крупные зоны: 1)область яркого свечения от анода до образца,2) фиолетовый «язык» над частью поверхности

	нанесенная на стекло	образца, 3) темная область, 4) слабое свечение со стороны катода. Тип4. При уменьшении силы тока переходит в тип3.
I = 11-15 мА, P = 400 – 450 Па	Стекло + полиамид (ткань 340x45мм) или бумага (160x50мм)	Отдельные светящиеся солитонобразные области, перемещающиеся от катода к аноду со скоростью около 1 м/с. . Тип 5.
I = 10-15 мА, P = 440-460 Па	Стекло + х/б – ткань (340x45мм)	Неустойчивый колебательный режим, продолжительность существования которого зависит от интервала между последовательными зажиганиями разряда. Переходит в тип 4.
I= 10 – 50 мА, P = 350 – 450 Па	Стекло + бумага (160x50мм)	Диффузное свечение, переходящее в стратифицированный столб. Продолжительность существования зависит от предыстории.

Экспериментальные исследования динамики изменений параметров тлеющего разряда низкого давления с химически реагирующей граничной поверхностью

При горении тлеющего разряда пониженного давления в молекулярных газах наблюдаются условия, когда при постоянной эдс источника и фиксированных параметрах внешней цепи ток разряда и связанные с ним параметры разряда обнаруживают сложное динамическое поведение.

Характерные времена разнообразных плазменных процессов охватывают очень широкий диапазон от долей микросекунды до секунд и десятков секунд. Изменение химического состава плазмы может влиять на характерные времена всех физико-химических и физических процессов, протекающих в ней. Однако наиболее информативно исследование процессов с характерными временами, соответствующими временам гетерогенных плазмохимических превращений. Характерные времена этих превращений колеблются в пределах 0.1-10 сек. В описываемых экспериментах регистрировался ток разряда, а также боковое и осевое излучение плазмы. Как правило, регистрировалось изменение контролируемых параметров плазмы в течение первых секунд после зажигания разряда при различных граничных поверхностях и разной предыстории их обработки. В качестве граничных поверхностей использовались стекло, полиэтилен, тефлон, бумага, льняная ткань.

Обобщение экспериментальных данных и предварительный анализ эволюции химически реагирующей плазмы

Условия появления особенностей динамического поведения плазмы

Для изучения влияния внешних параметров газоразрядной системы варьировались давление и состав плазмообразующего газа, материал граничных поверхностей, материал и геометрия электродов, геометрия разрядного объема и ток разряда. Исследования проводились в цилиндрических стеклянных сосудах, диаметры которых и межэлектродные расстояния составляли (мм) - 27.5-700, 27.5-300, 33.5-650, 33.5-200, 25-800, 195-300. Сменные плоские или полые цилиндрические электроды были изготовлены из никеля, латуни и молибдена. В качестве плазмообразующих газов использовались воздух и пары воды при давлении от 50 до 700 Па. Ток разряда изменялся в пределах 0.5 - 10 мА.

Опыт показал, что в диапазоне исследованных условий наблюдаемые эффекты не определялись приэлектродными процессами, поскольку материал и форма электродов никак не влияли на результаты. В случае воздуха простые монотонные кривые установления тока и интенсивности излучения регистрировались при низких давлениях, малых междуэлектродных расстояниях и больших диаметрах разрядного сосуда. Так в разряднике диаметром 195мм во всем указанном диапазоне условий наблюдались только монотонные релаксационные кривые. В разрядных трубках диаметром 25 - 33мм особенности этих кривых проявлялись только при давлениях выше 200 - 250 Па. Общий характер зависимостей сохранялся при изменении, как газового наполнения, так и граничных условий. Измерения интенсивности бокового и осевого излучения разряда показали, что, как правило, их изменения не могут быть объяснены возникновением бегущих страт. При использовании паров воды в качестве плазмообразующего газа немонотонность динамического поведения плазмы наблюдалась в более широком диапазоне внешних условий.

Большая часть описываемых экспериментальных данных относится к переходному процессу. Некоторые из экспериментальных данных вообще не позволяют судить об асимптотическом поведении системы, хотя именно асимптотическое поведение нелинейных систем теоретически наиболее изучено. Поэтому мы будем рассматривать отдельно переходные процессы и асимптотику.

Переходный период

Некоторые из экспериментальных данных, характеризующих переходный период, приведены на рис. 7.13-7.17. Можно выделить три типа переходных периодов.

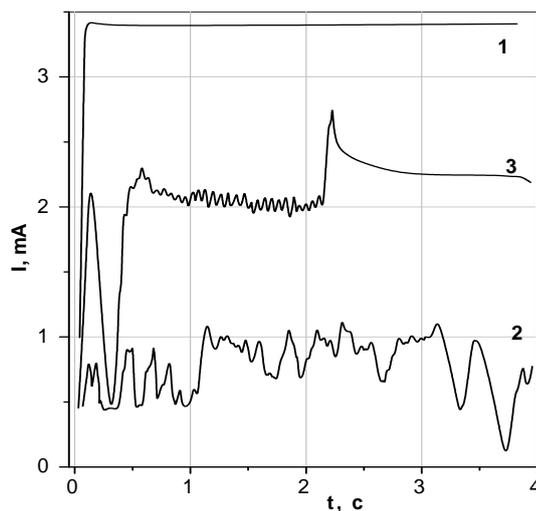


Рис.7.13 Зависимость силы тока разряда от времени для паров воды (1,2) и воздуха (3) при $P=40$ (1,2) и 450 (3) Па; граничная поверхность – стекло.

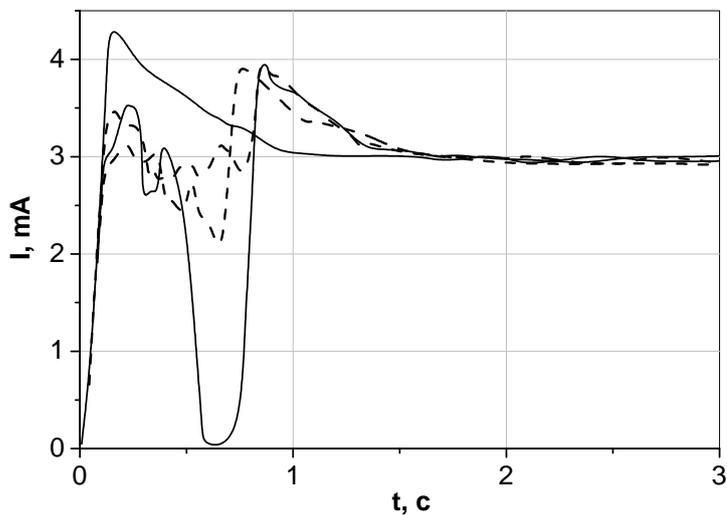


Рис.7.14. Зависимость силы тока тлеющего разряда в воздухе от времени при $P=450$ Па; граничная поверхность – тефлоновая пленка. Линии результаты параллельных опытов.

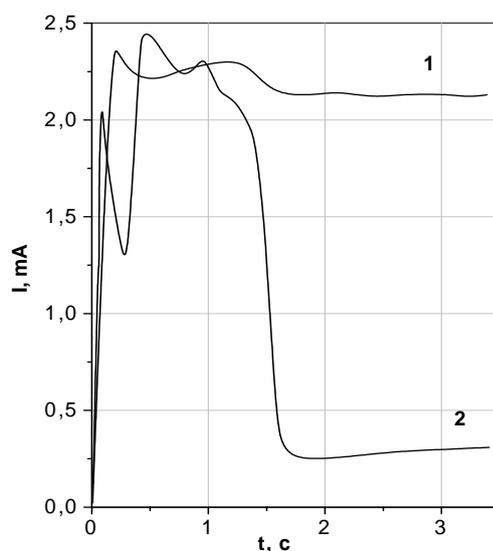


Рис.7.15. Зависимость силы тока тлеющего разряда (1) и относительной интенсивности интегрального излучения (2) в воздухе от времени при $P=250$ Па; граничная поверхность – бумага; $I_{cp}=3$ мА.

1. Стационарное состояние достигается за время, малое по сравнению с временем релаксации регистрирующего устройства (рис.7.13, кривая 1). Нелинейность, вызванная химическими превращениями не сказывается на виде переходных кривых.

2. Стационарное состояние достигается после нескольких более или менее сложных колебаний за времена несколько секунд, т.е. за время близкое к характерному времени плазменных гетерогенных процессов.

3. Асимптотическое нестационарное состояние достигается за время меньше времени релаксации регистрирующего устройства. Характерное время изменения сигнала также близко к временам гетерогенных процессов в плазме (0.1-1 сек).

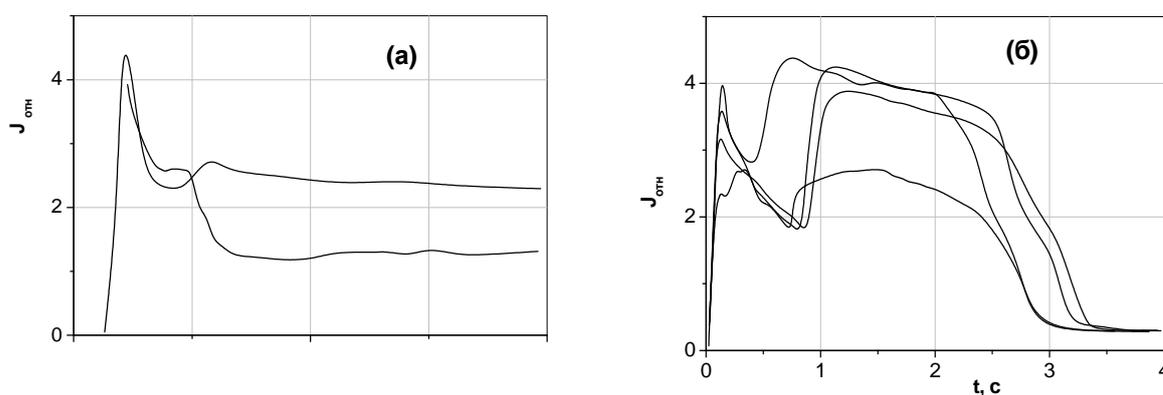


Рис.7.16. Зависимость относительной интенсивности интегрального излучения тлеющего разряда в воздухе от времени при $P=360$ (а) и 250 (б) Па; граничная поверхность – бумага; $I_{cp}=2$ мА. Линии результаты параллельных опытов

Анализ переходных кривых (их общее число несколько сотен), позволяет сделать следующие выводы.

1. Во многих, но не во всех экспериментах сигнал (ток разряда и интенсивность излучения) обнаруживает более или менее острый максимум непосредственно после зажигания разряда. Амплитуда сигнала в максимуме может превышать стационарное значение в 5-6 раз.

2. Перед достижением стационарного или асимптотического состояния сигнал может иметь несколько промежуточных “квазистационарных” состояний. Эти квазистационарные состояния имеют различные “времена жизни” (разные устойчивости).

3. Набор квазистационарных уровней параметра разряда зависит от граничных условий при фиксированных внешних параметрах плазмы (поток газа и его начальный состав, параметры внешней цепи) и образует дискретный ряд (рис.7.17).

4. Изменения разных параметров происходят не в фазе. Поэтому стационарное значение одного из параметров не доказывает наличие стационарного состояния плазмы.

5. Наблюдённые переходные кривые могут быть объяснены в рамках предположения, что между каждой парой квазистационарных состояний возможны переходы, характеризуемые определенными вероятностями. Нестабильность является характеристикой не только состояний, но и путей эволюции (перехода между состояниями). Система может изменить путь своей эволюции перед достижением конечного (стационарного или нестационарного) состояния.

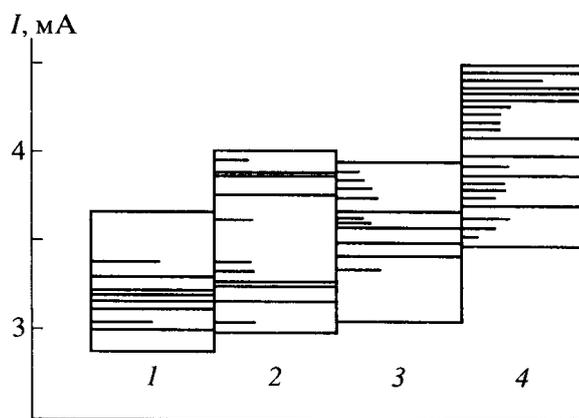


Рис.7.17. Квазистационарные значения силы тока тлеющего разряда в воздухе, полученные в переходном режиме при $P=360$ Па для граничных поверхностей: стекло (1), полиимид (2), бумага (3), лен (4). Эдс источника во всех опытах одинакова.

Типы асимптотического поведения химически активной плазмы

Некоторые экспериментально наблюдённые относительно простые типы динамического поведения параметров плазмы показаны на рис. 7.17. Это периодический процесс (кривая 2), процесс с удвоением периода

(кривая 1) и бипериодический процесс (кривая 3). Данные, представленные на рис.7.19, иллюстрируют чередование квазистационарного и хаотического режимов.

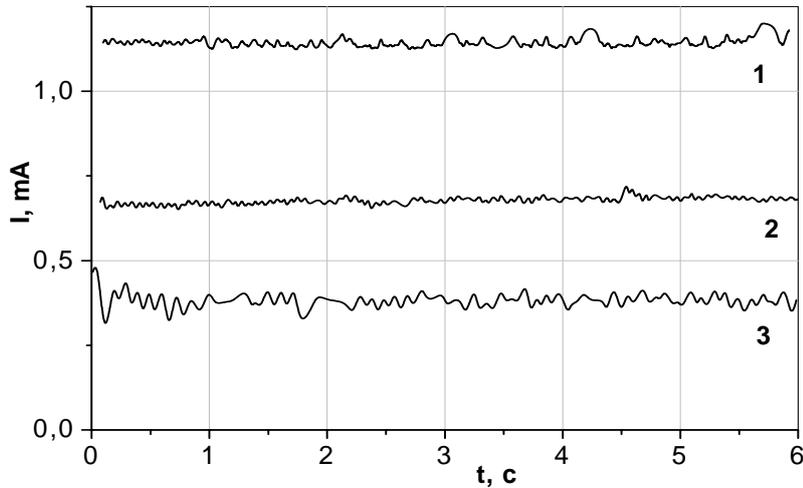


Рис.7.18. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=100$ (1,2) и 153 (3) Па; граничная поверхность – стекло

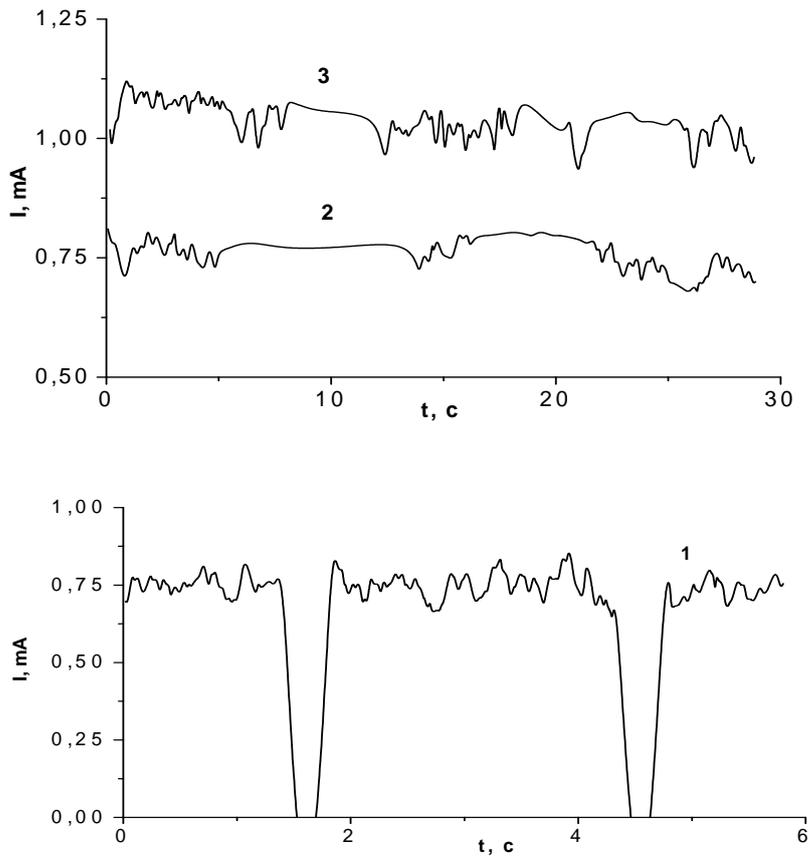


Рис.7.19. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=100$ Па; $I_{cp}=0.6$ (1), 0.9 (2), 1.1 (3) мА; граничная поверхность – стекло

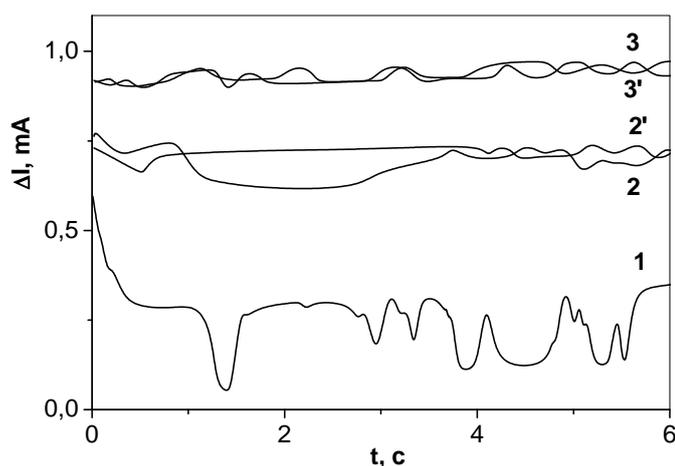
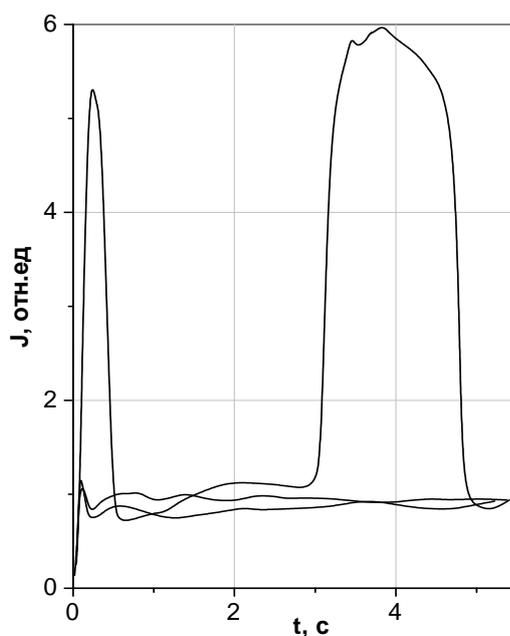


Рис. 7.20. Зависимость силы тока тлеющего разряда в воздухе (1,2) и в парах воды (3) от времени в переходном и асимптотических режимах при $P=450$ (1), 500 (2) и 200 (3) Па; ; $I_{cp}=3$ (1), 4 (2), 5 (3) мА; граничная поверхность – стекло. Линии 2, 2', 3, 3' – результаты соответствующих параллельных опытов



7.21. Зависимость относительной интенсивности интегрального излучения тлеющего разряда в воздухе в переходном и асимптотических режимах от времени при $P=670$ Па; ; $I_{cp}=3.5$ мА; граничная поверхность – бумага. Линии – результаты параллельных опытов

Исследования переходных процессов так же как и асимптотического поведения плазмы показывают существование бистабильности и тристабильности. Соответствующие данные для тлеющего разряда в парах воды в стеклянной трубке и в воздухе со стеклянными и полимерными стенками представлены на рис. 7.20 и 7.21. Необходимо подчеркнуть, что

термин “бистабильность” и “тристабильность” мы используем применительно к значению отдельного параметра.

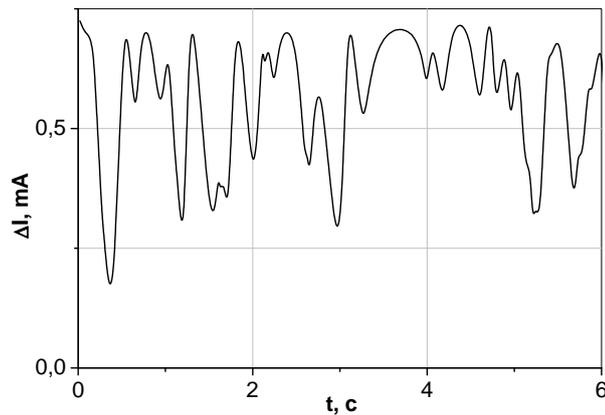


Рис.7.22. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=80$ Па; ; $I_{cp}=1.2$ mA; граничная поверхность – стекло

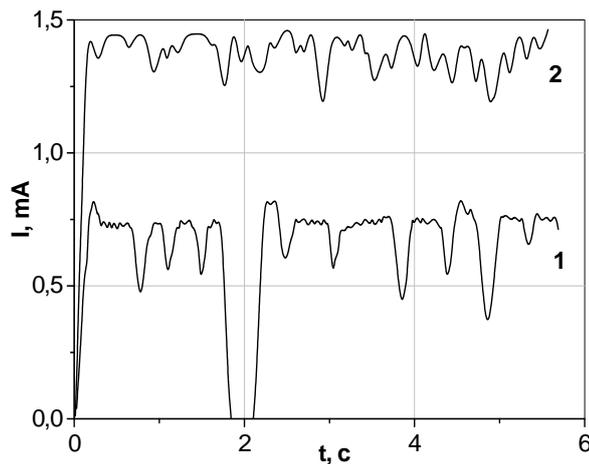


Рис.7.23. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=100$ Па; ; $I_{cp}=0.6$ (1), 1.2 (2) mA; граничная поверхность – стекло

Очень часто временная эволюция плазменной системы включает периоды погасания разряда. Как правило, такое поведение плазмы наблюдается при относительно малых токах разряда. Соответствующие кривые могут иметь достаточно разнообразную форму (рис.7.22-7.27). Наблюдаются отдельные импульсы тока или группы импульсов (рис.7.22,7.23), временное гашение стационарного или чаще нестационарного состояния с последующим повторным зажиганием (рис.7.24) или осцилляции, подобные обычным релаксационным колебаниям (рис. 7.25-7.26).

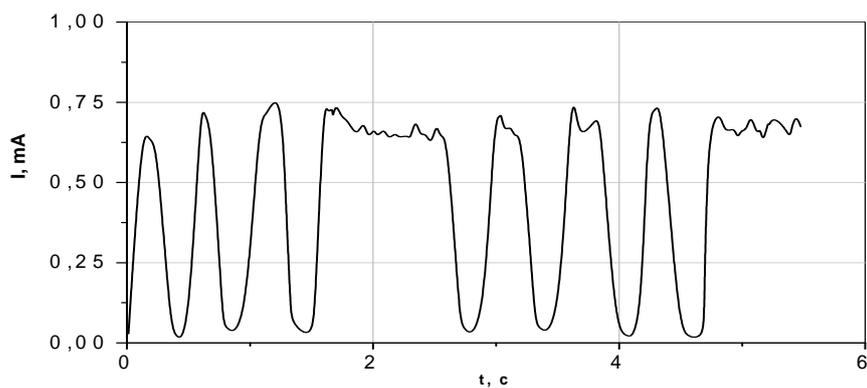


Рис.7.24. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=100$ Па; граничная поверхность – стекло; средняя температура газовой фазы – 270 К (разрядник помещен в холодильную камеру).

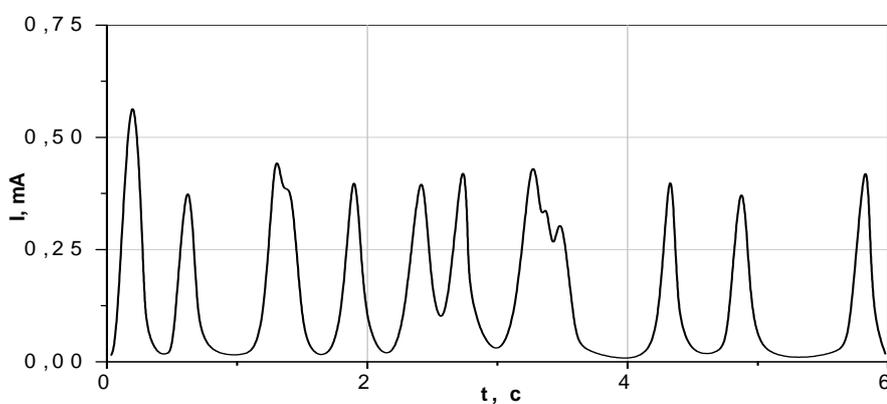
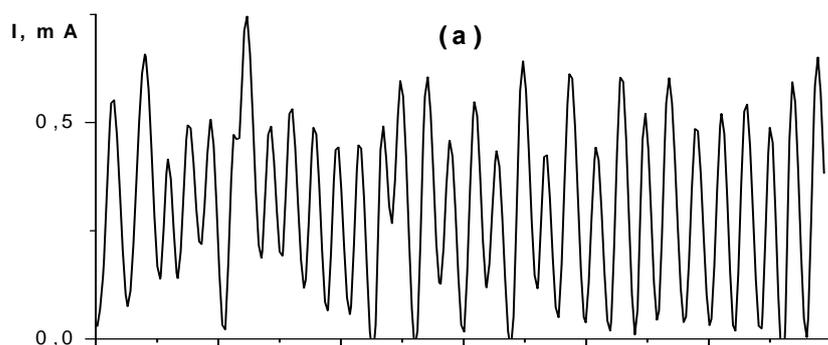


Рис.7.25. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=80$ Па; граничная поверхность – стекло.



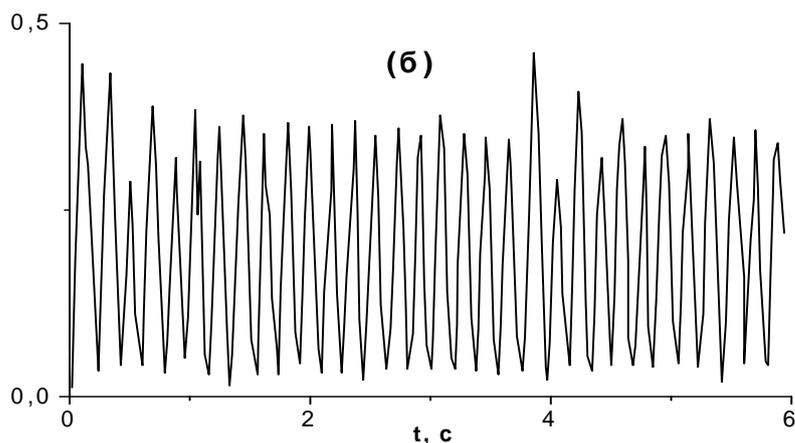


Рис.7.26. Зависимость силы тока тлеющего разряда в парах воды в асимптотическом режиме от времени при $P=200$ Па; $I_{cp}=0.6$ (а), 0.4 (б) mA; граничная поверхность – стекло.

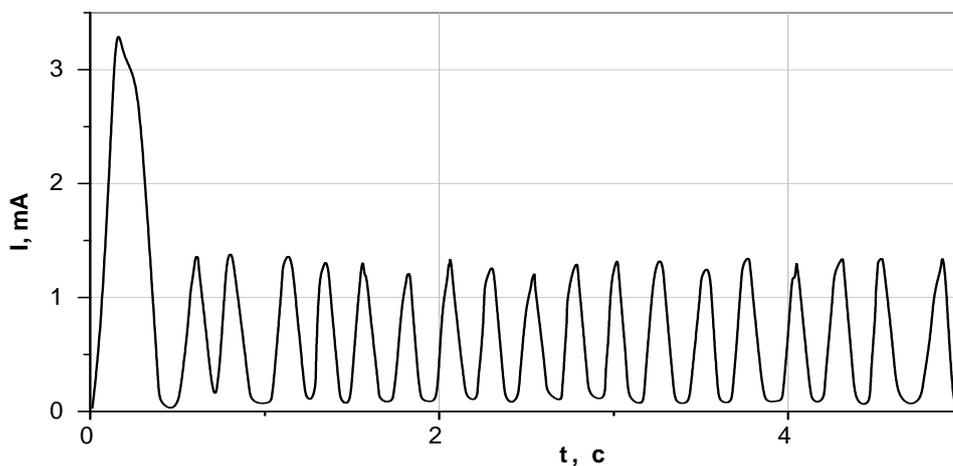


Рис.7.27. Зависимость силы тока тлеющего разряда в воздухе в переходном и асимптотическом режиме при $P=650$ Па; граничная поверхность – стекло

7.6. Проявление нелинейности в физических свойствах неравновесной плазмы и её химическая активность

Еще в 1927 г. Гюнтершультце, исследуя тлеющий разряд постоянного тока в кислороде, обнаружил, что положительный столб разряда (зона плазмы) может существовать в двух формах, резко различающихся по напряженности продольного поля, измеряемой статическим методом. Высокоградиентная форма была названа Н-формой (Hoch - высокий), низкоградиентная – Т-формой (Tief – низкий). Переходы между формами скачкообразны. Т-форма более устойчива при более высоких давлениях и малых токах. Зависимости напряженности поля от давления кислорода и

тока разряда в области перехода обнаруживают гистерезис (рис.7.28). Это говорит о наличии диапазона условий, в пределах которого могут существовать обе формы, причем в этом диапазоне их можно рассматривать как метастабильные, теряющие устойчивость при слабом внешнем воздействии.

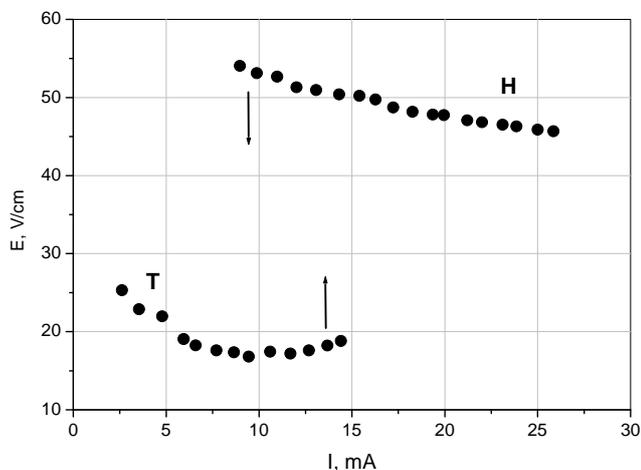


Рис. 7.28. Продольное поле в Т - и Н – формах разряда в кислороде. $P_{O_2} = 800 \text{ Па}$

При переходах между Т - и Н - формами изменяется не только постоянная составляющая продольной напряженности поля. Скачкообразное изменение испытывают практически все параметры плазмы. Резко уменьшается интегральная интенсивность излучения. Переход в Т- форму визуально может восприниматься как погасание разряда. В то же время уменьшение постоянной составляющей продольного поля отвечает падению полного сопротивления разрядной цепи. Ток разряда немного увеличивается. Так как уменьшение напряженности поля гораздо существеннее роста тока, переход в низкоградиентную форму приводит к падению рассеиваемой мощности и температуры газа (рис.7.29). Одновременно наблюдается скачкообразное уменьшение диффузионного потока ионов на стенку. При возникновении низкоградиентной формы в цепи разряда появляются колебания тока, максимум интенсивности которых приходится на частоту около 20 кГц. Таким образом, Т-форму можно рассматривать как периодическое состояние плазмы.

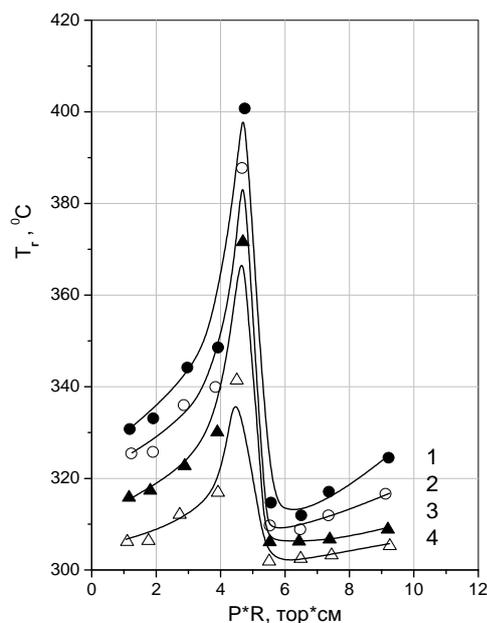


Рис. 7.29. Изменение температуры газа при переходе из Н – формы кислородного разряда в Т - форму

Химическая активность Т – и Н – форм кислородной плазмы

Эксперимент показал, что при переходах между Т – и Н – формами кислородного разряда скачком изменяется скорость генерации химически активных частиц, которыми в кислородной плазме являются, прежде всего, атомы кислорода (рис.7.30). Соответственно, меняется и скорость окислительных процессов, инициируемых атомарным кислородом (рис. 7.31).

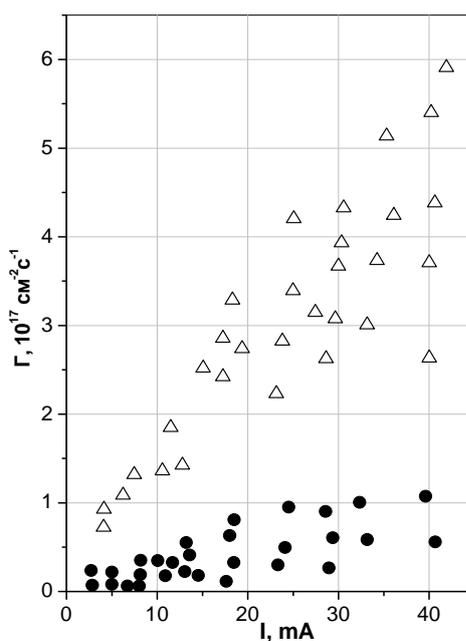


Рис. 7.30 Изменение потока атомов O с током разряда в Т (●) и Н (Δ) формах разряда в кислороде при давлениях 0.4 – 3.1 тор

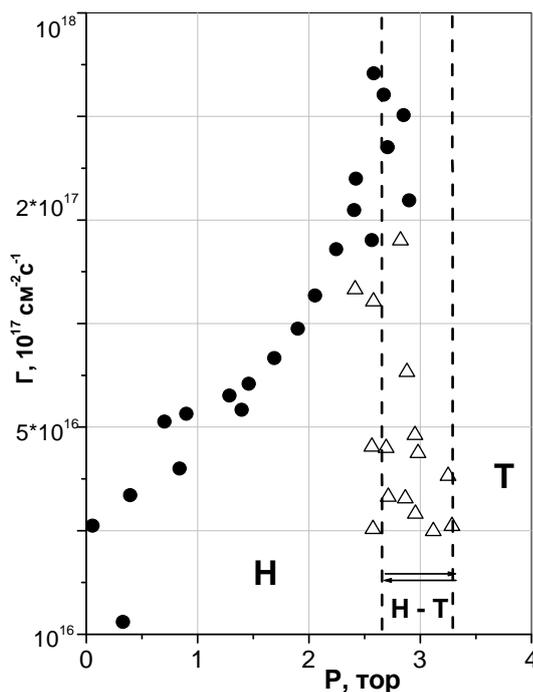


Рис. 7.31. Скорость окисления полиэтилена в Т- и Н - формах кислородного разряда, $R=1.25$ см, $I=10$ mA

Такое проявление нелинейных свойств неравновесной плазмы совершенно необходимо учитывать при конструировании промышленных плазмохимических реакторов, например, реакторов для плазмохимического модифицирования тканей и полимерных плёнок.

Проявление нелинейных свойств системы плазма-полимер в процессе модифицирования полимеров

В ходе обработки поверхностей полимерных материалов при некоторых условиях наблюдаются немонотонные изменения их свойств в пространстве и времени. Так, довольно часто наблюдаются немонотонные изменения краевого угла смачивания. Возникновение пространственной неоднородности часто проявляется в образовании сквозных отверстий при плазменном модифицировании полимерных пленок (рис.7.32). Это полностью согласуется нашими выводами, сделанными в предыдущем разделе на основе анализа формальных моделей нелинейной плазмы.

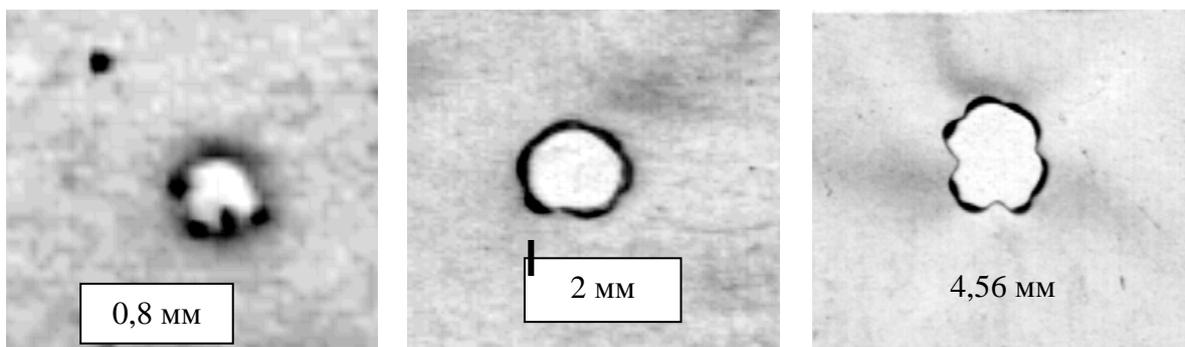


Рис.7.32. «Выгорание» отверстия при плазменном модифицировании полиэтиленовой плёнки.

Таким образом, возникновение различного вида неустойчивостей и колебательных режимов химически реагирующей плазмы представляет интерес не только с точки зрения физики плазмы или физической химии плазмохимических процессов, но также с точки зрения эффективности технологических приложений неравновесной плазмы.

7.7. Проявления нелинейности в физических свойствах тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом

Тлеющий разряд с электролитным катодом в воздухе при атмосферном давлении зажигается между металлической проволочкой-анодом, расположенной в воздухе над поверхностью электролита и электролитом, служащим катодом (рис.7.33). Положительные ионы, ускоренные в области катодного падения потенциала до энергий в сотни электронвольт, вызывают неравновесную ионизацию и диссоциацию молекул растворителя (воды) в приповерхностном слое раствора, а также приводят к эффекту аналогичному классическому катодному распылению. Этот процесс можно назвать неравновесным испарением раствора. В отличие от классического термодинамического испарения в этом процессе в газовую фазу могут переходить и нелетучие компоненты раствора. Неравновесное испарение оказывает очень сильное (а подчас решающее) влияние на свойства разряда с электролитным катодом. Прежде всего, оно определяет химический состав газоразрядной плазмы и её излучение. При использовании в качестве электролитов водных растворов солей металлов в спектре излучения плазмы появляются резонансные линии нейтральных атомов металлов. Этот факт свидетельствует о том, что происходит перенос металла из раствора в зону плазмы с одновременным восстановлением положительного иона до нейтрального атома и возбуждением последнего.

Опыт показывает, что при очень малых токах разряда (единицы миллиампер) линии атомов металлов в спектре разряда отсутствуют. Их излучение появляется внезапно при достижении некоторого порогового

значения тока, величина которого составляет 10-20мА (рис.7.34). Экспериментально найденная связь между интенсивностью излучения атомов и полным потоком неравновесного испарения (рис. 7.35) говорит о следующем. Существует узкая область параметров системы плазма тлеющего разряда – раствор (очень узкая петля гистерезиса), в пределах которой могут существовать два состояния системы, являющиеся в этой узкой зоне метастабильными. При этом любая флуктуация внешних параметров вызывает потерю устойчивости одного из состояний и переход системы в другое состояние. Рост рассеиваемой системой мощности соответствует перемещению слева направо на рис.7.35. Переход из неизлучающего (линии атомов) состояния в излучающее состояние происходит скачкообразно. Для осуществления перехода должно быть достигнуто критическое значение потока энергии через систему.

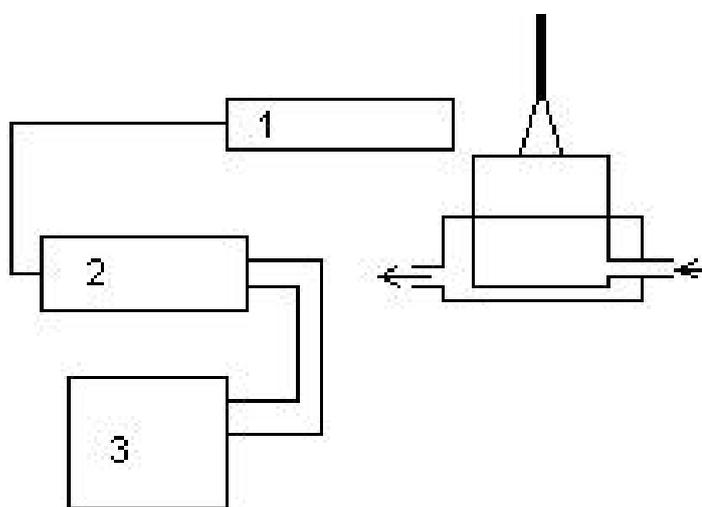


Рис.7.33. Схема установки для исследований тлеющего разряда с электролитным катодом. 1-монохроматор, 2- усилитель, 3 – компьютер.

В размещенной справа ячейке раствор подаётся во внутренний цилиндр, перетекает через его верхний край и вытекает из наружного цилиндра. При этом поддерживается постоянным уровень раствора и расстояние между его поверхностью и анодом.

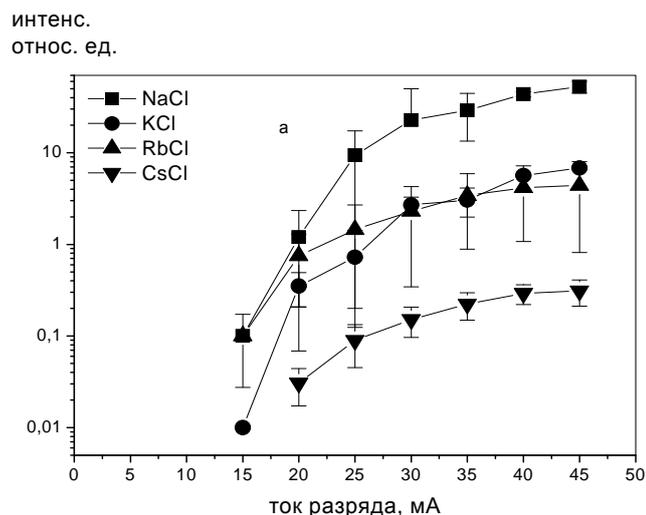


Рис. 7.34. Зависимость интенсивности излучения атомов щелочных металлов от тока разряда с электролитным катодом

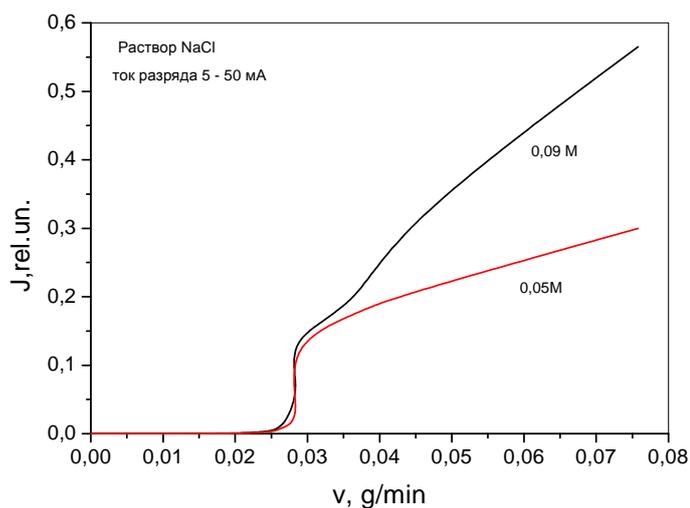


Рис. 7.35. Связь между полным потоком неравновесного испарения раствора и интенсивностью излучения атомов натрия

Нелинейные свойства системы тлеющий разряд – поток раствора электролита проявляются также в следующем эффекте, реализуемом в нешироком диапазоне условий (концентрация раствора, скорость потока, ток разряда, время предварительного воздействия): система, питаемая от источника постоянного тока, переходит в колебательный режим.

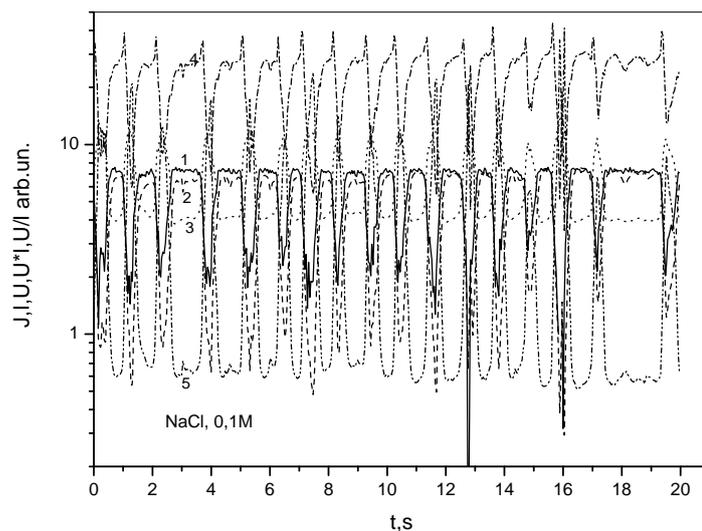


Рис. 7.36. Колебательный режим ПРС ($NaCl, 0,1M$). 1 – интенсивность излучения атомов натрия, 2 – ток ячейки, 3 – падение напряжения на ячейке. 4 – мощность, рассеиваемая в ячейке, 5 – текущее сопротивление ячейки.

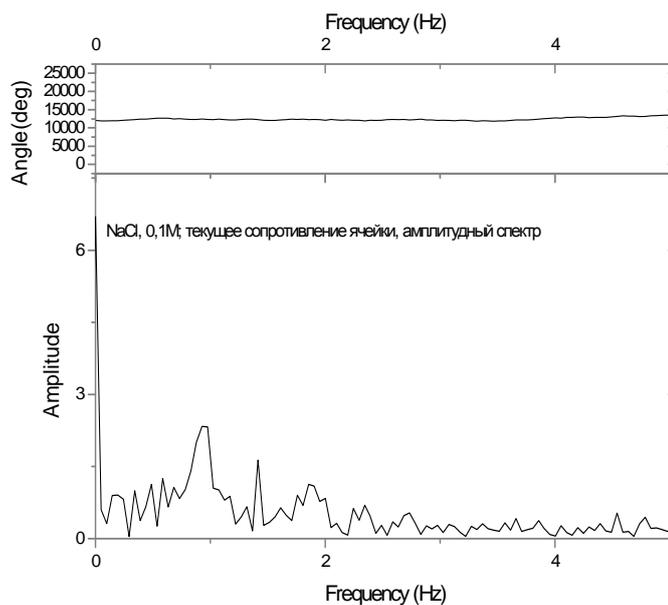


Рис.7.37. Амплитудный спектр текущего сопротивления ячейки

Колебания испытывают все основные параметры системы – ток разряда, падение напряжения на разрядной ячейке и интенсивность излучения атомов (рис. 7.36).

Во всех случаях (пример разряда с раствором хлорида натрия) в спектре Фурье (рис. 7.37) кроме основного постоянного сигнала выделяются гармоники с частотой

колебания тока -	0.9277Гц
колебания напряжения –	0.8789Гц и 0.9765Гц
колебания интенсивности излучения -	0.9277Гц
колебания мощности -	0.9277Гц
колебания сопротивления -	0.9277Гц (главный максимум), 1.4160Гц (второй максимум) 1.6555Гц (третий максимум)

В случае колебаний напряжения частота **0.9277** соответствует точной середине между двумя (плохо разрешёнными) максимумами.

Анализ спектров Фурье колебательных процессов позволяет предположить, что возникновение колебаний связано с химическими процессами, приводящими к изменению химического состава и свойств раствора. В первую очередь к таким свойствам нужно отнести коэффициент эмиссии электронов из раствора, который оказывает сильной влияние на физические параметры разряда. При очень малом коэффициенте эмиссии разряд может погаснуть. Именно это и наблюдается экспериментально. После того, как поток электролита приводит к восстановлению его химического состава, разряд зажигается вновь и цикл повторяется.

Заключение

Читатель, по-видимому, убедился в том, что основу изложенного нами материала составляют три раздела: колебательные химические реакции, лазерная термохимия и нелинейная плазмохимия. По существу это процессы, которые можно отнести к особому разделу химической кинетики. В то же время особенностью, позволяющей с одной стороны объединить эти процессы, а с другой - выделить их из классической химической кинетики, является нелинейность рассматриваемых систем, связанная с их сильной неравновесностью. Поэтому в целом мы считаем возможным использовать в качестве названия курса «Введение в нелинейную физическую химию», имея в виду, что рассмотренные процессы являются только примерами и далеко не охватывают все процессы такого рода.

Список рекомендуемой литературы

1. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. Пер. с франц.-М.: Мир, 1991.- 368с., ил. ISBN 5-03-0011804-2
2. Баблюяц А. Молекулы, динамика и жизнь. Введение в самоорганизацию материи. Пер. с англ.- М.: Мир, 1990.-375с., ил. ISBN 5-03-001209-5
3. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986.-148с., ил.
4. Петухов С.В. Геометрия живой природы и алгоритмы самоорганизации. Новое в науке и технике. М.: Знание, 1988
5. Б.В. Новожилов Волновые процессы в химической физике Новое в жизни, науке, технике. М.: Знание, 1986
6. Карлов Н. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Лазерная термохимия - М.: Наука. Гл.ред. физ.-мат. лит-ры, 1992.-296с. ISBN 5-02-014852-0
7. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов/ отв. ред. А.Ю. Цивадзе.-М.: Наука, 2004.-496с., ил. ISBN 5-02-006484-X

Учебное издание

Максимов Александр Иванович

ВВЕДЕНИЕ В НЕЛИНЕЙНУЮ
ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Учебное пособие

Печатается в редакции автора

Подписано в печать 04.02.2010

Формат 60x84 1/16 60x84 1/16.

Бумага писчая. Усл. печ.л. 11,86.

Уч.- изд.л. 13,16. Тираж 50 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом
оборудовании кафедры экономики
и финансов ГОУ ВПО ИГХТУ

15300, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, 7