

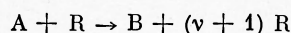
О СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Л. М. Письмен

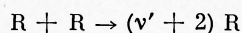
(Москва)

1. Процесс с участием радикалов одного типа. В теории цепных реакций [1,2] исследуются линейные уравнения диффузии, решение которых определяет концентрацию радикалов в некоторой ограниченной области V .

Пусть, например, речь идет о простейшем процессе, идущем с участием одного типа радикалов. При этом имеют место две химические реакции — основная



(где взаимодействие радикала R с исходным веществом A приводит к образованию продукта реакции B и $\nu + 1$ новых радикалов) и реакция квадратичного взаимодействия цепей



Обычно $\nu' + 2 = 0$, и последний процесс представляет собой реакцию рекомбинации радикалов (квадратичного обрыва цепей). Рассматриваемая цепная реакция может проводиться либо в замкнутом объеме, либо в потоке. На стенках сосуда задаются граничные условия для концентраций радикалов и молекул реагирующих веществ и температуры. Обычно для концентрации радикалов ставится нулевое граничное условие, соответствующее обрыву цепей на стенках; граничные условия иного типа возникают при генерации радикалов на стенках сосуда.

В зависимости от условий проведения цепной реакции может быть реализован один из трех возможных режимов — отсутствие реакции, взрыв и стационарное протекание реакции с конечной скоростью. Последний режим является единственно приемлемым для технологических целей; для его поддержания необходим непрерывный подвод исходного вещества и отвод продуктов реакции, что достигается при проведении процесса в проточном аппарате. О стационарных режимах процесса в отсутствие протока реагентов можно говорить, если считать стенки сосуда полупроницаемыми перегородками, сквозь которые подается исходное вещество и отводятся продукты реакции.

В линейном приближении стационарное уравнение, определяющее безразмерную концентрацию η радикалов R в замкнутом объеме, имеет вид

$$\nabla^2 \eta + \lambda \eta = 0 \quad (1.1)$$

Тривиальное решение этого уравнения асимптотически устойчиво при $\lambda < \lambda_1$, где λ_1 — первое собственное число оператора Лапласа ∇^2 в области V с заданными граничными условиями. Соответственно при $\lambda < \lambda_1$ химическая реакция либо не идет вовсе, либо протекает стационарно при включенных внешних источниках радикалов, а при $\lambda > \lambda_1$ наступает взрыв [1,2].

Уравнения реального химического процесса нелинейны в силу таких эффектов, как разогрев реагирующей смеси за счет тепла реакции, выгорание исходных веществ и квадратичное взаимодействие цепей. Все три названных источника нелинейностей выявляются уже в простейшей цепной реакции с участием одного типа радикалов. Стационарный процесс

в замкнутом объеме описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \eta + \lambda [f(\theta) (\zeta + 1) \eta + \mu \eta^2] &= 0 \\ \nabla^2 \theta + h \lambda f(\theta) (\zeta + 1) \eta &= 0, \quad \nabla^2 \zeta - g \lambda f(\theta) (\zeta + 1) \eta = 0 \\ f(\theta) &= \exp \frac{\theta}{1 + RT_0 \theta / E} \approx e^\theta, \quad \lambda = \frac{\gamma k_0 l^2 c_0}{D}, \quad h = \frac{q c_0 D E}{\gamma \kappa \nu R T_0^2}, \quad g = \frac{D}{\nu D'}, \quad \mu = \frac{k_0' \nu'}{k_0 \nu} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь $\zeta = (c - c_0) / c_0$ — безразмерная концентрация исходного вещества, $\theta = E (T - T_0) / R T_0^2$ — безразмерная температура; величины c_0 и T_0 выбраны так, чтобы граничные условия для ζ и θ были однородными; λ, h, g, μ — безразмерные параметры; k_0 — константа скорости основной реакции при $\theta = 0$, E — ее энергия активации и q — тепловой эффект, R — газовая постоянная, D и D' — коэффициенты диффузии радикалов и молекул, κ — коэффициент температуропроводности, γ — теплоемкость единицы объема реагирующей смеси, k_0' — константа скорости реакции взаимодействия радикалов при $\theta = 0$. В уравнениях (1.2) не учитываются зависимость скорости реакции взаимодействия радикалов от температуры и тепловой эффект этой реакции: эти эффекты не проявляются в том приближении, которое достаточно для наших целей.

Система (1.2), как и (1.1), всегда имеет тривиальное решение; более того, введение нелинейности не влияет на устойчивость этого решения, и взрывной предел по-прежнему определяется первым собственным числом оператора ∇^2 в области V с граничными условиями, наложенными на концентрацию радикалов η . Существенным отличием нелинейной системы является, однако, то, что она может обладать имеющими физический смысл нетривиальными решениями. Это значит, что при определенных условиях устанавливается стационарный режим процесса, при котором химическая реакция протекает с конечной скоростью в отсутствие внешних источников радикалов. Основным результатом, устанавливающим существование нетривиальных решений нелинейной краевой задачи (1.2), является теорема [3]. Пусть задано операторное уравнение

$$\eta = \lambda A \eta \quad (1.3)$$

где λ — числовой параметр и A — вполне непрерывный нелинейный оператор, имеющий в нуле Θ банахова пространства дифференциал Фреше B и удовлетворяющий условию $A\Theta = \Theta$. Тогда каждое характеристическое число нечетной кратности линейного оператора B является точкой бифуркации оператора A , причем этой точке бифуркации соответствует непрерывная ветвь собственных функций оператора A . По определению, число λ_0 называется точкой бифуркации оператора A , если для любых $\epsilon, \delta > 0$ найдется характеристическое число λ оператора A такое, что $|\lambda - \lambda_0| < \epsilon$, причем числу λ отвечает, по крайней мере, одна собственная функция η с нормой $\|\eta\| < \delta$. Наличие непрерывной ветви собственных функций означает, что спектр оператора сплошной и уравнение (1.3) имеет нетривиальные решения при любом λ из некоторого интервала, лежащего по одну или по обе стороны от точки бифуркации λ_0 .

Приведем (1.2) к системе нелинейных интегральных уравнений типа Гаммерштейна

$$\begin{aligned} \eta &= \lambda \int_V K(x, \xi) [f(\theta) (\zeta + 1) \eta + \mu \eta^2] d\xi \\ \theta &= h \lambda \int_V K^\circ(x, \xi) f(\theta) (\zeta + 1) \eta d\xi \equiv A^\circ(\theta, \zeta, \eta) \\ \zeta &= -g \lambda \int_V K'(x, \xi) f(\theta) (\zeta + 1) \eta d\xi \equiv A'(\theta, \zeta, \eta) \end{aligned} \quad (1.4)$$

где ядра $K(x, \xi)$, $K^\circ(x, \xi)$, $K'(x, \xi)$ — функции Грина оператора Лапласа в области V с граничными условиями, наложенными соответственно на η , θ и ξ . Операторы A° и A' при достаточно малых $\|\eta\|$ удовлетворяют условию Липшица

$$\|A(\eta, \theta_1, \xi_1) - A(\eta, \theta_2, \xi_2)\| \leq \alpha^\circ \|\theta_1 - \theta_2\| + \alpha' \|\xi_1 - \xi_2\|$$

с постоянными $\alpha^\circ, \alpha' < 1$ и, согласно принципу сжатых отображений [3], имеют единственное решение $\theta = R^\circ \eta$, $\xi = R' \eta$, причем резольвенты R° и R' — непрерывные операторы. Поэтому при малых $\|\eta\|$ система (1.4) может быть сведена к единственному интегральному уравнению вида (1.3) с нелинейным оператором

$$A\eta \equiv \int_V K(x, \xi) [f(R^\circ \eta)(R' \eta + 1)\eta + \mu \eta^2] \quad (1.5)$$

Оператор (1.5) вполне непрерывен (так как ядро $K(x, \xi)$ допустимо и функция в квадратных скобках непрерывна по η) и имеет в нуле банахова пространства дифференциал Фреше

$$B\eta \equiv \int_V K(x, \xi) \eta d\xi \quad (1.6)$$

Очевидно, характеристические числа оператора B совпадают с собственными числами оператора ∇^2 и потому все простые. Первая точка бифуркации оператора (1.5) совпадает с точкой λ_1 , где тривиальное решение системы (1.2) теряет устойчивость.

Доказательство существования нетривиального решения еще недостаточно для наших целей, так как решение, имеющее физический смысл, должно быть положительным и устойчивым. Оператор A в окрестности точки бифуркации допускает представление

$$A\eta \equiv B\eta + C\eta + D\eta$$

где B — линейный оператор — дифференциал Фреше (1.6), C — однородный квадратичный оператор и D — некоторый оператор высшего, чем 2, порядка малости. В [4] доказывается, что знак нетривиального решения вблизи точки бифуркации определяется в этом случае соотношением

$$\text{sign } \xi[\eta(\lambda)] = -\text{sign } \xi(C\varphi_0) \cdot \text{sign}(\lambda - \lambda_0) \quad (17)$$

где φ_0 — нормированная собственная функция оператора B , соответствующая характеристическому числу λ_0 , и $\xi(\eta)$ — линейный функционал; в случае самосопряженного оператора

$$\xi(\eta) = \int_V \eta(x) \varphi_0(x) dx$$

Так как в окрестности точки бифуркации, с точностью до членов выше первого порядка малости,

$$\theta = h\lambda_0 \int_V K^\circ(x, \xi) \eta d\xi, \quad \xi = -g\lambda \int_V K'(x, \xi) \eta d\xi$$

то

$$C\eta \equiv \int_V K(x, \xi) \left[h\lambda_0 \eta \int_V K^\circ(\xi, \tau) \eta d\tau - g\lambda_0 \eta \int_V K'(\xi, \tau) \eta d\tau + \mu \eta^2 \right] d\xi$$

и оператор (1.5) имеет положительные собственные функции в области $\lambda > \lambda_0$, если выполнено неравенство

$$F \equiv g \int_V \varphi_0^2(x) \psi_0'(x) dx - h \int_V \varphi_0^2(x) \psi_0^\circ(x) dx - \mu \int_V \varphi_0^3(x) dx > 0 \quad (1.8)$$

где

$$\psi_0^\circ(x) \equiv \lambda_0 \int_V K^\circ(x, \xi) \varphi_0(\xi) d\xi, \quad \psi_0'(x) \equiv \lambda_0 \int_V K'(x, \xi) \varphi_0(\xi) d\xi \quad (1.9)$$

При $F < 0$ ветвь положительных собственных функций лежит в области $\lambda < \lambda_0$.

Этот результат можно продемонстрировать при помощи разложения решения в окрестности точки бифуркации в ряд по малому параметру $\varepsilon = \lambda - \lambda_0$. Приближенное решение, которое получим, далее будет исследовано на устойчивость. Разложение в ряд будем вести непосредственно для системы (1.2). Ищем решение в виде

$$\eta = \varepsilon \eta^{(1)} + \varepsilon^2 \eta^{(2)} + \dots, \quad \theta = \varepsilon \theta^{(1)} + \dots, \quad \zeta = \varepsilon \zeta^{(1)} + \dots \quad (1.10)$$

Подстановка (1.10) в (1.2) дает

$$\nabla^2 \eta^{(1)} + \lambda_0 \eta^{(1)} = 0, \quad \nabla^2 \theta^{(1)} + h \lambda_0 \eta^{(1)} = 0, \quad \nabla^2 \zeta^{(1)} - g \lambda_0 \eta^{(1)} = 0 \quad (1.11)$$

$$\nabla^2 \eta^{(2)} + \lambda_0 \eta^{(2)} + \eta^{(1)} + \lambda_0 [\eta^{(1)} \theta^{(1)} + \eta^{(1)} \zeta^{(1)} + \mu (\eta^{(1)})^2] = 0 \quad (1.12)$$

Из (1.11) следует, с учетом обозначений (1.9),

$$\eta^{(1)} = \alpha \varphi_0, \quad \theta^{(1)} = \alpha h \psi_0^\circ, \quad \zeta^{(1)} = -\alpha g \psi_0' \quad (1.13)$$

где α — постоянная, которая пока остается неопределенной. Подставляя (1.13) в уравнение второго приближения (1.12), видим, что оно разрешимо при

$$\alpha + \lambda_0 \alpha^2 \left[h \int_V \varphi_0^2 \psi_0^\circ dx - g \int_V \varphi_0^2 \psi_0' dx + \mu \int_V \varphi_0^3 dx \right] = 0$$

откуда либо $\alpha = 0$, что соответствует тривиальному решению, либо

$$\alpha = - \left[\lambda_0 \left(h \int_V \varphi_0^2 \psi_0^\circ dx - g \int_V \varphi_0^2 \psi_0' dx + \mu \int_V \varphi_0^3 dx \right) \right]^{-1} = \frac{1}{\lambda_0 F} \quad (1.14)$$

и, следовательно, в первом приближении

$$\eta^{(1)} = \frac{(\lambda - \lambda_0) \varphi_0}{\lambda_0 F}$$

причем, в согласии с (1.7), (1.8), в окрестности точки бифуркации $\eta > 0$ при $\lambda > \lambda_0$, $F > 0$ или при $\lambda < \lambda_0$, $F < 0$. В последнем случае убыванию λ соответствует возрастание норм собственных функций $\|\eta\|$ из непрерывной ветви. Такое решение, с физической точки зрения, представляется неприемлемым, так же, как и существование бесконечного множества нетривиальных решений, соответствующих бесконечной последовательности собственных чисел оператора ∇^2 . Дальнейшее исследование показывает, что все «неприемлемые» решения оказываются неустойчивыми.

Пусть $\eta^* = \eta - \eta^\circ$, $\theta^* = \theta - \theta^\circ$, $\zeta^* = \zeta - \zeta^\circ$ — отклонения величин $\eta(x, t)$, $\theta(x, t)$, $\zeta(x, t)$ от их стационарных значений $\eta^\circ(x)$, $\theta^\circ(x)$, $\zeta^\circ(x)$, определяемых системой (1.2). Стационарное решение асимптотически устойчиво, если имеется такое $\delta > 0$, что из $\|\eta^*\| < \delta$, $\|\theta^*\| < \delta$, $\|\zeta^*\| < \delta$ вытекает выполнение условия $\eta^* \rightarrow 0$, $\theta^* \rightarrow 0$, $\zeta^* \rightarrow 0$ при

$t \rightarrow \infty$. В окрестности стационарного режима изменение η^* , ζ^* , θ^* во времени определяется системой линейных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta^*}{\partial \tau} &= \nabla^2 \eta^* + \lambda \left[f(\theta^0) (\zeta^0 + 1) \eta^* + 2\mu \eta^0 \eta^* + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right)_{\theta=\theta^0} \eta^0 (\zeta^0 + 1) \theta^* + f(\theta^0) \eta^0 \zeta^* \right] \\ \beta^0 \frac{\partial \theta^*}{\partial \tau} &= \nabla^2 \theta^* + h\lambda \left[f(\theta^0) (\zeta^0 + 1) \eta^* + \left(\frac{df}{d\theta} \right)_{\theta=\theta^0} \eta^0 (\zeta^0 + 1) \theta^* + f(\theta^0) \eta^0 \zeta^* \right] \\ \beta' \frac{\partial \zeta^*}{\partial \tau} &= \nabla^2 \zeta^* - g\lambda \left[f(\theta^0) (\zeta^0 + 1) \eta^* + \left(\frac{df}{d\theta} \right)_{\theta=\theta^0} \eta^0 (\zeta^0 + 1) \theta^* + f(\theta^0) \eta^0 \zeta^* \right] \end{aligned} \quad (1.15)$$

где $\tau = tD / l^2$ — безразмерное время, $\beta^0 = D / \kappa$, $\beta' = D / D'$. Решение системы (1.15) ищем в виде

$$\eta^* = e^{\mu\tau} u(x), \quad \theta^* = e^{\mu\tau} v(x), \quad \zeta^* = e^{\mu\tau} w(x)$$

В окрестности точки бифуркации имеем, с точностью до членов выше первого порядка малости по $\varepsilon = \lambda - \lambda_0$

$$\begin{aligned} \nabla^2 u + (\lambda_0 - \mu) u + \varepsilon \left(1 + \frac{h\psi_0^0}{F} - \frac{g\psi_0'}{F} + \frac{2\mu\varphi_0}{F} \right) u + \varepsilon \frac{\varphi_0}{F} (v + w) &= 0 \\ \nabla^2 v + h\lambda_0 u - \beta^0 \mu v + \varepsilon h \left(1 + \frac{h\psi_0^0}{F} - \frac{g\psi_0'}{F} \right) u + \varepsilon h \frac{\varphi_0}{F} (v + w) &= 0 \\ \nabla^2 w - g\lambda_0 u - \beta' \mu w - \varepsilon g \left(1 + \frac{h\psi_0^0}{F} - \frac{g\psi_0'}{F} \right) u - \varepsilon g \frac{\varphi_0}{F} (v + w) &= 0 \end{aligned} \quad (1.16)$$

Исследуемое стационарное решение асимптотически устойчиво, если система (1.16) имеет нетривиальные решения только при $\mu < 0$. Ищем ее решение в виде

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^{(0)} + \varepsilon \mu^{(1)} + \dots, \quad u = u^{(0)} + \varepsilon u^{(1)} + \dots, \\ v &= v^{(0)} + \dots, \quad w = w^{(0)} + \dots \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \nabla^2 u^{(0)} + (\lambda_0 - \mu^{(0)}) u^{(0)} &= 0, \quad \nabla^2 v^{(0)} + h\lambda_0 u^{(0)} - \beta^0 \mu^{(0)} v^{(0)} = 0 \\ \nabla^2 w^{(0)} - g\lambda_0 u^{(0)} - \beta' \mu^{(0)} w^{(0)} &= 0 \\ \nabla^2 u^{(1)} + (\lambda_0 - \mu^{(0)}) u^{(1)} - \mu^{(1)} u^{(0)} + \\ + \left(1 + \frac{h\psi_0^0}{F} - \frac{g\psi_0'}{F} + \frac{2\mu\varphi_0}{F} \right) u^{(0)} + \frac{\varphi_0}{F} (v^{(0)} + w^{(0)}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.17)$$

Из уравнений нулевого приближения (1.17) видно, что, если точка бифуркации λ_0 совпадает с любым собственным числом оператора ∇^2 , кроме первого, есть числа $\mu^{(0)} > 0$, при которых $u^{(0)} \neq 0$ и, следовательно, при достаточно малых $|\varepsilon|$ система (1.16) имеет нетривиальные решения при $\mu > 0$. Поэтому нетривиальные стационарные решения из ветвей, соответствующих всем точкам бифуркации, кроме первой, неустойчивы. Для первой точки бифуркации $|\lambda_0 = \lambda_1|$ наибольшее значение $\mu^{(0)} = 0$, и (1.17) дает

$$u^{(0)} = \varphi_0(x), \quad v^{(0)} = h\psi_0^0(x), \quad w^{(0)} = -g\psi_0'(x)$$

(произвольную постоянную опускаем как несущественную). Переходя к уравнению первого приближения, находим, что оно разрешимо при $\mu^{(1)} = -1$. Следовательно, при достаточно малых $|\varepsilon|$ наибольшее значение

μ имеет тот же знак, что и разность $\lambda_1 - \lambda$. Таким образом, устойчивые положительные стационарные решения (принадлежащие к непрерывной ветви решений, исходящей из первой точки бифуркации) существуют только при $\lambda > \lambda_1$. При $\lambda < \lambda_1$ единственным устойчивым решением системы (1.2) является тривиальное (реакция не идет); при $\lambda > \lambda_1$, если неравенство (1.8) при значениях параметров, соответствующих точке $\lambda = \lambda_1$ не выполняется ($F < 0$), устойчивых стационарных решений нет и наступает взрыв; если же $F > 0$, то при $\lambda > \lambda_1$ существует единственное устойчивое нетривиальное стационарное решение, т. е. в этих условиях цепная реакция протекает стационарно с конечной скоростью в отсутствие внешних источников радикалов; при этом стационарная концентрация радикалов тем больше, чем меньше $|F|$.

Отметим в заключение, что, если на все переменные наложены одни и те же граничные условия, например нулевые, основное неравенство (1.8) принимает совсем простой вид

$$F = g - h - \mu > 0 \quad (1.18)$$

Если пренебречь взаимодействием цепей (этот эффект не должен играть решающей роли), то условие (1.18) может быть записано в виде

$$\frac{E}{RT_0} \frac{qc_0}{\gamma T_0} \frac{D'}{\kappa} < 1 \quad (1.19)$$

Отсюда видно, что условия, при которых существует нетривиальное решение, создаются при снижении концентрации исходного вещества и повышении температуры стенки.

2. Процесс с участием различных типов радикалов. Исследуем теперь общий случай процесса в проточной системе, включающего произвольное число реакций. Несмотря на усложнения, которые вносятся появлением вектор-функций и несамосопряженных дифференциальных операторов, оказывается, что условия существования устойчивого стационарного режима процесса не меняют существенно своей формы.

Рассмотрим процесс с участием радикалов различных типов, вступающих во всевозможные моно-, би-, и тримолекулярные реакции между собой и со стабильными молекулами различных веществ, присутствующих в реакторе. Введем безразмерные переменные двух типов. Пусть компонентами η_i вектора η являются безразмерные (с масштабом c_0) концентрации радикалов или нестойких промежуточных веществ, распадающихся в ходе процесса с образованием радикалов, а компонентами ζ_i вектора ζ — безразмерные (с масштабом c_0 и начальными уровнями c_{i0} , выбираемыми так, чтобы граничные условия для ζ_i были однородными) концентрации исходных веществ, продуктов реакции или промежуточных веществ, реакции которых не приводят к образованию радикалов; в вектор ζ включается также безразмерная температура $(T - T_0) / T_0$. Уравнения, описывающие стационарный режим процесса, в общем случае имеют вид

$$L\eta + f(\eta, \zeta) = 0, \quad L'\zeta + f'(\eta, \zeta) = 0 \quad (2.1)$$

Здесь L, L' — дифференциальные операторы второго порядка в пространстве вектор-функций. Обычной формой оператора L будет¹

$$L = I\nabla^2 - P\omega(x)\nabla$$

где I — единичная матрица, P — диагональная матрица, составленная из

¹ Предполагается, что поток несжимаем, так что $\nabla\omega(x) = 0$

чисел Пекле $P_i = lw_0 / D_i$, l — линейный масштаб, D_i — эффективный коэффициент диффузии i -го радикала и $\omega(x)$ — безразмерная (с масштабом w_0) скорость потока в точке x .

Ту же структуру с матрицей P' имеет оператор L' ; $f(\eta, \zeta)$ и $f'(\eta, \zeta)$ — нелинейные вектор-функции с компонентами $l^2 \sigma_i / D_i c_0$, $l^2 \sigma_i' / D_i' c_0$ где σ_i , σ_i' — скорость образования соответствующего радикала или вещества в единице реакционного объема; компонента вектор-функции f' , соответствующая безразмерной температуре, имеет вид $l^2 \sigma^\circ / \gamma \kappa T_0$, где σ° — скорость тепловыделения. Предполагается что только реакции с участием радикалов идут с заметной скоростью, так что при $\eta = 0$ функции f_i , f_i' и производные $\partial f_i / \partial \zeta_j$, $\partial f_i' / \partial \zeta_j$ тождественно равны нулю.

Уравнения (2.1) определены в некоторой замкнутой области V с однородными граничными условиями.

Система (2.1) всегда имеет тривиальное решение, область устойчивости которого совпадает с областью устойчивости линейной системы

$$L\eta + A\eta = 0, \quad A = \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \right)_{\eta=\zeta=0} \quad (2.2)$$

где A — матрица Якоби вектор-функции $f(\eta, \zeta)$.

Исследуем линейную систему, предполагая, что числа Пекле одинаковы для всех радикалов и, следовательно,

$$[L = IL, \quad L = \nabla^2 - P\omega(x)\nabla]$$

и что на концентрации всех радикалов наложены одни и те же, например, нулевые, граничные условия.

Пусть U и U^{-1} — матрицы, составленные соответственно из собственных векторов — столбцов и векторов — строк матрицы A , так что

$$AU = U\Lambda, \quad U^{-1}A = \Lambda U^{-1}$$

где Λ — нормальная форма матрицы A . Введем новую переменную — вектор y с компонентами y_i соотношением

$$\eta = Uy, \quad \eta_i = \sum_j u_{ij} y_j \quad (2.3)$$

Умножая уравнение (1.2) слева на U^{-1} , приводим его к виду

$$Ly + \Lambda y = 0 \quad (2.4)$$

Это преобразование соответствует переходу к ортогональной сети реакций в формальной теории мономолекулярных изотермических реакций [5]; рассматриваемая система отличается, однако, тем, что матрица A в общем случае не может быть сведена к симметричной преобразованием подобия и матрица Λ не обязательно диагональная. Существенным для нас свойством матрицы A является то, что все ее недиагональные элементы неотрицательны. Очевидно, можно указать число c такое, что все элементы матрицы $A^+ = A + cI$ неотрицательны; при этом все собственные числа матрицы A^+ превышают соответствующие собственные числа матрицы A на c , а собственные векторы обеих матриц совпадают. Согласно теореме Фробениуса [6], наибольшее по модулю собственное число матрицы A^+ является вещественным, положительным и простым, а компоненты соответствующих ему собственных вектора-столбца и вектора-строки все положительны. Все эти свойства, за исключением обязательной положительности наибольшего собственного числа, очевидно, переносятся и на матрицу A с неотрицательными недиагональными элементами.

Аналогичными свойствами обладает оператор L . Соответствующий L интегральный оператор

$$B\varphi = \int_V K(x, \xi) \varphi d\xi$$

где $K(x, \xi)$ — функция Грина, положителен (т. е. преобразует любую неотрицательную функцию в неотрицательную) и, согласно теореме Ентча [6], его наибольшее по модулю собственное число (которому соответствует положительная собственная функция φ) является вещественным, положительным и простым. Т. к. характеристические числа оператора B совпадают с собственными числами λ оператора L , то первое (наименьшее) собственное число λ_0 оператора L — вещественное, положительное и простое.

Обозначим через λ_1 наибольшее собственное число матрицы A . При $\lambda_1 > \lambda_0$ тривиальное решение системы (2.2) или (2.4) неустойчиво; равенство $\lambda_1 = \lambda_0$ определяет взрывной предел или первую точку бифуркации нелинейной системы (2.1).

Интересно сравнить взрывные пределы для проточных систем с соответствующими величинами в отсутствие потока реагентов. Оператор L имеет сопряженный оператор $L^* = \nabla^2 + P\omega(x) \nabla$ и допускает разложение на «действительную» и «мнимую» части

$$L = R + iS, \quad R = (L + L^*) / 2 = \nabla^2, \quad S = (L - L^*) / 2i = iP\omega(x) \nabla$$

где R, S — самосопряженные операторы. Если φ_0 и φ_0^* — нормированные собственные функции операторов L и L^* , соответствующие собственному числу λ_0 , то

$$\operatorname{Re} \int_V \varphi_0^* (L - \lambda_0) \varphi dx = \int_V \varphi_0^* R \varphi_0 dx - \lambda_0 = 0 \quad (2.5)$$

Так как

$$\int_V \varphi_0^* R \varphi_0 dx \geq \lambda_0^{(R)}$$

где $\lambda_0^{(R)}$ — наименьшее собственное число оператора $R = \nabla^2$, то равенство (2.5) может быть выполнено только при $\lambda_0 > \lambda_0^{(R)}$ и, следовательно, наименьшее собственное число оператора L превышает наименьшее собственное число оператора Лапласа в той же области V , т. е. наличие направленного потока всегда стабилизирует цепной процесс, сдвигая вверх взрывной предел λ_0 . Приведем два простых примера:

1) Одномерный поток вдоль оси x с постоянной скоростью w_0 ;

$$L = \frac{d^2}{dx^2} - P \frac{d}{dx}$$

Если реакция протекает на отрезке $0 \leq x \leq 1$ и радикалы гибнут на концах, то

$$\lambda_0 = \pi^2 + P^2 / 4$$

2) Цилиндр $0 \leq x \leq 1, 0 \leq r \leq R$; поток постоянной скорости w_0 вдоль оси x , нулевые граничные условия. Тогда

$$L = \frac{\partial^2}{\partial x^2} - P \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}, \quad \lambda_0 = \pi^2 + \frac{P^2}{R^2} + \frac{P^2}{4}$$

где ρ — первый нуль функции Бесселя нулевого индекса $J_0(\rho)$. В обоих случаях взрывной предел превышает соответствующую величину в отсутствие потока на $P^2 / 4$.

Если в приведенных примерах пренебречь диффузионным переносом вещества вдоль направления потока, как это большей частью делается в гидродинамических задачах, то приходим к выводу, что тривиальное решение всегда устойчиво, точек бифуркации нет и взрыв невозможен. В общем случае это соответствует замене оператора L дифференциальным оператором первого порядка $P\omega(x) \nabla$, который, очевидно, не имеет собственных функций, обращающихся в нуль на границе замкнутой области. В действительности, когда речь идет о быстрых химических реакциях, диффузионным членом пренебрегать нельзя из-за создаваемых ими значительных градиентов концентраций вдоль направления потока.

Обратимся теперь к нелинейной задаче; она исследуется тем же способом, который выше был применен для «одномерного» случая. Для анализа знака и устойчивости нетривиального решения в окрестности точки бифуркации достаточно записать уравнение для ζ в линейном приближении и для η — в квадратичном. Имеем

$$L'\zeta + A'\eta = 0 \quad (2.6)$$

$$L\eta + A\eta + \eta B\eta + \eta B'\zeta = 0 \quad (2.7)$$

где A' — прямоугольная матрица с элементами

$$a'_{ij} = \left(\frac{\partial f'_i}{\partial \eta_j} \right)_{\eta=\zeta=0}$$

и B, B' — матрицы третьего ранга с элементами

$$b_{ijk} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f_i}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right)_{\eta=\zeta=0}, \quad b'_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 f'_i}{\partial \eta_j \partial \zeta_k} \right)_{\eta=\zeta=0}$$

Решение системы (2.1) или (2.6), (2.7) в окрестности точки бифуркации ищем в виде ряда по $\varepsilon = \lambda_1 - \lambda_0$:

$$\eta_i = \varepsilon \eta_i^{(1)} + \varepsilon^2 \eta_i^{(2)} + \dots, \quad y_i = \varepsilon y_i^{(1)} + \varepsilon^2 y_i^{(2)} + \dots, \quad \zeta_i = \varepsilon \zeta_i^{(1)} + \dots$$

Уравнения для функций первого приближения совпадают с (2.4), (2.6). Их решение дает

$$y_1^{(1)} = \alpha \varphi_0(x), \quad y_i^{(1)} \equiv 0 \quad (i \neq 1)$$

$$\eta_i^{(1)} = \alpha u_{i1} \varphi_0(x) \quad (2.9)$$

$$\zeta_i^{(1)} = \alpha \sum_j a'_{ij} u_{j1} \int_V K'_i(x, \xi) \varphi_0(\xi) d\xi \equiv \alpha \psi_i(x)$$

Здесь $\varphi_0(x)$ — нормированная собственная функция оператора L в области V с граничными условиями, наложенными на η , соответствующая собственному числу λ , и $K'_i(x, \xi)$ — функция Грина оператора L'_i в области V с граничными условиями, наложенными на ζ_i . Постоянная α определяется из условия разрешимости уравнений для функций второго приближения. Как было выяснено выше, все $u_{i1} > 0$ и, следовательно, решение исследуемой системы положительно при $\alpha > 0$. Преобразуем (2.7) при помощи (2.3); используя (2.8), (2.9), получаем уравнение для $y_1^{(2)}$ в виде

$$Ly_1^{(2)} + \lambda_0 y_1^{(2)} + \alpha \varphi_0 + \alpha^2 (\mu \varphi_0^2 + \varphi_0 \sum_i g_i \psi_i) = 0 \quad (2.10)$$

$$\mu = \sum_{i,j,k} u_{1i}^{-1} b_{ijk} u_{ji} u_{ki}, \quad g_k = \sum_{i,j} u_{1i}^{-1} b'_{ijk} u_{ji}$$

Уравнение (2.10) разрешимо либо при $\alpha = 0$, что соответствует тривиальному решению, либо при

$$\alpha = - \left[\mu \int_V \varphi_0^* \varphi_0^2 dx + \sum_i g_i \int_V \varphi_0^* \psi_i \varphi_0 dx \right]^{-1} \quad (2.11)$$

где φ_0^* — нормированная собственная функция сопряженного оператора L^* в области V с граничными условиями для η , соответствующая собственному числу λ_0 . Если уравнение (2.10) разрешимо, то разрешимы и уравнения для остальных функций второго приближения.

Таким образом, нелинейная система (2.1) имеет положительные решения в области $\lambda_1 > \lambda_0$, если выполнено неравенство

$$-F \equiv \mu \int_V \varphi_0^* \varphi_0^2 dx + \sum g_i \int_V \varphi_0^* \psi_i \varphi_0 dx < 0 \quad (2.12)$$

и в области $\lambda_1 < \lambda_0$ в обратном случае. Доказательство асимптотической устойчивости решения при $\lambda_1 > \lambda_0$ проводится в точности так же, как и для «одномерного» случая и, здесь не будем его приводить. Таким образом, неравенство (2.12) (проверяемое при значениях параметров, соответствующих точке бифуркации $\lambda_1 = \lambda_0$) является условием существования при $\lambda_1 > \lambda_0$ устойчивого стационарного режима процесса, при котором реакции протекают с конечной скоростью в отсутствие внешних источников радикалов.

Исследование условий существования устойчивых нетривиальных решений системы (2.1) может быть проведено и в наиболее общем случае, когда линейная система (2.2) не приводится к виду (2.4). Пусть при некотором значении A_0 матрицы A линейная система (2.2) имеет нетривиальное решение. Тогда A_0 будет бифуркационным значением матрицы A и для вектор-функций f в (2.1) с матрицей Якоби A , близкой к A_0 , должны существовать нетривиальные решения системы (2.1) с малой нормой. Можно утверждать, что нетривиальные решения из ветви, соответствующей бифуркационному значению $A = A_0$, могут быть устойчивыми только в том случае, если соответствующее (2.2) нестационарное уравнение не имеет при $A = A_0$ неограниченно возрастающих со временем решений. Матрица A_0 , обладающая этим свойством, является аналогом наименьшего собственного числа оператора в пространстве скалярных функций.

Пусть φ_0 и φ_0^* — нормированные собственные вектор-функции операторов L и L^* в области V с заданными граничными условиями, так что

$$L\varphi_0 + A_0\varphi_0 = 0, \quad L^*\varphi_0^* + A_0^*\varphi_0^* = 0, \quad \langle \varphi, \varphi^* \rangle = 1,$$

где A_0^* — транспонированная матрица A_0 и угловые скобки означают интегрирование по всей области V и суммирование по компонентам вектор-функций. Полагаем $A = A_0 + \varepsilon A_1$ и ищем решение системы (2.1) в виде ряда (2.8) по малому параметру $\varepsilon > 0$. Уравнения первого приближения совпадают с (2.2), (2.6), и их решение дает, аналогично (2.9),

$$\eta^{(1)} = \alpha \varphi_0(x), \quad \xi^{(1)} = \alpha \int_V K'(x, \xi) A' \varphi_0(\xi) d\xi \equiv \alpha \psi_0(x) \quad (2.13)$$

где $K'(x, \xi)$ — (матричная) функция Грина оператора L' в области V с граничными условиями, наложенными на ξ . Уравнение второго приближения для η принимает вид

$$L\eta^{(2)} + A_0\eta^{(2)} + \alpha A_1\varphi_0 + \alpha^2\varphi_0 B\varphi_0 + \alpha^2\varphi_0 B'\psi_0 = 0 \quad (2.14)$$

Оно разрешимо либо при $\alpha = 0$, что соответствует тривиальному решению, либо при

$$\alpha = - \frac{\langle \varphi_0^*, A_1\varphi_0 \rangle}{\langle \varphi_0^*, \varphi_0 B\varphi_0 \rangle + \langle \varphi_0^*, \varphi_0, B'\psi_0 \rangle} \equiv \frac{\delta}{F} \quad (2.15)$$

Исследуем устойчивость нетривиального решения. Пусть вектор-функции $\eta^* = \eta - \eta^0$, $\xi^* = \xi - \xi^0$ — отклонения вектор-функций $\eta(x, t)$, $\xi(x, t)$ от их стационарных значений $\eta^0(x)$, $\xi^0(x)$, определяемых системой (2.1). В окрестности стационарного режима изменение η^* , ξ^* во времени определяется системой линейных уравнений с коэффициен-

тами, зависящими от координаты. Используя (2.13), (2.15), записываем уравнение для η^* с точностью до членов выше первого, а для ζ^* — выше нулевого порядка малости по ε

$$\beta \frac{\partial \eta^*}{\partial \tau} = L\eta^* + (A_0 + \varepsilon A_1) \eta^* + \frac{\varepsilon \delta}{F} (2\varphi_0 B \eta^* + \eta^* B' \psi_0 + \varphi_0 B' \zeta^*)$$

$$\beta' \frac{\partial \zeta^*}{\partial \tau} = L' \zeta^* + A' \eta^* \quad (2.16)$$

где $\tau = t / t_0$ — безразмерное время и β, β' — диагональные матрицы с элементами $l^2 t_0 / D_i, l^2 t_0 / D_i$ соответственно. Ищем решение (2.16) в виде

$$\eta^* = e^{\mu \tau} u(x), \quad \zeta^* = e^{\mu \tau} v(x)$$

Тогда

$$L u + (A_0 + \varepsilon A_1 - \mu \beta) u + \varepsilon \delta F^{-1} (2\varphi_0 B u + u B' \psi_0 + \varphi_0 B' v) = 0 \quad (2.17)$$

$$L' v + A' u - \mu \beta' v = 0$$

Исследуемое стационарное решение асимптотически устойчиво, если система (2.17) не имеет нетривиальных решений при $\mu \geq 0$. Положим

$$\mu = \mu^{(0)} + \varepsilon \mu^{(1)} + \dots, \quad u = u^{(0)} + \varepsilon u^{(1)} + \dots, \quad v = v^{(0)} + \dots$$

В нулевом приближении

$$L u^{(0)} + (A_0 - \mu^{(0)} \beta) u^{(0)} = 0 \quad L' v^{(0)} + A' u^{(0)} - \mu^{(0)} \beta' v^{(0)} = 0 \quad (2.18)$$

В силу оговоренного выше свойства матрицы A_0 , наибольшее значение $\mu^{(0)}$, при котором уравнения (2.18) имеют нетривиальное решение, есть нуль; при этом $u^{(0)} = \varphi_0, v^{(0)} = \psi_0$ (произвольную постоянную опускаем как несущественную). Уравнение первого приближения для u записывается теперь в виде

$$L u^{(1)} + A_0 u^{(1)} + A_1 \varphi_0 - \mu^{(1)} \beta \varphi_0 = 0 \quad (2.19)$$

Это уравнение разрешимо при

$$\mu^{(1)} = \frac{\langle \varphi_0^*, A_1 \varphi_0 \rangle}{\langle \varphi_0^*, \beta \varphi_0 \rangle}$$

Так как $\langle \varphi_0^*, \beta \varphi_0 \rangle$ положительно, исследуемое стационарное решение положительно и устойчиво ($\alpha > 0, \mu < 0$) при

$$\langle \varphi_0^*, A_1 \varphi_0 \rangle = \delta < 0, \quad \langle \varphi_0^*, \varphi_0 B \varphi_0 \rangle + \langle \varphi_0^*, \varphi_0 B' \psi_0 \rangle = -F < 0 \quad (2.20)$$

В этих условиях процесс протекает стационарно с конечной скоростью в отсутствие внешних источников радикалов. Условия (2.12) и $\lambda_1 > \lambda_0$, выведенные ранее, являются частным случаем неравенств (2.20).

Автор благодарит В. Г. Левича за интерес к работе и полезные обсуждения.

Поступила 8 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции, ОНТИ, Госхимиздат, 1934.
2. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1958.
3. Красносельский М. А. Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений. Гостехиздат, 1956.
4. Красносельский М. А. Положительные решения операторных уравнений. Физматгиз, 1962.
5. Wei F., Prater W., A new approach to first order Chemical reaction systems, Amer. Inst. Chem. Engrs. J., vol. 9, № 1, p. 30 (1963)
6. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. Гостехиздат, 1954.