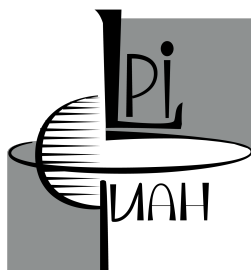


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук»



На правах рукописи

Якупов Эдуард Олегович

**Исследование механизмов формирования
пространственно-временных структур,
возникающих на движущемся фронте реакции**

Специальность 1.3.3. —
«Теоретическая физика»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Полежаев Андрей Александрович

Москва — 2025

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
1.1 Нелинейные структуры в процессах горения	11
1.2 Математические модели	14
1.2.1 Модель Фишера-КПП	15
1.2.2 Модель Фицхью-Нагумо	16
1.2.3 Модель Орегонатор	18
Глава 2. Образование автоволновых структур на движущемся фронте реакции в комбинациях феноменологических моделей	20
2.1 Модель Фицхью-Нагумо и модель Фицхью-Нагумо	21
2.2 Модель Фишера-КПП и Орегонатор	27
2.3 Модель Фишера-КПП и модель Фицхью-Нагумо	32
2.4 Заключение второй главы	36
Глава 3. Автоволновые структуры на фронте реакции в трехмерном пространстве	38
3.1 Модель	38
3.2 Спиральные структуры, возникающие на движущемся фронте	42
3.3 Кольцевые структуры, возникающие на движущемся фронте	45
3.4 Зависимость от скорости и толщины фронта	47
3.5 Заключение третьей главы	48
Глава 4. Неоднородные стационарные структуры на движущемся фронте в трехмерном пространстве	50
4.1 Модель	50
4.2 Диссипативные структуры на движущемся фронте	53
4.3 Зависимость толщины слоя, в котором формируются структуры, от глубины тьюринговской неустойчивости	55
4.4 Заключение четвертой главы	60

Глава 5. Механизм формирования спиральных волн на фронте горения водород-воздушной смеси	62
5.1 Введение	62
5.2 Редукция детальной модели	65
5.3 Устойчивость и динамика колебаний пламени	69
5.4 Динамика пламени в низкотемпературном слое фронта горения . . .	72
5.5 Модель процессов в низкотемпературной зоне фронта горения . . .	75
5.6 Образование спиральных структур в редуцированной модели . . .	78
5.7 Заключение пятой главы	83
Глава 6. Диссипативные структуры в модели, основанной на горении водорода	85
6.1 Анализ модели	85
6.2 Результаты численного моделирования	90
6.3 Заключение шестой главы	93
Заключение	94
Список литературы	95
Приложение А.	105
Приложение Б.	107
Приложение В.	109
Приложение Г.	112

Введение

Актуальность темы исследования. Явления пространственно-временной самоорганизации имеют место в системах различной природы: физической, химической, биологической. Изучение таких явлений часто представляет собой достаточно сложную научную проблему. В настоящей работе рассматривается специфический тип самоорганизации, а именно, возникновение структур на движущемся фронте. Такие явления могут возникать, в том числе, в химических системах, в которых реакция происходит не однородно в пространстве, а в виде распространяющихся волн. Особое внимание уделено системам горения, так как они демонстрируют экспериментально наблюдаемые структуры на движущихся фронтах, которые представляют для нас наибольший интерес. В данной работе в основном рассматриваются системы, в которых структуры на фронте формируются за счет диффузионно-тепловой неустойчивости, когда фронт пламени распространяется в предварительно смешанной газовой смеси.

Сложные пространственно-временные структуры, наблюдаемые в реальных системах, по всей видимости порождены их внутренней специфической иерархической природой. При построении моделей, описывающих такие явления, необходимо учитывать эту иерархию, а именно, рассматривать такие системы как состоящие из взаимосвязанных блоков или подсистем. Этот подход был успешно реализован для описания механизмов формирования сегментированных волн и осциллонов (локальных осциллирующих структур), наблюдаемых в реакции Белоусова-Жаботинского [1—3], протекающей в водо-масляной микроэмульсии. Пространственно-временные структуры на фронте волны реакции относятся к явлениям того же типа. Моделирование таких сложных процессов представляет собой актуальную задачу, решение которой может дать ключ не только к объяснению лежащих в основе механизмов, но и предложить пути для их регуляции.

Целью диссертации является разработка подходов к объяснению механизмов формирования сложных пространственных структур, в частности, возникающих на фронте реакции, а также применение этого подхода для исследования диффузионно-тепловых неустойчивостей в системах горения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать комплексный подход, позволяющий объяснить механизм формирования диссипативных и автоволновых структур на движущемся

фронте реакции, отражающий иерархическую структуру данного явления.

2. На примере иерархических систем, блоками которых являются простые базовые модели типа “реакция-диффузия”, в численных экспериментах продемонстрировать, что они способны описать возникновение пространственно-временных структур на движущемся фронте, в частности, спиральных и кольцевых волн, а также неоднородных диссипативных структур.
3. Исследовать зависимость формирования структур на фронте реакции от его характеристик — скорости движения и толщины.
4. На примере реакции горения водород-воздушной смеси продемонстрировать, что разработанный комплексный подход способен объяснить экспериментально наблюдаемые волновые структуры на фронте сферически расширяющегося пламени. А именно, в результате редукции модели с детальным механизмом горения водород-воздушной смеси, выделить блок, ответственный за образование структур.

Научная новизна: В диссертационной работе впервые сформулирован единый подход к объяснению широкого класса сложных пространственно-временных структур, возникающих в распределённых динамических системах. В основе этого подхода лежит учёт иерархической природы механизмов, ответственных за формирование таких структур. Соответствующие модели имеют блочную организацию, отражающую эту иерархичность. В рамках разработанного подхода можно описать широкий круг наблюдаемых явлений, но в данной работе основной акцент сделан на объяснении пространственно-временных структур, возникающих на движущемся фронте химической реакции. При этом не только удалось на примере относительно простых моделей, содержащих блоки, соответствующие известным классическим базовым моделям, впервые описать возникновение автоволновых и стационарных (Тьюринговских) структур на распространяющемся фронте в зависимости от его характеристик, но и успешно применить подход для объяснения механизма формирования спиральных волн на фронте горения водород-воздушных смесей, наблюдаемых в экспериментах при высоких давлениях. Впервые редукцией детальной модели горения водорода удалось выделить блок, ответственный за возникновение автоволн в низкотемпературном слое фронта горения, и сформулировать условия их возникновения в зависимости от параметров, в частности, от величины давления.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке общего подхода к моделированию сложных пространственно-временных явлений и применение этого подхода для объяснения механизма возникновения автоволновых и тьюринговских структур на распространяющемся фронте реакции, в частности, на фронте горения.

Практическая значимость работы заключается в применении этого подхода для качественного и количественного исследования устойчивости фронта горения, в частности водород-воздушных смесей при высоких давлениях, а также условий возникновения на нём структур, наблюдаемых в экспериментах. Это может быть полезно для определения оптимальных режимов распространения волны горения, а также в дальнейшем может быть применено для исследования и регуляции волн горения более сложных углеводородных смесей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Новый подход к объяснению формирования сложных пространственно-временных структур, основанный на концепции блочных иерархических моделей.
2. Анализ автоволновых и тьюринговских структур на фронте реакции с формулировкой критериев их существования, учитывающих параметры фронта, и демонстрацией этих результатов на примере классических феноменологических моделей.
3. Редукция полной модели горения водород-воздушной смеси при высоком давлении позволила выделить блок, ответственный за формирование автоволновых структур на фронте. На основе анализа редуцированной модели были установлены условия образования структур при повышении давления, а также выявлены механизмы их формирования, связанные с реакционно-диффузионными процессами в низкотемпературной зоне фронта.
4. Редуцированная модель позволяет охватить широкий класс структур на фронте, включая автоволновые, диссипативные и хаотические для набора параметров, соответствующих экспериментальным условиям.

Личный вклад. Результаты, представленные в диссертации, были получены автором лично либо при его непосредственном участии. В соавторстве с руководителем были разработаны модели формирования сложных структур на фронте реакции. Автором лично разработан и реализован комплекс программ для исследования этих моделей, проведен анализ их динамики, структуры и свойств

возникающих нелинейных волн, а также анализ чувствительности, что позволило выявить области существования различных режимов в пространстве параметров. Автор принимал активное участие в подготовке статей по теме диссертации, а также в представлении результатов на конференциях и семинарах.

Достоверность результатов подтверждается корректным использованием математических методов, тщательным тестированием использованных программ и сравнением с экспериментальными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях:

- XXV Международная конференция “Математика. Компьютер. Образование” (МКО-2018), 29 января—3 февраля 2018 г., Дубна, Россия;
- XXVI Международная конференция “Математика. Компьютер. Образование” (МКО-2019), 28 января—2 февраля 2019 г., Пущино, Россия;
- 12 Asia—Pacific Conference on Combustion (ASPACC-2019), 1—5 Июля 2019 г., Фукуока, Япония;
- 12-я Международная школа «Хаотические автоколебания и образование структур» (ХАОС-2019), 1—6 октября 2019 г., Саратов, Россия;
- XXVII Международная конференция “Математика. Компьютер. Образование” (МКО-2020), 27 января—1 февраля 2018 г., Дубна, Россия;
- XXX Всероссийская научная конференция “Нелинейные дни в Саратове для молодых-2023”, 15—19 мая 2023 г., Саратов, Россия;
- IV Международная конференция “Интегрируемые системы и нелинейная динамика”, 26—28 сентября 2023 г., Ярославль, Россия.

Публикации. По результатам диссертационной работы было опубликовано шесть статей в журналах из Белого списка, три из которых относятся к первому уровню:

1. Якупов Э. О., Полежаев А. А. Исследование механизма возникновения автоволновых структур на фронте реакции. //Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук. – 2018. – Т. 45. – С. 3—10.
2. Yakupov E. O. et al. Investigation of the mechanism of emergence of autowave structures at the reaction front //Physical Review E. – 2019. – Т. 99. – №. 4. – С. 042215.
3. Yakupov E. O., Gubernov V. V., Polezhaev A. A. Mathematical modeling of spatiotemporal patterns formed at a traveling reaction front //Chaos: An

- Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science. – 2020. – Т. 30. – №. 8. – С. 083147.
4. Якупов Э. О., Губернов В. В., Полежаев А. А. Моделирование волновых структур на фронте горения //Известия вузов. ПНД. – 2021. – Т. 29, – № 4. – С. 538—548.
 5. Якупов Э. О., Губернов В. В., Полежаев А. А. Теоретическое исследование образования неоднородных структур на фронте горения на основе редуцированной модели. //Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук. – 2022. – Т. 49. – №. 10. – С. 35—46.
 6. Yakupov E. O., Gubernov V. V., Polezhaev A. A. Formation of spiral structures in rich-hydrogen air flames at elevated pressures //International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Т. 49. – С. 784—795.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 4 приложений. Полный объём диссертации составляет 112 страниц, включая 40 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 113 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

Исследование процессов самоорганизации в системах различной природы является одним из ключевых направлений современной теоретической физики и междисциплинарных исследований. Эти явления, охватывающие широкий спектр областей [4—13] — от нелинейных волновых процессов и солитонов в физике до самоорганизации в химических реакциях и биологических системах. Они представляют собой сложную научную задачу, требующие глубокого понимания нелинейной динамики, исследование и решение обратных задач и универсальных механизмов формирования упорядоченных структур. Изучение самоорганизации позволяет не только раскрыть фундаментальные закономерности природы, но и предложить новые подходы к моделированию сложных систем. В этом контексте химические системы, способные к самоорганизации, относительно просты и могут дать ключ к пониманию фундаментальных механизмов, лежащих в основе этих явлений. Одним из важных примеров таких систем является реакция Белоусова-Жаботинского, которая открыла возможность более глубокого понимания причин и механизмов пространственно-временной самоорганизации.

В данной работе основное внимание уделяется специфическому аспекту самоорганизации: образованию структур на движущемся фронте. Этот феномен наблюдается в различных физико-химических системах, где процессы протекают в виде распространяющихся волн, создавая разнообразные пространственно-временные структуры. Примеры включают формирование периодических структур, таких как структуры Лизеганга [14], возникающие в результате выпадения осадка, образующегося в процессе реакции между предварительно разделенными и растворимыми реагентами, или сложные конфигурации, возникающие в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [15]. Особый интерес представляют процессы горения, в которых наблюдается богатое многообразие нелинейно-волновых структур, формирующихся как за счёт диффузионно-тепловых [16—18], так и гидродинамических [11; 19] неустойчивостей, при взаимодействии пламени со стенками [20—22] и в результате взаимодействия пламени с газофазным течением [13; 23].

Цель настоящей работы заключается в разработке подходов к объяснению механизмов формирования сложных пространственно-временных структур, в частности, возникающих на фронте реакции, а также в применении этого под-

хода в исследовании структур, образующихся за счёт диффузионно-тепловых неустойчивостей при горении водород-воздушных смесей. Такой подход не только расширит наше знание о пространственно-временной самоорганизации в химических системах, но и создаст основу для более глубокого понимания физических процессов в динамике горения.

В ряде экспериментов было продемонстрировано появление пульсаций, а также спиральных и кольцевых волн на фронте горения, распространяющегося в каналах различного диаметра [24—28]. Спиральные и кольцевые волны также были экспериментально обнаружены на фронтах сферически расширяющегося пламени [29—31]. Кроме распространения волн горения, при определенных условиях можно наблюдать появление пульсирующих, концентрических, спиральных, ячеистых нелинейно-волновых структур в неподвижном слое, когда пламя стабилизируется на пористой горелке [21; 22; 32—35]. Динамика этих нелинейных структур также может усложняться и приводить к формированию квазипериодических и хаотических режимов горения. На основе проведенного асимптотического [21; 34] и численного [22; 35] анализа было продемонстрировано, что возникновение таких режимов связано с диффузионно-тепловой неустойчивостью.

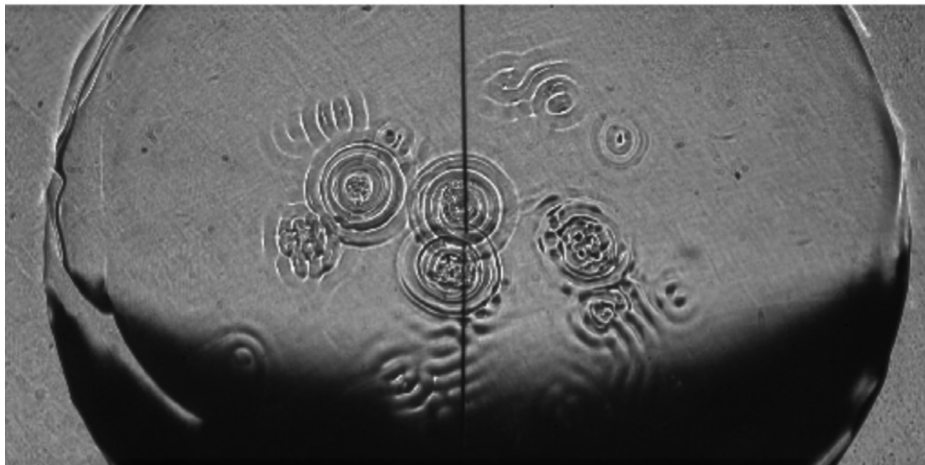


Рисунок 1.1 — Пример кольцевых структур на поверхности сферически расширяющегося пламени, полученные в экспериментах из работы [36]

Эксперименты, выполненные в работах [36], в которых наблюдаются пространственно-временные нелинейные структуры, дают в качестве примера следующую картину фронта пламени, представленную на рисунке 1.1. На

рисунке 1.1 показана фотография сферически расширяющегося пламени с явными кольцевыми структурами, возникающих на его поверхности. Эксперимент проводился в сложном аппарате, состоящем из двух камер, что удовлетворяет одновременному требованию к высокому давлению и оптическому наблюдению. Во вложенной камере, благодаря искровому зажиганию, возникает сферически расширяющееся пламя при постоянном давлении в несколько десятков атмосфер. Детали конструкции и методики эксперимента описаны в работе [37].

Для такого класса исследований в качестве топлива используются богатые водород-воздушные смеси, так как из-за их большого числа Льюиса они наиболее актуальны при изучении волновых диффузионно-тепловых неустойчивостей.

Необходимо отметить, что в приведенных выше примерах можно выделить два различающихся процесса. Первый процесс связан с формированием фронта горения, как это происходит, например, в случае с пламенем, стабилизированном на горелке, или с бегущей волной горения. Второй процесс связан с формированием определенных пространственно-временных структур внутри данного фронта реакции. Таким образом, система характеризуется пространственным разделением или иерархией, что необходимо учитывать при построении соответствующей математической модели.

1.1 Нелинейные структуры в процессах горения

С точки зрения анализа кинетики процессов горения и их роли в образовании нелинейно-волновых структур весьма важным представляется изучение процессов горения водорода. Водород, несмотря на то, что является простейшим химическим элементом, имеет достаточно сложную кинетическую схему окисления, включающую порядка двух десятков элементарных стадий [38; 39]. Кинетический механизм окисления водорода характеризуется небольшим числом промежуточных реагентов, что значительно упрощает построение детальных и редуцированных кинетических моделей и численное моделирование процесса горения. Это позволяет сосредоточиться на изучении фундаментальных условий формирования нелинейных структур без необходимости учета множества сопутствующих реакций, характерных для механизмов окисления более сложных углеводородных топлив.

В пламени водород-воздушной смеси возможно возникновение различных диффузионно-тепловых неустойчивостей, связанных с нарушением равновесия между переносом тепла и реагентов, которое выражается числом Льюиса Le , определяемым как отношение температуропроводности к коэффициенту диффузии реагентов. Диффузионно-тепловые неустойчивости в водород-воздушном пламени возникают как при бедном, так и при богатом составе смеси [40; 41]. В первом случае, т.е. когда в рассматриваемой системе число Льюиса меньше единицы, возникает ячеистая структура [42—45] или, в терминах нелинейной динамики, диссипативная (тьюринговская) структура, что проявляется в формировании неоднородного распределения температуры в плоскости фронта пламени, которое может влиять на пределы горючести и вызывать образование шариков пламени [46; 47], приводить к ускорению распространения волны горения [48—53]. Для числа Льюиса больше единицы, в богатой водород-воздушной смеси, фронт пламени может терять устойчивость по отношению к пульсирующей или волновой неустойчивости, что приводит к формированию различных нестационарных режимов горения [18; 54]. Возникновение пульсирующих неустойчивостей также влияет на пределы воспламеняемости, вызывая предварительное динамическое гашение и хаотизацию динамики горения [55—59]. Таким образом, анализ диффузионно-тепловых неустойчивостей в водород-воздушном пламени является важной проблемой, особенно с учетом перспектив использования водорода в качестве энергоносителя.

Существенное количество имеющихся работ посвящено анализу пульсирующих неустойчивостей, возникающих при распространении пламени предварительно перемешанной водород-воздушной смеси [60—67], в сферически расширяющемся пламени [36; 68], а также неустойчивостям, возникающим на слое пламени, стабилизированном на плоской горелке [69; 70] и пламени в микропотоковых реакторах [71]. Случай свободно распространяющегося пламени хорошо изучен как в рамках моделей с редуцированными [65; 66; 72; 73], так и с детальными механизмами реакций [60—64; 67; 74]. В этих работах показано, что для возникновения колебательных неустойчивостей при нормальных условиях коэффициент избытка горючего φ находится в пределах от 7.16 до 8.47. Неопределенность в предсказании критического значения обусловлена чувствительностью этой характеристики к выбору детального механизма реакции модели. В частности, различные детальные механизмы водород-воздушного горения дают разные оценки критических параметров для потери устойчивости [67]. В работе [75]

предложено использовать значения критических параметров потери устойчивости для верификации кинетических механизмов. Другой важной характеристикой колебательной неустойчивости является частота колебаний пламени, которая может изменяться от десятков до сотен герц в зависимости от выбора детального механизма реакции. Несмотря на количественные различия в оценке характеристик пульсирующих диффузионно-тепловых неустойчивостей, о которых говорилось выше, все работы по устойчивости свободно распространяющегося водород-воздушного пламени качественно согласуются при описании поведения границы устойчивости. В частности, при уменьшении коэффициента избытка топлива водород-воздушной смеси критическое давление и частота пульсаций возрастают. В работе [60; 68; 76] установлено, что качественно граница устойчивости хорошо описывается критерием Сивашинского [42] для возникновения диффузионно-тепловых колебаний в моделях с одностадийной необратимой реакцией в пределе асимптотически больших чисел Зельдовича. В соответствии с этим критические значения чисел Льюиса и Зельдовича связаны простым алгебраическим соотношением $(Le - 1)Ze = \kappa_c$, где κ_c - постоянная, которая аналитически оценивается в работе [42] как $4(1 + \sqrt{3})$. В работе [76] допускается, что κ_c может зависеть от конкретных моделируемых условий системы.

Несмотря на то, что в прошлом было проведено много исследований по изучению пульсирующих неустойчивостей для плоского свободно распространяющегося пламени водорода, реализовать и наблюдать их в экспериментах как с самим водородом, так и с другими углеводородными видами топлива довольно сложно. Как правило, пульсирующая неустойчивость возникает вблизи пределов горения смесей в условиях, когда пламя очень чувствительно к внешним возмущениям и дополнительным теплотерям из-за естественной конвекции или взаимодействия со стенками горелки. В работах [36; 68] показано, что сферически расширяющееся пламя может быть использовано для экспериментального наблюдения возникновения диффузионно-тепловых неустойчивостей, которая проявляется в виде объемных колебаний или формирования спиральных и кольцевых волн на фоне расширяющегося богатого водород-воздушного пламени. Отметим, что диффузионно-тепловая неустойчивость может проявляться в астрофизических системах [77], хотя кинетика реакций и процессов переноса в этом случае будет иная. Следует отметить, что такие же структуры возникают и в бедном пламени тяжелых углеводородных топлив с бутаном [36] и н-бутанолом [31]. Во всех случаях топливные смеси характеризуются числами Льюиса больше единицы, а

образование пульсаций обусловлено диффузионно-тепловой неустойчивостью. В случае водород-воздушных смесей обнаружено [68], что расположение границы устойчивости в плоскости параметров давление/коэффициент избытка топлива находится вблизи критических параметров свободно распространяющихся волн водород-воздушного пламени. При изменении значений параметров в сторону от границы в область, соответствующую неустойчивому пламени, возможно возникновение сложных нелинейных структур в виде кольцевых и спиральных волн.

Образование таких структур хорошо известно в рамках химической динамики, например, в реакции Белоусова-Жаботинского [7]. В то время как в системах горения образование спиралей и кольцевых волн, наблюдаемых в экспериментах, не получило достаточного теоретического объяснения.

Изучение структур в процессах горения водорода имеет непосредственное прикладное значение в контексте развития водородной энергетики и технологий топливных элементов. Понимание механизмов формирования и эволюции нелинейных структур критически важно для разработки эффективных и безопасных систем хранения и использования водорода в энергетических установках.

1.2 Математические модели

Параграф посвящён ознакомлению с несколькими подсистемами, достаточно простыми и естественными, с одной стороны, и позволяющими качественно продемонстрировать поведение пространственно-временных структур, с другой. Далее кратко описаны базовые математические модели — уравнения Фицхью-Нагумо, Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова и “Орегонатор”, которые в данной работе будут служить элементами более сложных систем. В следующей главе представлены результаты численных расчетов в двумерном и трёхмерном пространстве с использованием нескольких блочных схем из комбинации представленных моделей.

1.2.1 Модель Фишера-КПП

Одним из наиболее известных и широко применяемых уравнений в теории нелинейных процессов является уравнение Фишера-КПП (Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова). Это уравнение представляет собой классический пример системы типа “реакция-диффузия” и описывает взаимодействие двух ключевых процессов: локальной реакции и пространственной диффузии. Уравнение Фишера-КПП было независимо предложено Р. Фишером [78] в 1937 году для описания распространения генов в популяции, а также А. Колмогоровым, И. Петровским и Н. Пискуновым [79] для анализа волновых процессов в биологических системах. Уравнение настолько универсальное, что используется в экологии и биологии для моделирования роста и миграции популяций [80; 81], движения клеток [82—84], в физике плазмы и горения [85—87], в экономике и социологии [88]. В безразмерном одномерном случае уравнение с логистической нелинейностью имеет вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = ku(1 - u) + D_u \Delta u, \quad (1.1)$$

где $u(x, t)$ — переменная, описывающая состояние системы, концентрацию вещества, плотность популяции или вероятность, k — параметр, отвечающий за скорость роста, а D_u — коэффициент диффузии. Удобство и универсальность уравнения Фишера-КПП заключается в его способности к образованию фронтов реакции. Это явление можно наблюдать при заданном начальном состоянии, например, в виде логистической кривой вида $u(0, x) = 1/(1 + e^x)$ и граничных условий $u(t, -\infty) \rightarrow 1$ и $u(t, +\infty) \rightarrow 0$.

Таким образом, решение уравнения (1.1) образует волну переключения между неустойчивым состоянием $u = 0$ и устойчивым $u = 1$, которая движется с определенной скоростью. Это легко представить на примере горения, когда величина u показывает продукт, полученный в результате прохождения волны горения со скоростью $\sim 2\sqrt{kD_u}$ в направлении x , подробнее в работах [79; 89]. Пример решения уравнения Фишера-КПП представлен на рисунке 1.2.

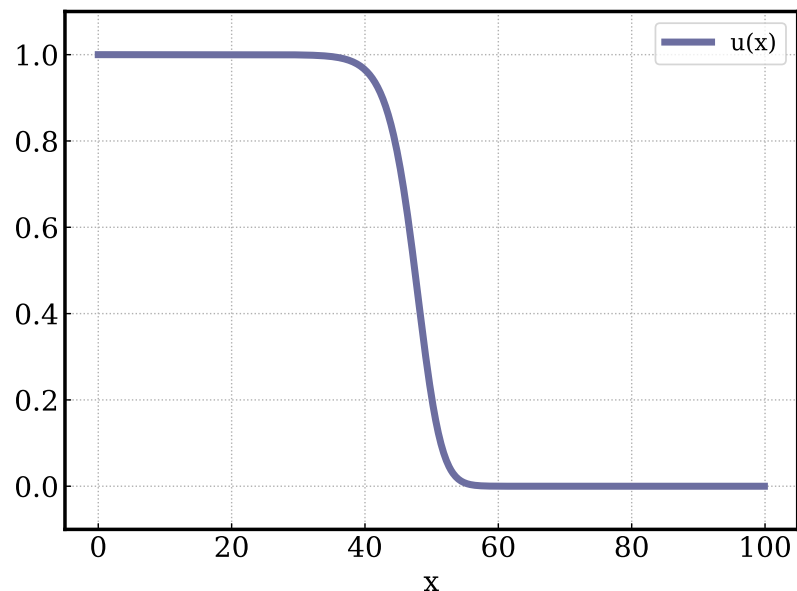


Рисунок 1.2 — Волна переключения, полученная из решения уравнения

$$u_t = u(1 - u) + u_{xx}.$$

1.2.2 Модель Фицхью-Нагумо

Уравнение Фицхью-Нагумо представляет собой упрощенную версию известной модели Ходжкина-Хаксли [90], описывающей генерацию и распространение потенциала действия в нейронах и других возбудимых средах. Система уравнений была впервые предложена в 1961 году Р. Фицхью [91] для моделирования распространения нервного импульса, а затем модифицирована в 1962 году Д. Нагумо [92] для описания процесса распространения пламени. Модель Фицхью-Нагумо стала важным инструментом в теоретической нейробиологии и нелинейной динамике, имеет большое количество интересных свойств и может демонстрировать богатую динамику, включая появление устойчивых или неустойчивых структур и волновых режимов.

Модель содержит два уравнения. Первое уравнение описывает пространственную динамику переменной u , в случае нервного импульса соответствующей потенциалу на мембране клетки. Второе уравнение в этом случае описывает динамику ионных каналов. Модель может быть представлена в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon} [u(a - u)(u - 1) - v] + D_u \Delta u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= u - bv + D_v \Delta v, \end{aligned} \tag{1.2}$$

где u и v — переменные, соответствующие концентрациям, напряжению и так далее, в зависимости от исследуемой задачи (при учете, что u будет иметь статус «активатора», а v в таком случае — «ингибитора»). За соотношение временных масштабов в такой динамической модели отвечает параметр ε . Можно отметить, что при условии $\varepsilon \ll 1$, u — быстрая переменная, а v — медленная. Постоянные параметры a и b берутся из экспериментов или, в случае численного моделирования, определяют взаимное расположение изоклин, что явно влияет на состояние системы. Диффузионные члены в уравнении (1.2) описывают процессы переноса в пространственно-распределённой системе.

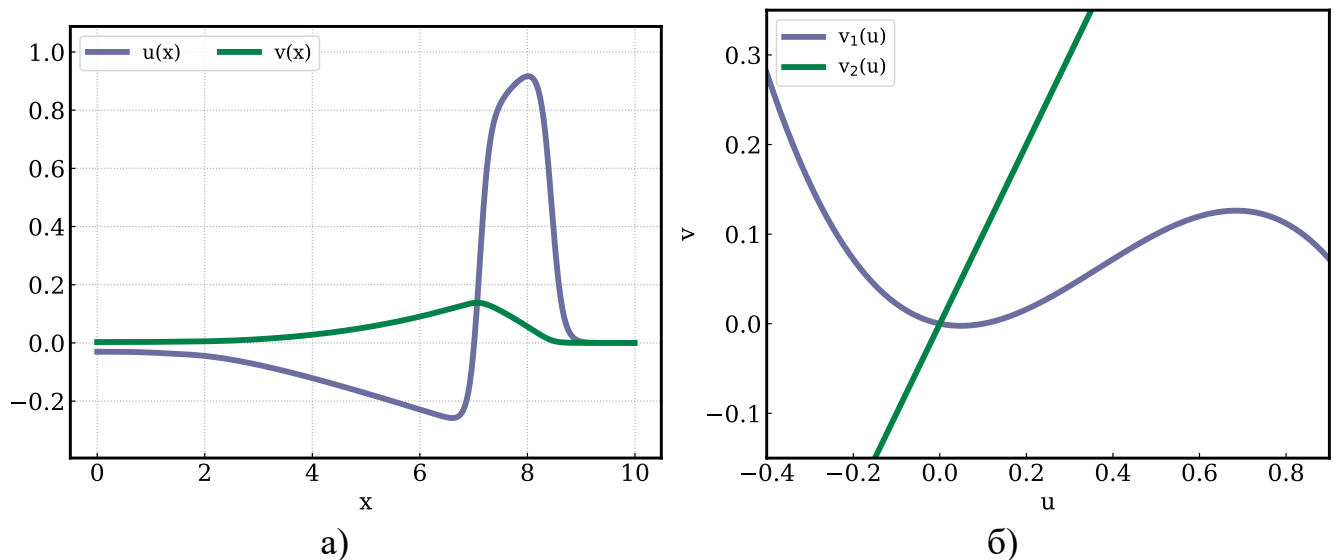


Рисунок 1.3 — На рисунке 1.3а продемонстрировано одномерное, вдоль пространственной координаты x , численное решение модели (1.2). Параметры, соответствующие возбуждённому состоянию: $D_u = 1.0$, $D_v = 0$, $\varepsilon = 1/500$, $a = 0.2$, $b = 1.0$. На рисунке 1.3б продемонстрированы изоклины точечной модели при тех же параметрах.

Несмотря на упрощения, модель сохраняет основные качественные характеристики динамики нейрона, включая генерацию потенциала действия и рефрактерный период. Модель Фицхью-Нагумо может быть применена не только к нейронам, но и к другим возбудимым системам в биологии и химии. Модель продолжает использоваться в современных исследованиях, направленных на изучение возникновения структур [93—96].

1.2.3 Модель Орегонатор

Модель Орегонатор, предложенная Филдом и Нойесом [97] в 1970-х годах, является одной из ключевых моделей в теории нелинейной динамики и химической кинетики. Она была разработана для описания сложных колебательных процессов, наблюдаемых в реакции Белоусова-Жаботинского [2], которая стала классическим примером автоколебательных химических реакций. Реакция Белоусова-Жаботинского демонстрирует такие явления, как периодические изменения концентрации реагентов, образование пространственных структур (например, спиральных волн) и переходы между различными режимами динамики, что делает её важным объектом для изучения самоорганизации в химических системах.

Исходно модель Орегонатор описывается системой из пяти химических реакций, которые учитывают ключевые стадии реакции Белоусова-Жаботинского, включая окисление в растворе малоновой кислоты в присутствии катализатора (например, церия или бромата калия). Однако для упрощения анализа и численного моделирования эта система сводится к трём безразмерным дифференциальным уравнениям, которые описывают динамику концентраций продуктов. Эти уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} &= qw - wu + u - u^2, \\ \varepsilon' \frac{\partial w}{\partial t} &= -qw - wu + fv, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= u - v,\end{aligned}\tag{1.3}$$

где u , w и v — безразмерные переменные, соответствующие концентрациям промежуточных веществ; ε , ε' , f и q — параметры модели, определяющие временные масштабы и кинетические свойства системы, требования к которым подробно описаны в соответствующей литературе [98].

При учете того, что w — быстрая переменная (так как $\varepsilon' \ll \varepsilon$ [98]), можно свести систему до модели двухкомпонентного Орегонатора, или модели Тайсона-

Файфа [98], которой и будем пользоваться в дальнейшем:

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} &= u(1-u) + fv \frac{q-u}{q+u}, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= u-v,\end{aligned}\tag{1.4}$$

Если в модели учесть процессы переноса, в частности диффузии, добавив в неё соответствующие члены $D_u \Delta u$ и $D_v \Delta v$, то она, как и предыдущая, способна описывать нелинейные пространственно-временные явления. Пример одномерного решения и изоклины точечной системы показаны на рисунке 1.4а.

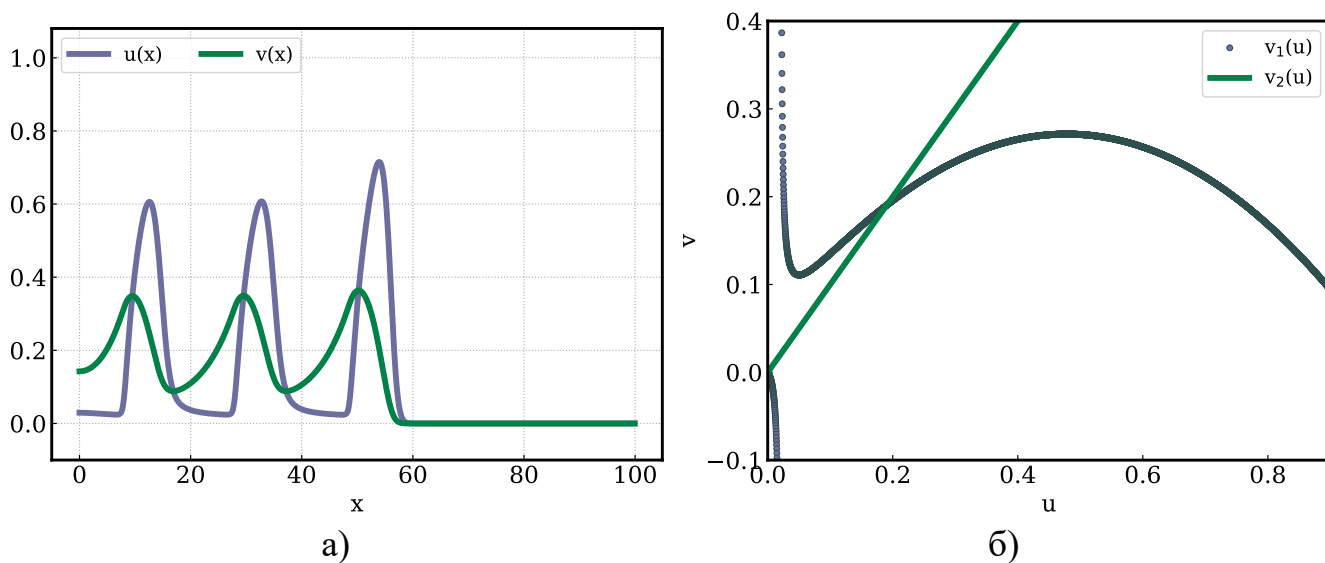


Рисунок 1.4 — На рисунке 1.4а продемонстрировано одномерное, вдоль пространственной координаты x , численное решение распределённой модели (1.4) при параметрах, соответствующих режиму осцилляций: $f = 1.0$, $q = 0.02$, $\varepsilon = 1/500$. В первое уравнение добавлен диффузионный член с коэффициентом $D_u = 1.0$. На рисунке 1.4б продемонстрированы изоклины точечной модели при тех же параметрах.

Глава 2. Образование автоволновых структур на движущемся фронте реакции в комбинациях феноменологических моделей

В данной главе предлагается иерархический подход для описания сложных пространственно-временных структур, в частности, автоволновых структур на движущемся фронте, и на примере известных простых моделей демонстрируется, как на основе этого подхода может быть объяснено возникновение как движущихся на фронте, так и стационарных структур.

Выдвигаемая в данной работе гипотеза о том, что сложные пространственно-временные структуры на движущемся фронте реакции можно описать с помощью иерархической модели, предполагает наличие двух подсистем. Одна подсистема описывает движущийся фронт, а вторая — возникающие на нём структуры. Важно, что первая подсистема параметрически влияет на вторую. Это позволяет описать такую сложную конфигурацию, схематично представленную на рисунке 2.1, когда вдоль вертикальной оси движется некий слой, который будем называть фронтом и описывать первой подсистемой, а внутри фронта формируются структуры, которые будем описывать второй подсистемой.

В данной и следующей главах продемонстрировано, что в рамках такого подхода удаётся описать неоднородные структуры как автоволновые — спираль-

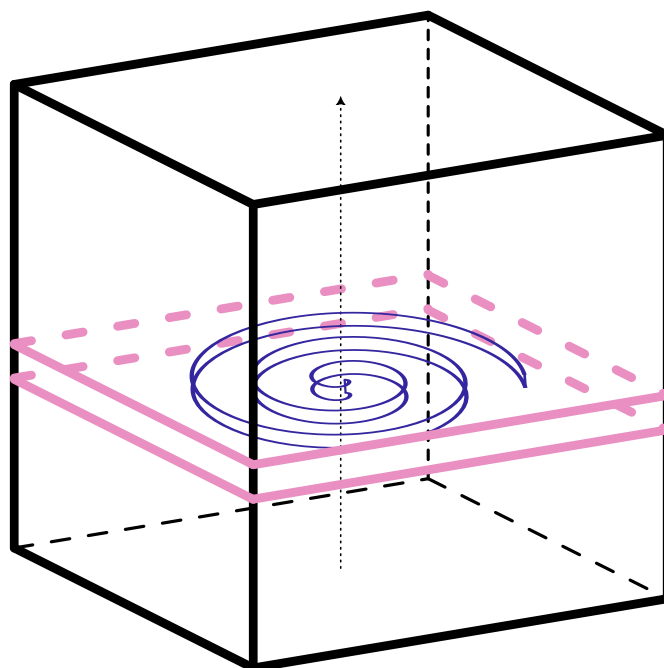


Рисунок 2.1 — Иллюстрация автоволновой структуры (в данном случае, спиральной волны) на движущемся фронте.

ные и кольцевые, так и стационарные, возникающие на фронте реакции. В следующей главе будет рассмотрено возникновение структур на движущемся фронте в трехмерном пространстве. Цель же данной главы — продемонстрировать принципиальную возможность описания структур на фронте с использованием блочных моделей. Поэтому будет рассматриваться простейшая — пространственно-двумерная — ситуация, когда плоская волна движется вдоль одной оси y и описывается первой подсистемой, а структуры формируются внутри получившегося фронта, но распространяются вдоль оси x и описываются второй подсистемой. В качестве блоков (подсистем) рассмотрим три комбинации из известных простых моделей: Фицхью-Нагумо, Фишера-КПП и Орегонатор.

Для каждой из комбинаций моделей будут рассмотрены две пространственные конфигурации: отрезок цилиндра, когда одна ось направлена вдоль его направляющей, а другая вдоль его оси, и прямоугольная область. В первом случае будет показано, как возникает волна, бегущая по спирали по поверхности цилиндра. Во втором случае продемонстрируем, как локальный пейсмейкер, расположенный на одной из осей области, генерирует периодические волны на фронте, движущемся в перпендикулярном направлении. Первый случай является двумерным аналогом спиральных волн, а второй — кольцевых волн в трёхмерном пространстве.

2.1 Модель Фицхью-Нагумо и модель Фицхью-Нагумо

Рассмотрим первую комбинацию феноменологических моделей, состоящую из двух систем уравнений Фицхью-Нагумо [91; 92], которые были описаны ранее в 1.2.2:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{1}{\tau} [g(g - 0.1)(1 - g) - h] + D_g \Delta g, \quad (2.1a)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = g - h + D_h \Delta h, \quad (2.1b)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} [u(u - \alpha(g))(1 - u) - v] + D_u \Delta u, \quad (2.1c)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v + D_v \Delta v. \quad (2.1d)$$

Уравнения (2.1a—2.1б) описывают первый блок, который отвечает за формирование фронта. Уравнения (2.1в—2.1г) соответствуют второму блоку, который отвечает за формирование структур внутри фронта. Связь между первой и второй подсистемами определим через соответствующее уравнение:

$$\alpha(g) = a - bg. \quad (2.2)$$

Так как уравнения (2.1) рассматриваются в случае двух пространственных переменных, то оператор Лапласа имеет вид $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. Стационарная точка системы (2.1) $(g_0, h_0, u_0, v_0) = (0, 0, 0, 0)$.

Для возникновения автоволн принципиально важно, чтобы коэффициент диффузии первой переменной g и u , “активатора”, был существенно больше коэффициента диффузии второй переменной h и v — “ингибитора”: $D_u \gg D_v$, $D_g \gg D_h$ [4; 89; 99]. Кроме этого, временной масштаб “активаторных” переменных должны быть меньше “ингибиторных”, то есть значения параметров τ и ε должны быть значительно меньше единицы [100]. Связь между подсистемами вводится с помощью функцией $\alpha(g)$ во втором блоке. В каждой точке пространства значение α определяет, в каком состоянии находится система уравнений Фицхью-Нагумо: в невозбудимом, возбуждимом, колебательном. Так, для точечной подсистемы (2.1в—2.1г) возбуждимому режиму соответствуют значения $0 < \alpha < 0.4$, невозбудимому — $\alpha \geq 0.4$, автоколебательный режим достигается при $\alpha < 0$. Соответствующий параметр в первой подсистеме (2.1a—2.1б) зафиксирован на значении 0.1. Параметры a и b в уравнении связи (2.2) подбираются таким образом, чтобы значение α на фронте переводило состояние подсистемы из невозбудимого в возбуждимое или в колебательное.

Численное моделирование проводилось в квадратной области Ω со стороной $r = 20$ с пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.02$ и шагом по времени $\delta t = 0.0002$. Набор параметров системы уравнений (2.1—2.2) был выбран в следующем виде: $\tau = 0.005$, $D_g = 0.1$, $D_h = 0$, $\varepsilon = 0.002$, $D_u = 1$, $D_v = 0$, $a = 0.5$, $b = 0.5$, при котором наблюдается типичное автоволновое поведение для каждого блока. Расчёт проводился с помощью разделения по физическим процессам, в котором диффузионная часть считается разностным методом переменных направлений Peaceman-Rachford [101], а реакционная часть — методом Рунге-Кутты 4-го порядка [102; 103] (см. Приложение В).

Рассмотрим решение уравнений (2.1) на поверхности цилиндра. В качестве граничных условий выбираем циклические условия вдоль оси x и нулевые потоки

вдоль оси y :

$$\begin{aligned}
 g(t,0,y) &= g(t,r,y), & \frac{\partial g}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial g}{\partial x}(t,r,y), \\
 h(t,0,y) &= h(t,r,y), & \frac{\partial h}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial h}{\partial x}(t,r,y), \\
 u(t,0,y) &= u(t,r,y), & \frac{\partial u}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial u}{\partial x}(t,r,y), \\
 v(t,0,y) &= v(t,r,y), & \frac{\partial v}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial v}{\partial x}(t,r,y), \\
 \frac{\partial g}{\partial y}(t,x,0) &= \frac{\partial h}{\partial y}(t,x,0) = \frac{\partial u}{\partial y}(t,x,0) = \frac{\partial v}{\partial y}(t,x,0) = 0, \\
 \frac{\partial g}{\partial y}(t,x,r) &= \frac{\partial h}{\partial y}(t,x,r) = \frac{\partial u}{\partial y}(t,x,r) = \frac{\partial v}{\partial y}(t,x,r) = 0,
 \end{aligned}$$

где $0 \leq x \leq r$, $0 \leq y \leq r$.

Для того, чтобы в первой подсистеме (2.1а–2.1б) сформировалась волна, движущаяся вдоль оси y вверх, достаточно в качестве начальных условий задать вблизи $y = 0$ для всех x малое отклонение от состояния равновесия. После некоторого переходного периода формируется автомодельное решение в виде волны, движущейся с некоторой постоянной скоростью.

Уравнение связи (2.2) приводит $\alpha(g)$ на движущемся фронте к значениям, соответствующим возбудимому режиму второй подсистемы (2.1в–2.1г), в то время как вне фронта значения $\alpha(g)$ соответствуют невозбудимому режиму. В качестве начальных условий для этой подсистемы вдоль оси x при всех y было использовано решение одномерного уравнения Фицхью-Нагумо (см. 1.2.2). После некоторого переходного периода решение второй пары уравнений (2.1в–2.1г) принимает вид бегущей волны в области параметров, соответствующих возбудимому режиму, то есть только на фронте, формируемом первой подсистемой, в то время как вне фронта решение релаксирует к стационарному. Результат численного моделирования представлен на рисунке 2.2, на котором изображены несколько моментов времени для функции $u(t,x,y)$.

На фрагменте 2.2А показано начальное распределение переменной u с рефрактерной (невозбудимой) зоной, которой соответствует красный цвет, что обеспечивает движение волны в положительном направлении. На фрагментах 2.2Б–2.2В видно, как вне узкого фронта движущейся волны, обозначенного горизонтальными линиями, значения u близки к стационарным, так как в этих областях $\alpha(g) \geq 0.4$. Внутри фронта значения α соответствуют возбудимому режиму, что приводит к формированию и движению автоволны. Стоит отметить, что движение

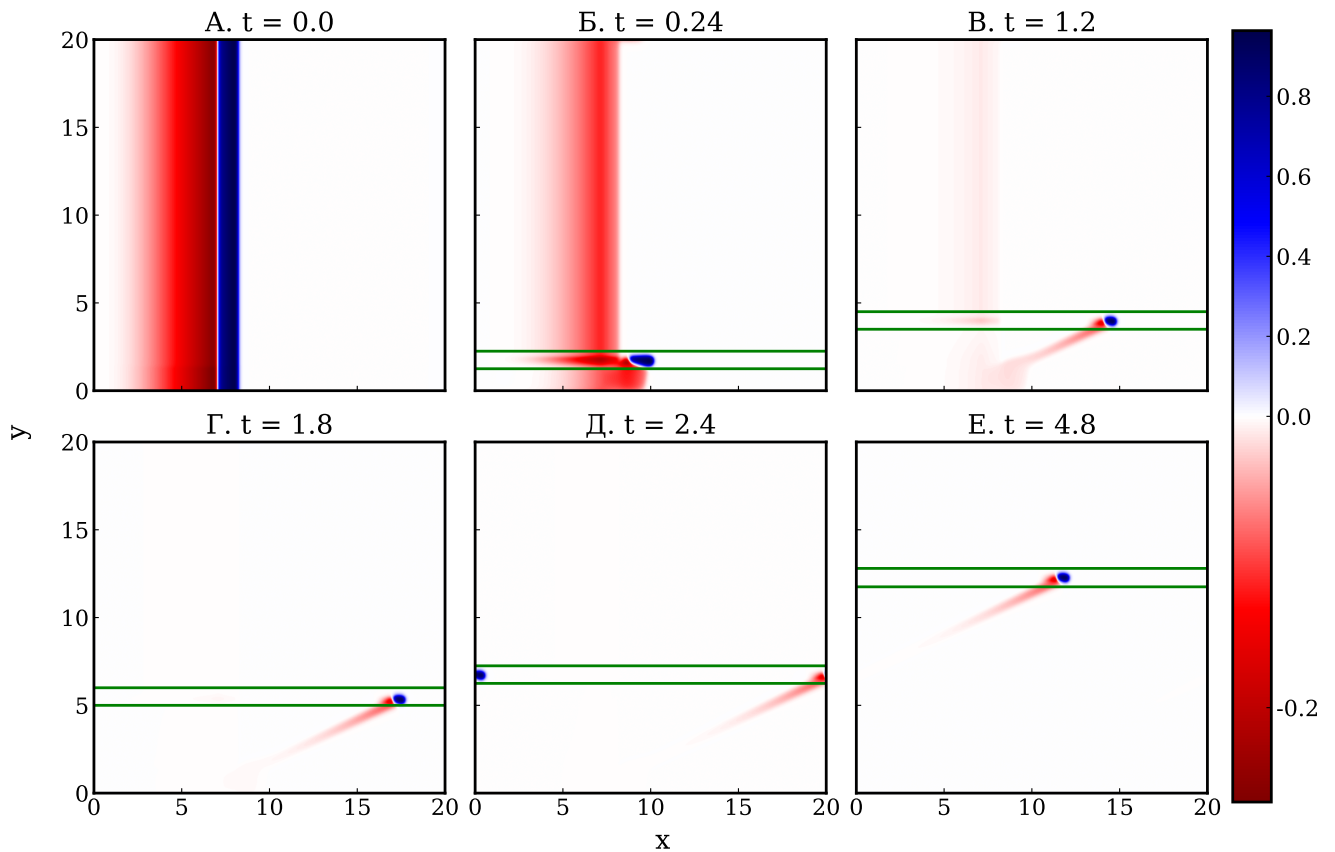


Рисунок 2.2 — Результат численного моделирования системы, состоящей из пары уравнений Фицхью-Нагумо (2.1), с периодическими граничными условиями вдоль оси x . На фрагментах (А—Е) показана переменная $u(x, y)$ в моменты времени $t = 0.00, 0.24, 1.2, 1.8, 2.4, 4.8$. На фрагментах видно, как из предварительно заданной поперечной волны на фрагменте А формируется сегмент (Б—В) и распространяется вдоль узкого слоя, который в свою очередь движется снизу вверх (Г—Е). В силу периодических граничных условий сегмент волны, достигнув правой границы области интегрирования, появляется слева.

фронта вдоль оси y определяется переменной g первой подсистемы. На фрагментах 2.2Г—2.2Е показано, как при имеющихся периодических граничных условиях вдоль оси x наблюдаемое автоволновое решение сохраняется в рассматриваемой области.

Полученное таким образом решение, по сути, представляет собой волну, движущуюся по спиральной траектории по поверхности цилиндра.

Теперь рассмотрим случай, когда на фронте волны у левого края области вторая подсистема в силу уравнения связи (2.2) переходит в автоколебательный режим, т.е. для $0 \leq x < 1$ и для всех y $\alpha(g) = 0.5 - 0.8g$, при этом в остальной области, как и раньше $\alpha(g) = 0.5 - 0.5g$. Такая конфигурация позволяет создать источник колебаний, своего рода пейсмейкер, который испускает импульсы,

формирующиеся только в пределах фронта волны, определённой первой подсистемой, и двигающиеся вместе с этим фронтом.

В качестве граничных условий используем нулевые потоки по всем переменным на всех границах области:

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial g}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial h}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial v}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0,\end{aligned}$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω .

Начальные условия для переменных g и h имеют тот же вид, что и в предыдущем случае, т.е. представляют собой затравку плоской волны на нижней границе области. Для переменных u и v достаточно задать в качестве начальных условий малое отклонение от стационара, чтобы перевести пейсмейкер на фронте волны в колебательный режим.

Численное моделирование проводилось в квадратной области размером $r = 20$ с шагом по времени $\delta t = 0.001$ и пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.02$ при указанном выше наборе параметров системы (2.1): $\tau = 0.005$, $D_g = 0.1$, $D_h = 0$, $\varepsilon = 0.002$, $D_u = 1$, $D_v = 0$. Результат численного моделирования с изменёнными граничными условиями представлен на рисунке 2.3.

На фрагменте 2.3А показано, как из начального состояние u^0 , соответствующее малому отклонению стационара, начинает формироваться волна, исходящая из колебательной области. На фрагментах 2.3Б—2.3В видно, как вне узкого фронта движущейся волны, отмеченного горизонтальными линиями, значения u близки к стационарным, так как в этих областях $\alpha(g) \geq 0.4$. Внутри фронта значения α соответствуют возбуждённому режиму всюду, кроме левой части, обозначенной пунктирной линией, где режим колебательный, что приводит к генерации автоволн в этой области и их движению вдоль фронта. На фрагментах 2.3Г—2.3Е показано, как внутри движущегося вдоль оси y фронта формируются и распространяются импульсы.

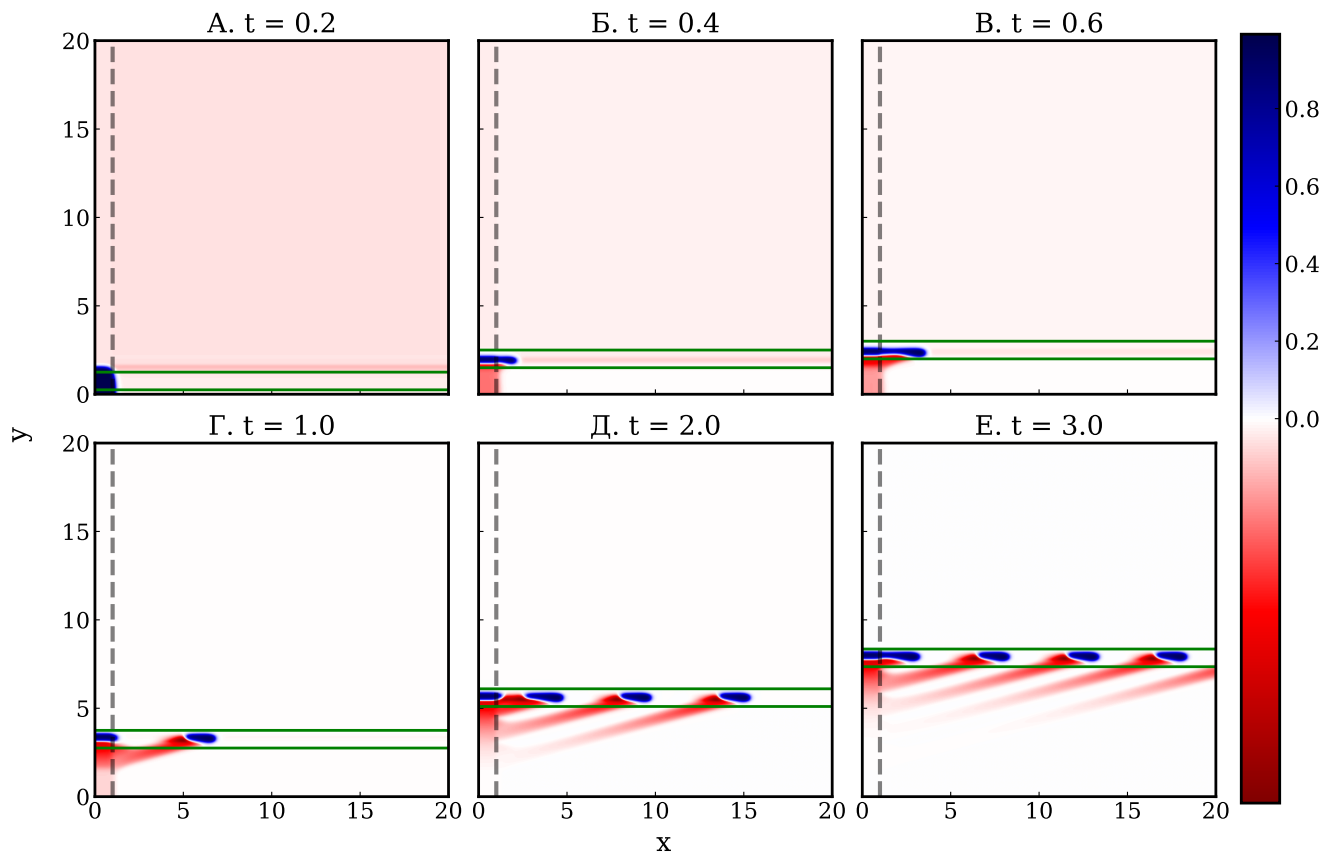


Рисунок 2.3 — Результат численного моделирования системы (2.1), состоящей из пары уравнений Фицхью-Нагумо, с нулевыми потоками на границах. На фрагментах (А—Е) показаны последовательные моменты времени для переменной u в моменты времени $t = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0, 3.0$, на которых видно, как возникающий у левой границы импульс распространяется вправо вдоль узкого слоя, который в свою очередь движется снизу вверх. Колебательная область, служащая источником импульсов, обозначена пунктирной линией.

2.2 Модель Фишера-КПП и Орегонатор

Рассмотрим вторую комбинацию феноменологических моделей, в которой первый блок, отвечающий за формирование фронта, заменён на уравнение Фишера-КПП (1.1). Такой выбор замены исходит из идеи отойти от четырехкомпонентной системы к более простой трехкомпонентной. В качестве второго блока, который отвечает за формирование структур внутри фронта, используем Орегонатор (см. 1.2.3).

$$\frac{\partial g}{\partial t} = kg(1 - g) + D_g \Delta g, \quad (2.3a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[u(1 - u) + f(g)v \frac{q - u}{q + u} \right] + D_u \Delta u, \quad (2.3б)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v + D_v \Delta v. \quad (2.3в)$$

Связь между первой и второй подсистемами определим через соответствующее уравнение:

$$f(g) = a - bg(1 - g). \quad (2.4)$$

Как и в предыдущем случае рассмотрим решение уравнений (2.3) на поверхности цилиндра. В качестве граничных условий выбираем циклические условия вдоль оси x и нулевые потоки вдоль оси y :

$$\begin{aligned} g(t,0,y) &= g(t,r,y), & \frac{\partial g}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial g}{\partial x}(t,r,y), \\ u(t,0,y) &= u(t,r,y), & \frac{\partial u}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial u}{\partial x}(t,r,y), \\ v(t,0,y) &= v(t,r,y), & \frac{\partial v}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial v}{\partial x}(t,r,y), \\ \frac{\partial g}{\partial y}(t,x,0) &= \frac{\partial u}{\partial y}(t,x,0) = \frac{\partial v}{\partial y}(t,x,0) = 0, \\ \frac{\partial g}{\partial y}(t,x,r) &= \frac{\partial u}{\partial y}(t,x,r) = \frac{\partial v}{\partial y}(t,x,r) = 0, \end{aligned}$$

где $0 \leq x \leq r$, $0 \leq y \leq r$.

Для возникновения автоволн во второй подсистеме (2.3б—2.3в) коэффициент диффузии “активаторной” переменной u должен быть больше “ингибиторной” v , то есть $D_u \gg D_v$ [89], а значение параметра ε , влияющего на “быстроту” переменной u , должно быть значительно меньше единицы [100].

Начальное условие для переменной g выбрано в виде сигмоидной функции $(1 + e^{y/\sqrt{D_g}})^{-1}$. После некоторого переходного периода формируется автомодельное решение уравнения Фишера-КПП (2.3а) в виде волны переключения. Такой профиль функции $g(t, x, y)$ (см. рисунок 1.2) требует отказаться от линейного вида уравнения связи, как в предыдущем параграфе (2.2), и перейти к квадратичному виду (2.4), для того чтобы сохранить основное требование к уравнению связи — регулировать состояние системы локально на фронте.

В численных экспериментах для системы (2.3) использовались следующие параметры, допускающие появление волны переключения и автоволнового решения для уравнения Фишера-КПП и Орегонатора, соответственно: $k = 1$, $D_g = 0.25$, $\varepsilon = 0.02$, $q = 0.02$, $D_u = 1$, $D_v = 0$. Параметры в уравнении связи (2.4) приняты равными $a = 4$ и $b = 9$, что меняет значение f от $f \approx 4$, при котором Орегонатор находится в невозбудимом режиме вне фронта, до $f \approx 2$ внутри фронта, при котором Орегонатор переходит в возбудимый режим. Численное моделирование проводилось в квадратной области размером $r = 20$ с шагом по времени $\delta t = 0.0002$ и пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.02$. Расчёт проводился с помощью разделения по физическим процессам, в котором диффузионная часть считается разностным методом переменных направлений Рунге-Кутты 4-го порядка [101], а реакционная часть — методом Рунге-Кутты 4-го порядка [102; 103] (см. Приложение В).

В качестве начальных условий для подсистемы (2.3б—2.3в) вдоль оси x при всех y было использовано решение одномерной модели Орегонатора (см. 1.2.3). После некоторого переходного периода решение второй пары уравнений (2.3б—2.3в) принимает вид бегущей волны в области параметров, соответствующих возбудимому режиму, то есть только на фронте, формируемом первой подсистемой, в то время как вне фронта решение релаксирует к стационарному состоянию.

В результате численного моделирования системы (2.3—2.4) с заданными начальными и граничными условиями в первой подсистеме для функции $g(t, x, y)$ формируется плоский фронт в виде волны переключения, которая движется вверх вдоль оси y . Уравнение связи (2.4) приводит $f(g)$ на движущемся фронте к значениям, соответствующим возбудимому режиму Орегонатора, в то время как вне фронта значения $f(g)$ соответствуют невозбудимому режиму. Решение второй пары уравнений (2.3б—2.3в) принимает вид бегущей волны в области параметров, соответствующих возбудимому режиму, то есть только на фронте, определяемом $g(t, x, y)$.

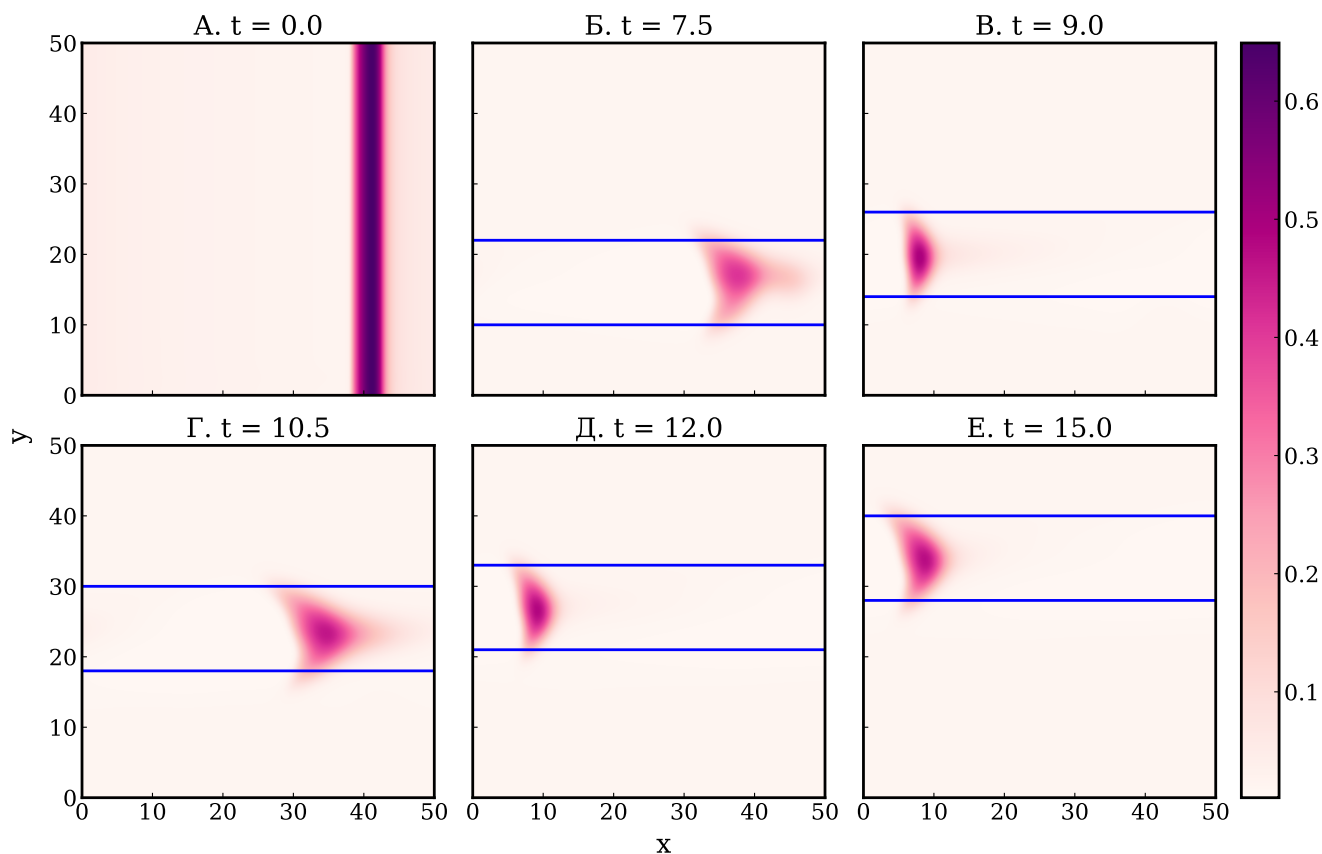


Рисунок 2.4 — Результат численного моделирования системы (2.3), состоящей из уравнения Фишера-КПП и Орегонатора, с периодическими граничными условиями вдоль оси x . На фрагментах (А—Е) показана переменная $u(x,y)$ в моменты времени $t = 0.0, 7.5, 9.0, 10.5, 12.0, 15.0$. На фрагментах видно, как из предварительно заданной поперечной волны на фрагменте А внутри фронта формируется волна (Б—В) и распространяется вдоль узкого слоя, который в свою очередь движется снизу вверх (Г—Е). В силу периодических граничных условий сегмент волны, достигнув правой границы области интегрирования, появляется слева.

Результат численного моделирования представлен на рисунке 2.4, на котором изображены несколько моментов времени для функции $u(t,x,y)$. На фрагменте 2.4А показано начальное состояние распределение переменной u . На фрагментах 2.4Б—2.4В видно, как вне узкого фронта движущейся волны, обозначенного на рисунках горизонтальными линиями, значения u близки к стационарным, так как в этих областях $f(g) \approx 4$. Внутри фронта значения f соответствуют возбуждимо-режиму, что приводит к формированию и распространению автоволны. Движение фронта вдоль оси y определяется переменной g первой подсистемы (2.3а). На фрагментах 2.4Г—2.4Е показано, как при имеющихся периодических граничных условиях вдоль оси x наблюдаемое автоволновое решение сохраняется в рассматриваемой области.

Как и в параграфе 2.1, данная схема позволяет описать нетривиальное поведение автоволновой структуры, которое может быть интерпретировано как движение по спирали на поверхности цилиндра.

Теперь рассмотрим систему (2.3) с условиями, при которых на всех границах потоки равны нулю:

$$\begin{aligned}\frac{\partial g}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \frac{\partial v}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial \Omega} &= 0,\end{aligned}$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω .

Начальное условие для функции g имеет тот же вид сигмоиды для получения волны переключения, что и в предыдущем случае, тогда как для функций u и v в качестве начальных условий заданы малым отклонением от стационара.

Уравнение связи (2.4) также определяет фронт, вне которого значения f соответствуют невозбудимому режиму, а внутри — возбудимому, $f(g) = 4 - 9g(1 - g)$. Дополним это требование условием, при котором вблизи границы $x = 0$ уравнение связи переводит Орегонатор в колебательный режим внутри фронта, для этого уравнение связи примет вид $f(g) = 4 - 11g(1 - g)$. Такая конфигурация позволяет создать источник колебаний вблизи левой границы при $f \approx 1$, который испускает волны, формирующиеся только в пределах фронта идвигающиеся вместе с ним.

Численное моделирование проводилось в квадратной области размером $r = 50$ с шагом по времени $\delta t = 0.005$ и пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.05$ при указанном выше наборе параметров системы (2.3): $k = 1$, $D_g = 0.25$, $\varepsilon = 0.02$, $q = 0.02$, $D_u = 1$, $D_v = 0$. Результат численного моделирования представлен на рисунке 2.5.

На фрагменте 2.5А показано, как начинает формироваться волна, описываемая Орегонатором (2.36—2.3в). На фрагментах 2.5Б—2.5В видно, как вне узкого фронта движущейся волны, обозначенного горизонтальными линиями, значения u близки к стационарным, так как в этих областях $f \approx 4$. Внутри фронта значения $f(g)$ соответствуют возбудимому режиму $f \approx 2$ всюду, кроме левой части,

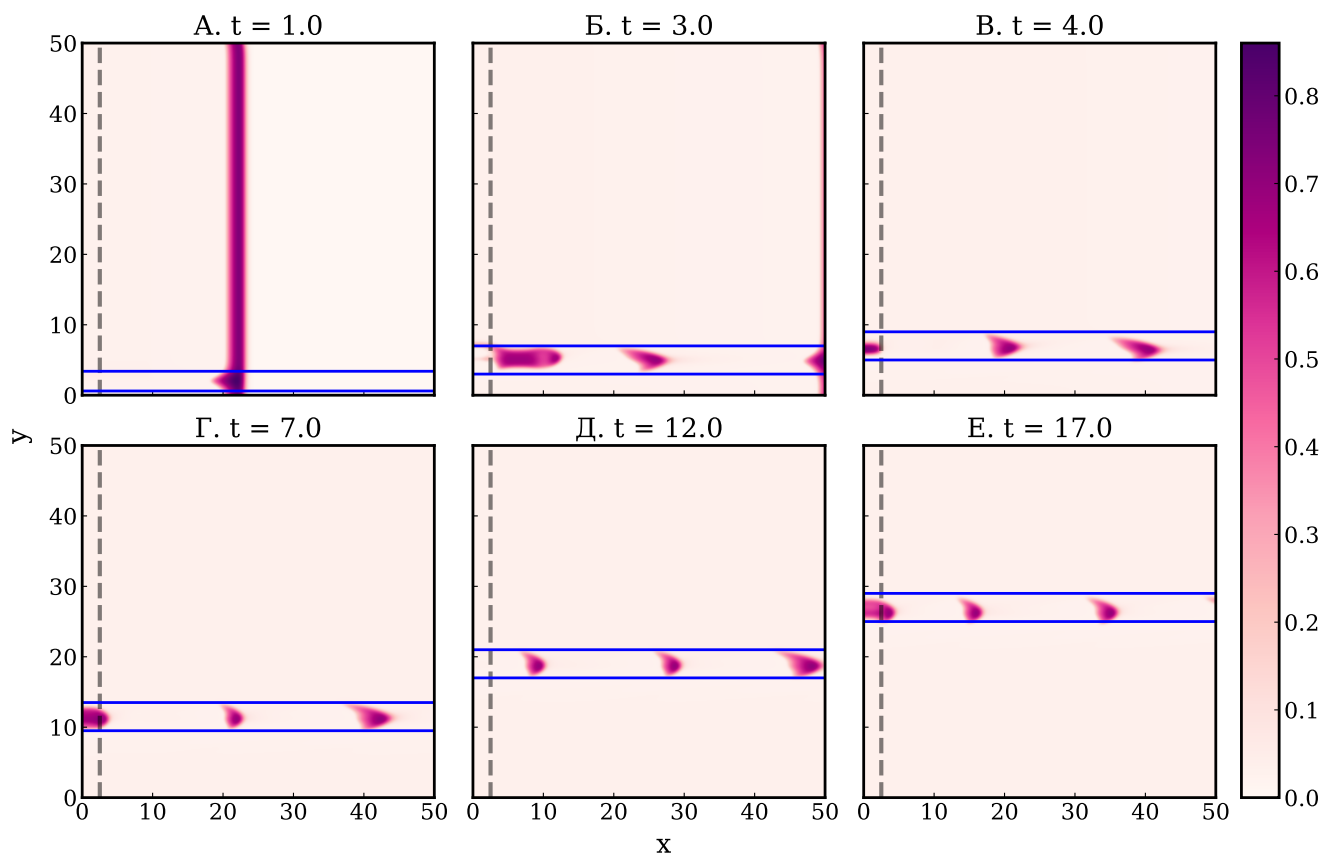


Рисунок 2.5 — Результат численного моделирования системы (2.3), состоящей из уравнения Фишера-КПП и Орегонатора, с нулевыми потоками на границах. На фрагментах (А—Е) показаны последовательные моменты времени для переменной u в моменты времени $t = 1.0, 3.0, 4.0, 7.0, 12.0, 17.0$, на которых видно, как возникающий у левой границы импульс распространяется вправо вдоль узкого слоя, который в свою очередь движется снизу вверх. Колебательная область, служащая источником импульсов, обозначена пунктирной линией. Положение фронта отмечено горизонтальными линиями.

обозначенный пунктиром, где из-за изменённого уравнения связи достигается колебательный режим $f \approx 1$, что приводит к генерации автоволн в этой области и их движению вдоль фронта. На фрагментах 2.5Г—2.5Е показано, как внутри движущегося вдоль оси y фронта формируются и распространяются импульсы.

2.3 Модель Фишера-КПП и модель Фицхью-Нагумо

Перейдём к рассмотрению комбинации феноменологических уравнений, которая будет использоваться также в следующих главах данной работы. Первая подсистема, отвечающая за формирование фронта, задана уравнением Фишера-КПП (1.1), а вторая подсистема, ответственная за формирование структур внутри фронта, задана уравнениями Фицхью-Нагумо (1.2).

$$\frac{\partial g}{\partial t} = kg(1 - g) + D_g \Delta g, \quad (2.5a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} [u(u - \alpha(g))(1 - u) - v] + D_u \Delta u, \quad (2.5б)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v + D_v \Delta v. \quad (2.5в)$$

Уравнение связи, определяющее влияние первой подсистемы на вторую, имеет вид

$$\alpha(g) = a - bg(1 - g). \quad (2.6)$$

Так как уравнения (2.5) рассматриваются в случае двух пространственных переменных, то оператор Лапласа имеет вид $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$.

Как и в предыдущих случаях рассмотрим решение уравнений (2.5—2.6) на поверхности цилиндра. В качестве граничных условий выбираем циклические условия вдоль оси x и нулевые потоки вдоль оси y :

$$\begin{aligned} g(t,0,y) &= g(t,r,y), & \frac{\partial g}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial g}{\partial x}(t,r,y), \\ u(t,0,y) &= u(t,r,y), & \frac{\partial u}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial u}{\partial x}(t,r,y), \\ v(t,0,y) &= v(t,r,y), & \frac{\partial v}{\partial x}(t,0,y) &= \frac{\partial v}{\partial x}(t,r,y), \\ \frac{\partial g}{\partial y}(t,x,0) &= \frac{\partial u}{\partial y}(t,x,0) = \frac{\partial v}{\partial y}(t,x,0) = 0, \\ \frac{\partial g}{\partial y}(t,x,r) &= \frac{\partial u}{\partial y}(t,x,r) = \frac{\partial v}{\partial y}(t,x,r) = 0, \end{aligned}$$

где $0 \leq x \leq r$, $0 \leq y \leq r$.

Для возникновения автоволн во второй подсистеме (2.5б—2.5в) коэффициент диффузии “активаторной” переменной u должен быть больше, чем “ингибиторной” v , или $D_u \gg D_v$ [89], а значение параметра ε , влияющего на “быстроту” переменной u , должно быть значительно меньше единицы [100].

Как и в предыдущем разделе, начальное условие для переменной g имеет вид сигмоиды $(1 + e^{y/\sqrt{D_g}})^{-1}$ в направлении y ; в результате формируется решение уравнения Фишера-КПП (2.5а) в виде волны переключения. Такой профиль функции $g(t,x,y)$ (см. рисунок 1.2) образует фронт, а квадратичный вид уравнения связи (2.6) позволяет менять состояние второй подсистемы от невозбудимого до возбудимого и колебательного. Таким образом, при параметрах $a = 0.5$ и $b = 2.0$ в уравнении связи (2.6) величина α меняется режим модели Фицхью-Нагумо от возбудимого внутри фронта при $0 < \alpha < 0.4$ до невозбудимого вне его при $\alpha > 0.4$.

В качестве начальных условий для переменных u и v были использованы решения одномерного уравнения Фицхью-Нагумо, см. 1.2.2.

В численных экспериментах для системы (2.5) использовались следующие параметры, допускающие появление волны переключения и автоволнового решения для уравнения Фишера-КПП и Фицхью-Нагумо соответственно: $k = 2$, $D_g = 0.25$, $\varepsilon = 0.002$, $D_u = 1$, $D_v = 0$. Численное моделирование проводилось в квадратной области размером $r = 20$ с пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.02$ и шагом по времени $\delta t = 0.0002$. Расчёт проводился при помощи разделения по физическим процессам, в котором диффузионная часть считается разностным методом переменных направлений Peaceman-Rachford [101], а реакционная часть — методом Рунге-Кутты 4-го порядка [102; 103] (см. Приложение В).

В результате численного моделирования системы (2.5—2.6) с заданными начальными и граничными условиями возможно выделить решение в первой подсистеме для функции $g(t,x,y)$ в виде волны переключения, которая формирует плоский фронт и движется вверх вдоль оси y . Уравнение связи 2.6 приводит $\alpha(g)$ на движущемся фронте к значениям, соответствующим возбудимому режиму второй подсистемы, в то время как вне фронта значения $\alpha(g)$ соответствуют невозбудимому режиму. Таким образом, решение второй пары уравнений (2.5б—2.5в) принимает вид бегущей волны в области параметров, соответствующих возбудимому режиму, то есть только на фронте, определяемом $g(t,x,y)$, в то время как вне фронта решение соответствует стационарному состоянию. Результат численного моделирования представлен на рисунке 2.6, на котором изображена переменная $u(t,x,y)$ для нескольких моментов времени. На фрагменте 2.6А показано начальное состояние u^0 с рефрактерной (невозбудимой) зоной, обозначенной фиолетовым цветом, которая предполагает движение волны в противоположенном от неё направлении. На фрагментах 2.6Б—2.6В видно, как вне узкого фронта движущейся волны, отмеченного горизонтальными линиями, значения u близки

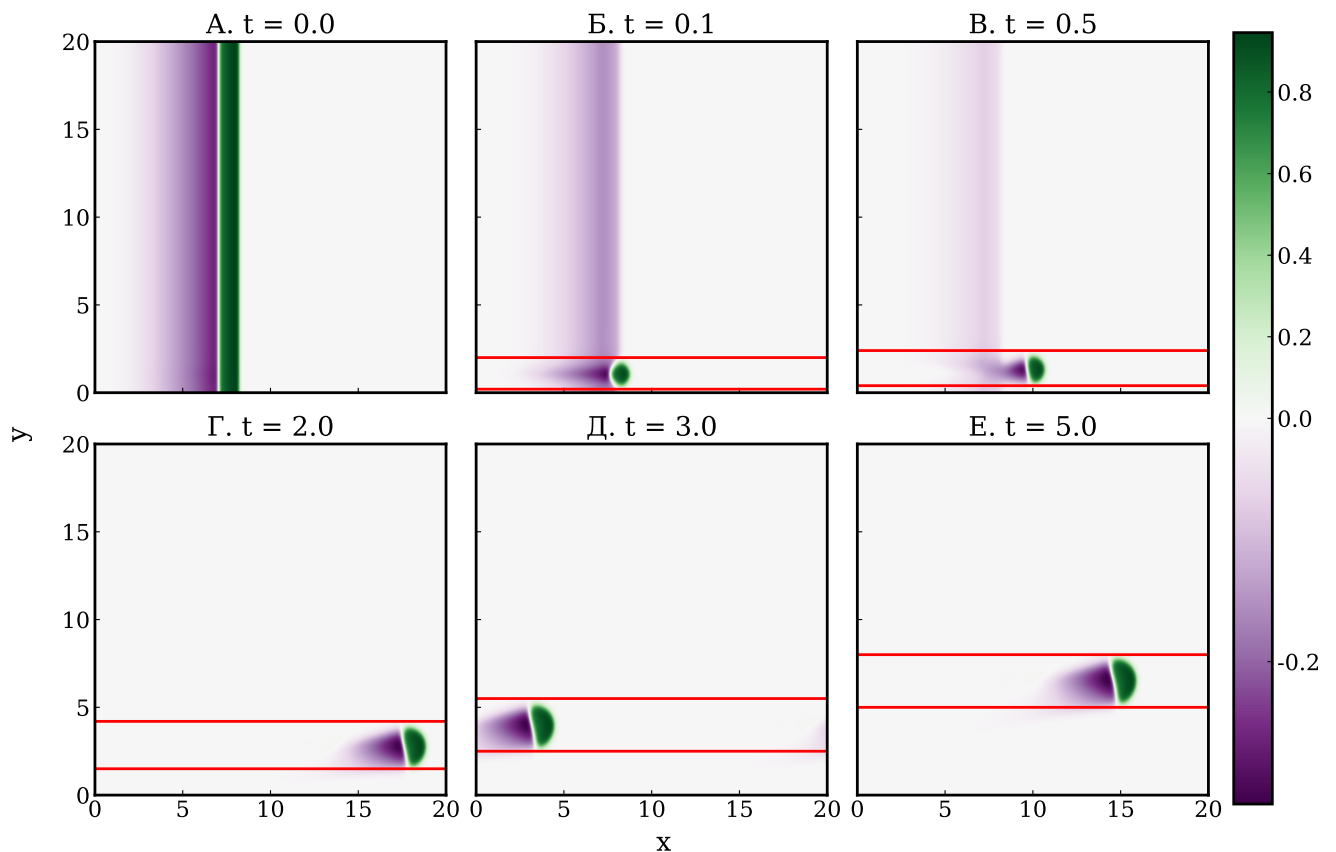


Рисунок 2.6 — Результат численного моделирования системы, состоящей из уравнения Фишера-КПП и Фицхью-Нагумо (2.5), с периодическими граничными условиями вдоль оси x . На фрагментах (А–Е) показана переменная $u(x,y)$ в моменты времени $t = 0.0, 0.1, 0.5, 2.0, 3.0, 5.0$. На фрагментах видно, как из предварительно заданной поперечной волны на фрагменте А формируется сегмент (Б–В) и распространяется вдоль узкого слоя, который в свою очередь движется снизу вверх (Г–Е). В силу периодических граничных условий сегмент волны, достигнув правой границы области интегрирования, появляется слева. Положение фронта отмечено горизонтальными линиями.

к стационарным, так как в этих областях $\alpha(g) \geq 0.4$. Внутри фронта значения α соответствуют возбуждому режиму, что приводит к формированию и движению автоволны. Стоит отметить, что движение фронта вдоль оси y определяется волной переключения g , полученной из первой подсистемы. На фрагментах 2.6Г–2.6Е показано, как, при имеющихся периодических граничных условиях вдоль оси x , наблюдаемое автоволновое решение сохраняется в рассматриваемой области.

Таким образом, для начальных и граничных условий получена автоволновая структура, которая может быть интерпретировано как движение по спиральной траектории по поверхности цилиндра.

Теперь рассмотрим систему (2.5) с условиями, при которых на всех границах потоки равны нулю:

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial g}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial v}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0,\end{aligned}$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω .

Начальное условие для функции g имеет тот же вид сигмоиды для получения волны переключения, что и в предыдущем случае, тогда как для функций u и v в качестве начальных условий заданы малым отклонением от стационара. От уравнения связи (2.6) потребуем переводить систему в возбудимый режим на движущемся фронте g , а вне его — в невозбудимый, как и в предыдущем случае $\alpha(g) = 0.5 - 2.0g(1 - g)$. Дополним это требование особым условием: вблизи границы $x = 0$ пусть уравнение связи переводит систему в колебательный режим на фронте, $\alpha(g) = 0.5 - 3.5g(1 - g)$, так как α достигает отрицательных значений. Такая конфигурация позволяет создать источник колебаний, генерирующего волновые структуры исключительно в рамках фронта, образованного первой подсистемой, при этом волны перемещаются синхронно с указанным фронтом.

Численное моделирование проводилось в квадратной области размером $r = 50$ с пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.05$ и шагом по времени $\delta t = 0.0025$ при указанном выше наборе параметров уравнений (2.5): $k = 2$, $D_g = 0.25$, $\varepsilon = 0.002$, $D_u = 1$, $D_v = 0$. Результат численного моделирования с нулевыми потоками на границах и источником колебаний представлен на рисунке 2.7.

На фрагменте 2.7А показано, как начинает формироваться волна, исходящая из колебательной области. На фрагментах 2.7Б—2.7В видно, как вне узкого фронта движущейся волны, обозначенного горизонтальными линиями, значения u близки к стационарным, так как в этих областях $\alpha(g) \geq 0.4$. Внутри фронта значения α соответствуют возбудимому режиму всюду, кроме левой части, обозначенной пунктирной линией, где режим колебательный при $\alpha < 0$, что приводит к генерации автоволн на этом участке и их движению вдоль фронта. На фрагментах 2.7Г—2.7Е показано, как внутри движущегося вдоль оси y фронта формируются и распространяются импульсы.

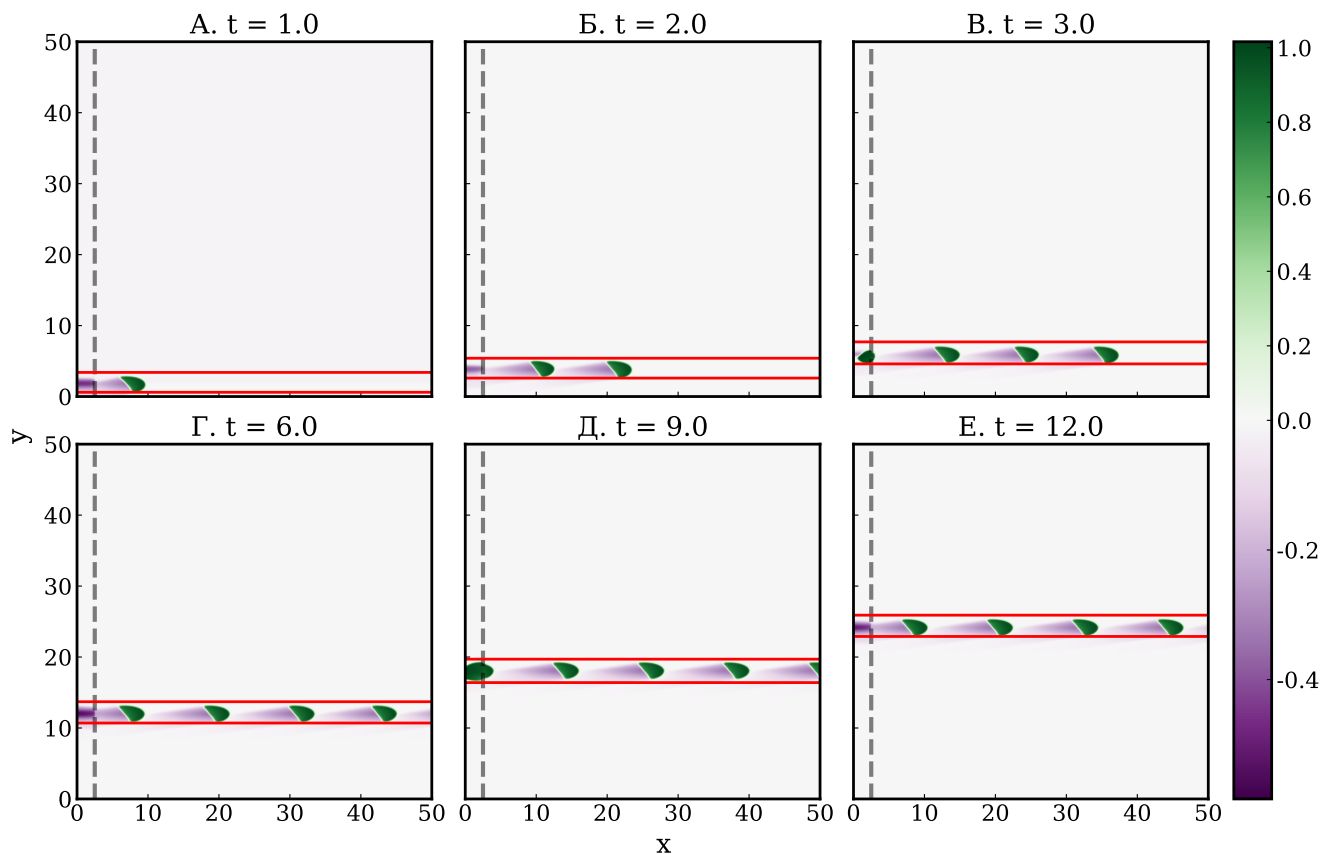


Рисунок 2.7 — Результат численного моделирования системы (2.5), состоящей из уравнения Фишера-КПП и Фицхью-Нагумо, с нулевыми потоками на границах. На фрагментах (А—Е) показана переменная $u(t, x, y)$ в моменты времени $t = 1, 2, 3, 6, 9, 12$, на которых видно, как возникающий у левой границы импульс распространяется вправо вдоль узкого слоя, который в свою очередь движется снизу вверх. Колебательная область, служащая источником импульсов, обозначена пунктирной линией. Положение фронта отмечено горизонтальными линиями.

2.4 Заключение второй главы

В данной главе продемонстрирована идея подхода к построению качественного механизма образования волновых структур на фронте реакции. Используя набор феноменологических моделей, таких как уравнение Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова, модель Фицхью-Нагумо и Орегонатор, возможно сформировать иерархическую систему, где одна из подсистем ответственна за формирование фронта, распространяющегося в данных примерах в одном направлении, снизу вверх; а вторая — за возникновение волновых структур, существующих в пределах такого фронта идвигающихся вместе с ним. Взаимодействие между подсистемами происходит через уравнение связи, ко-

торое вводит явное параметрическое влияние движущегося фронта реакции на подсистему, отвечающую за структуры.

Кроме того, стоит обратить внимание, что первый пример, описанный в 2.1, составленный из пары уравнений Фицхью-Нагумо, с периодическими граничными условиями вдоль оси x , описывает движение по поверхности цилиндра. Объектом такого движения может являться единичная спиральная волна с ядром на оси цилиндра.

Вторая конфигурация, описанная в 2.1 как имеющая источник колебаний на одной границе, может описывать возникновение и распространение кольцевых волн в цилиндре. Для этого необходимо представить рассматриваемую двумерную область в качестве сечения цилиндра через его ось, с которой связан источник колебаний.

Таким образом, в данной главе описана потенциальная возможность качественно объяснить возникновение сложных структур на движущемся фронте. Подробному исследованию и демонстрации автоволновых структур уже в трехмерном пространстве на примере объединённой модели из уравнения Фишера-КПП и Фицхью-Нагумо посвящена следующая глава.

Глава 3. Автоволновые структуры на фронте реакции в трехмерном пространстве

Данная глава посвящена исследованию спиральных и кольцевых автоволновых структур, возникающих на движущемся фронте реакции в трехмерной области. Представлены как общие условия возникновения автоволновых структур, так и начальные условия, необходимые для формирования спиральных и кольцевых автоволн. В результате систематических расчетов при разных значениях, соответствующих скорости распространения и толщине фронта, были получены границы существования автоволновых структур, продемонстрированные в конце главы.

3.1 Модель

Моделью для описания автоволновых структур в трехмерном пространстве на движущемся фронте служит комбинация уравнения Фишера-КПП (3.1a) [78; 79] и уравнений Фицхью-Нагумо (3.1б—3.1в) [91; 92].

$$\frac{\partial g}{\partial t} = kg(1 - g) + D_g \Delta g, \quad (3.1a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} [u(u - \alpha(g))(1 - u) - v] + D_u \Delta u, \quad (3.1б)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v + D_v \Delta v. \quad (3.1в)$$

Влияние первой подсистемы на вторую описывается с помощью уравнения связи (3.2)

$$\alpha(g) = a - bg(1 - g). \quad (3.2)$$

Уравнение (3.1a) выступает в качестве первого блока предлагаемого иерархического подхода, который отвечает за формирование движущегося фронта. Уравнения (3.1б—3.1в) соответствуют второму блоку, отвечающему за формирование структур внутри фронта.

Рассмотрим решение уравнений (3.1—3.2) внутри кубической области Ω со стороны r , на границах которой потоки для всех переменных равны нулю:

$$\begin{aligned}\frac{\partial g}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \frac{\partial v}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\partial \Omega} &= 0,\end{aligned}$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω . Оператор Лапласа имеет вид $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Рассуждения об условиях возникновения автоволн для каждой из подсистем аналогичны представленным в разделе 2.3 — повторим часть из них. Первая подсистема (3.1а), уравнение Фишера-КПП, формирует автомодельное решение в виде волны переключения при начальном условии для переменной g в виде сигмоидной функции $(1 + e^{z/\sqrt{D_g}})^{-1}$. Предполагается, что фронт реакции плоский и движется вверх вдоль оси z в рассматриваемой области. Для возникновения автоволн во второй подсистеме (3.1б—3.1в), модели Фицхью-Нагумо, коэффициент диффузии “активаторной” переменной u должен быть больше, чем “ингибиторной” v , или $D_u \gg D_v$ [89], а значение параметра ε , влияющего на “быстроту” переменной u , должно быть значительно меньше единицы [100].

Если предыдущие условия выполнены, то оставшимся параметром α можно регулировать состояние, в котором пребывает вторая подсистема (3.1б—3.1в). Лучше всего это видно из фазового портрета для уравнений Фицхью-Нагумо на рисунке 3.1, где на первом фрагменте 3.1а показано, что при значении $\alpha = 0.6$ точка пересечения изоклин, стационар системы $(u_0, v_0) = (0, 0)$, расположена на устойчивой ветви N -образной изоклины далеко от локального экстремума, что соответствует состоянию, при котором любые малые возмущения будут гаснуть. Такое состояние можно назвать невозбудимым. Второй фрагмент 3.1б демонстрирует, что при значении $\alpha = 0.05$ точка пересечения изоклин хоть и расположена на той же ветви, но находится существенно ближе к локальному экстремуму по сравнению с предыдущим случаем, а это соответствует легко возбудимому состоянию системы, когда малое отклонение от стационара приводит к возникновению бегущих волн конечной амплитуды. Для точечной системы Фицхью-Нагумо нетрудно определить, что возбудимому режиму соответствуют значения $0 < \alpha < 0.4$,

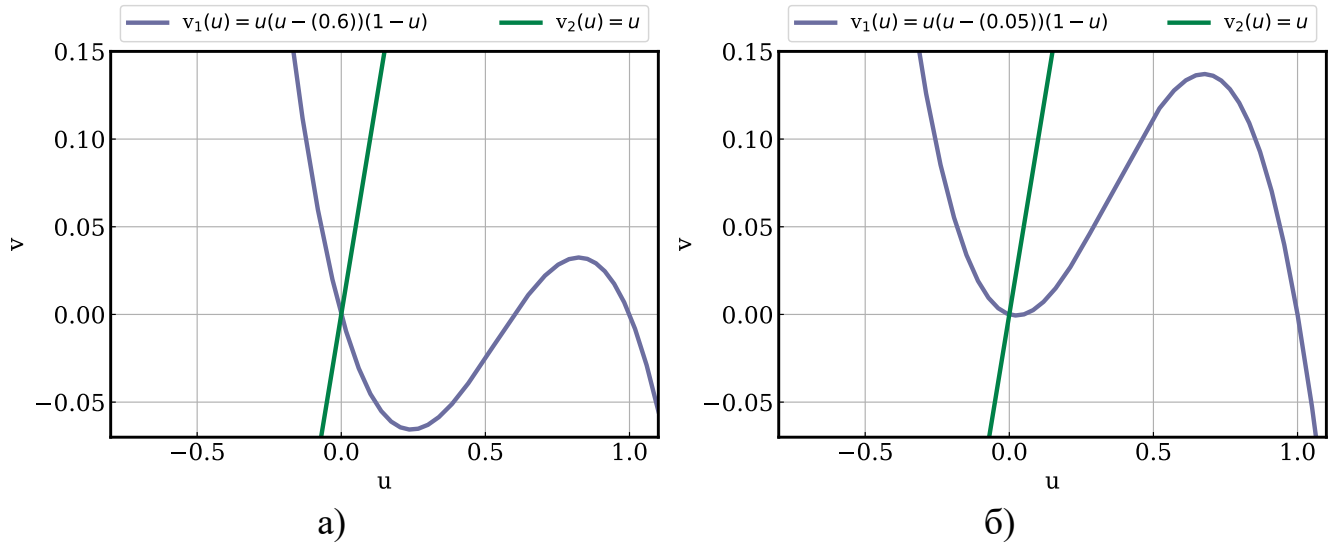


Рисунок 3.1 — Фазовый портрет системы Фицхью-Нагумо. На каждом рисунке изображены изоклины точечной системы уравнений (3.1б–3.1в), положение точки пересечения которых определяет состояние системы. Рисунок 3.1а соответствует невозбудимому состоянию при $\alpha = 0.6$. Рисунок 3.1б соответствует возбудимому состоянию системы при $\alpha = 0.05$ из-за близости к локальному экстремуму изоклины.

невозбудимому — $\alpha \geq 0.4$, а автоколебательный режим достигается при $\alpha < 0$. Параметры a и b в уравнении связи (3.2) подбираются так, чтобы значение α на фронте, образуемом функцией $g(t, x, y, z)$, переводило состояние подсистемы из невозбудимого, вне фронта, в возбудимое или в колебательное. На рисунке 3.2 показаны профиль волны переключения $g(z)$, полученный из решения одномерного уравнения Фишера-КПП, отмеченный синим цветом, и функция $\alpha(g)$ с параметрами $a = 0.6$ и $b = 2.2$, при которых значение α лежит в диапазоне от 0.05 до 0.6, а розовая полоса на рисунке демонстрирует примерное положение и толщину фронта, внутри которого параметры удовлетворяют условиям возникновения автоволн модели Фицхью-Нагумо. Отметим, что такой профиль соответствует автомодельному решению, т.е. волне, движущейся с постоянной скоростью и с сохраняющейся формой, которая формируется на бесконечной прямой в результате локального начального возмущения. Несмотря на то, что рассматривается конечный отрезок, а не бесконечная прямая, поскольку ширина фронта мала по сравнению с длиной отрезка, а время формирования профиля мало по сравнению с временем прохождения волны по рассматриваемой области, вполне допустимо в аналитических оценках рассматривать именно автомодельное решение уравнения Фишера-КПП.

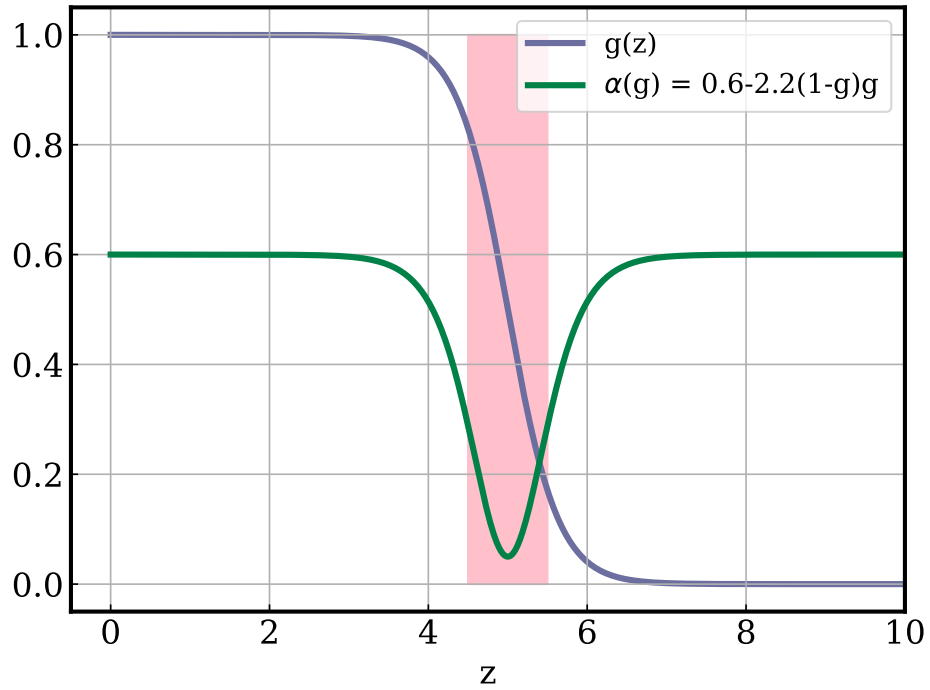


Рисунок 3.2 — Профиль волны переключения $g(z)$, полученный из решения уравнения (3.1a), и отмечен синим цветом. Функция $\alpha(g)$ с параметрами $a = 0.6$ и $b = 2.2$, соответствующая данному профилю $g(z)$, обеспечивает связь между фронтом реакции и подсистемой Фицхью-Нагумо, отвечающей за образование структур. Отмечена зеленым цветом. Розовая область демонстрирует примерное положение и толщину фронта реакции, внутри которой параметры всей системы удовлетворяют условиям возникновения автоволн.

В уравнении Фишера-КПП (3.1a) только два параметра: k — отвечающий за скорость реакции, и D_g — коэффициент диффузии. А их комбинации $\sqrt{kD_g}$ и $\sqrt{D_g/k}$, с точностью до множителя 2 и 8 (см. Приложение А), соответствуют явным физическим характеристикам — скорости и толщине движущейся волны переключения, которая является решением этого уравнения.

Начальные условия для уравнений (3.1б–3.1в) различны для кольцевых и спиральных структур и будут описаны далее.

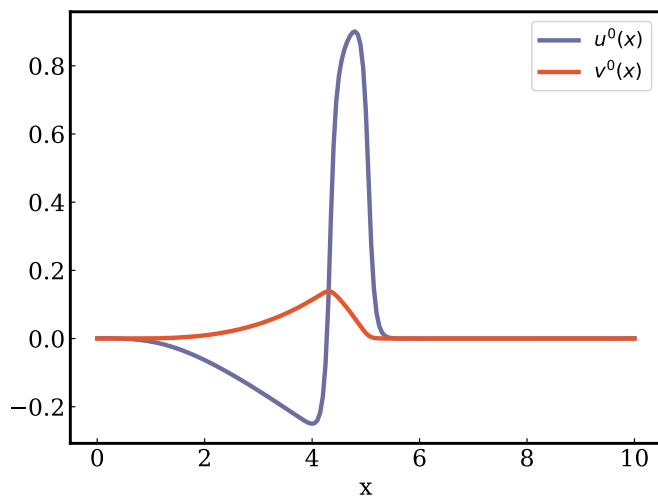
Система нелинейных дифференциальных уравнений (3.1a–3.1в) в частных производных решалась с помощью разделения по физическим процессам. Такое разделение предполагает, что кинетическая часть уравнений считается методом Рунге-Кутты четвертого порядка [102; 103], а диффузионная часть, с оператором Лапласа Δ , действующим во всех трёх координатах, — методом переменных направлений RHOC-ADI [104]. Подробности численной схемы см. Приложение В. Численные эксперименты проводились в кубической области Ω со стороной $r =$

10 с пространственным шагом $\delta x = \delta y = \delta z = 0.1$ и шагом по времени $\delta t = 0.005$. Набор параметров системы уравнений (3.1—3.2) был выбран в следующем виде: $\varepsilon = 1/200$, $D_u = 0.1$, $D_v = 0.0$, $a = 0.6$, $b = 2.2$, при котором наблюдается типичное автоволновое поведение для второго блока, отвечающего за образование структур. Параметры уравнения Фишера-КПП были выбраны $k = 3.0$ и $D_g = 0.03$, что соответствует значениям толщины $\sqrt{D_g/k} = 0.1$ и скорости $\sqrt{kD_g} = 0.3$ образуемого фронта.

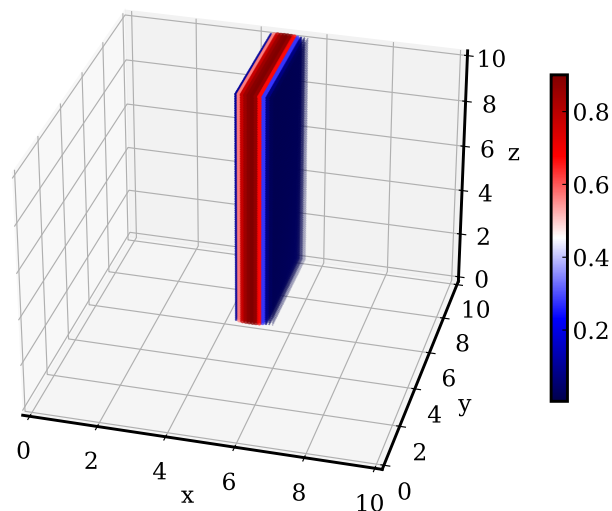
3.2 Спиральные структуры, возникающие на движущемся фронте

Для формирования спиральных автоволновых структур необходимо не только удовлетворить условия, сформулированные выше, но и задать определённое начальное условие. В качестве такого начального состояния для подсистемы (3.1б—3.1в) используется фрагмент плоской волны, заполняющий только часть пространства, что образует свободный конец в центре области. Вместе с наличием рефрактерной (невозбудимой) зоны от плоской волны создаются условия для образования спирали [89]. Самый простой способ получить такую затравочную волну — это разместить результат одномерного решения уравнения Фицхью-Нагумо (3.1б—3.1в) на части исследуемого пространства (см. Рис. 3.3а).

Результат численного моделирования, демонстрирующего типичную эволюцию при выбранных параметрах системы исходной затравочной волны и приводящую к формированию спирали на движущемся фронте, представлен на рисунке 3.4. В процессе численного моделирования затравочная волна (фрагмент А) для второй подсистемы “выживает” только в той части пространства, которая соответствует фронту реакции или, другими словами, где величина α соответствует возбудимому состоянию, согласно уравнению связи $\alpha(g) = 0.6 - 2.2(1 - g)g$ (фрагмент Б в момент времени $t = 0.4$). С течением времени эта изначально плоская волна начнет огибать рефрактерный участок, образуя закручивающуюся спираль, которая движется вместе с фронтом, как на фрагментах В—Е при $t = 2, 3, 5, 8$. При численном моделировании, в зависимости от скорости и толщины фронта реакции, получаются либо обыкновенные спирали, вращающиеся вокруг ядра и двигающиеся вместе с фронтом 3.4, либо начальная затравочная



а)



б)

Рисунок 3.3 — На рисунке 3.3а пример одномерного решения уравнения Фицхью-Нагумо, используемый в качестве затравочной волны для формирования спиральных автоволновых структур. На рисунке 3.3б начальное состояние трехмерной системы u^0 , где часть пространства заполнена плоской волной с рефрактерной областью. Цветом обозначено значительное отклонение от стационарных значений.

спираль полностью вымирает, либо фронт полностью возбуждается и продолжает двигаться как единое целое.

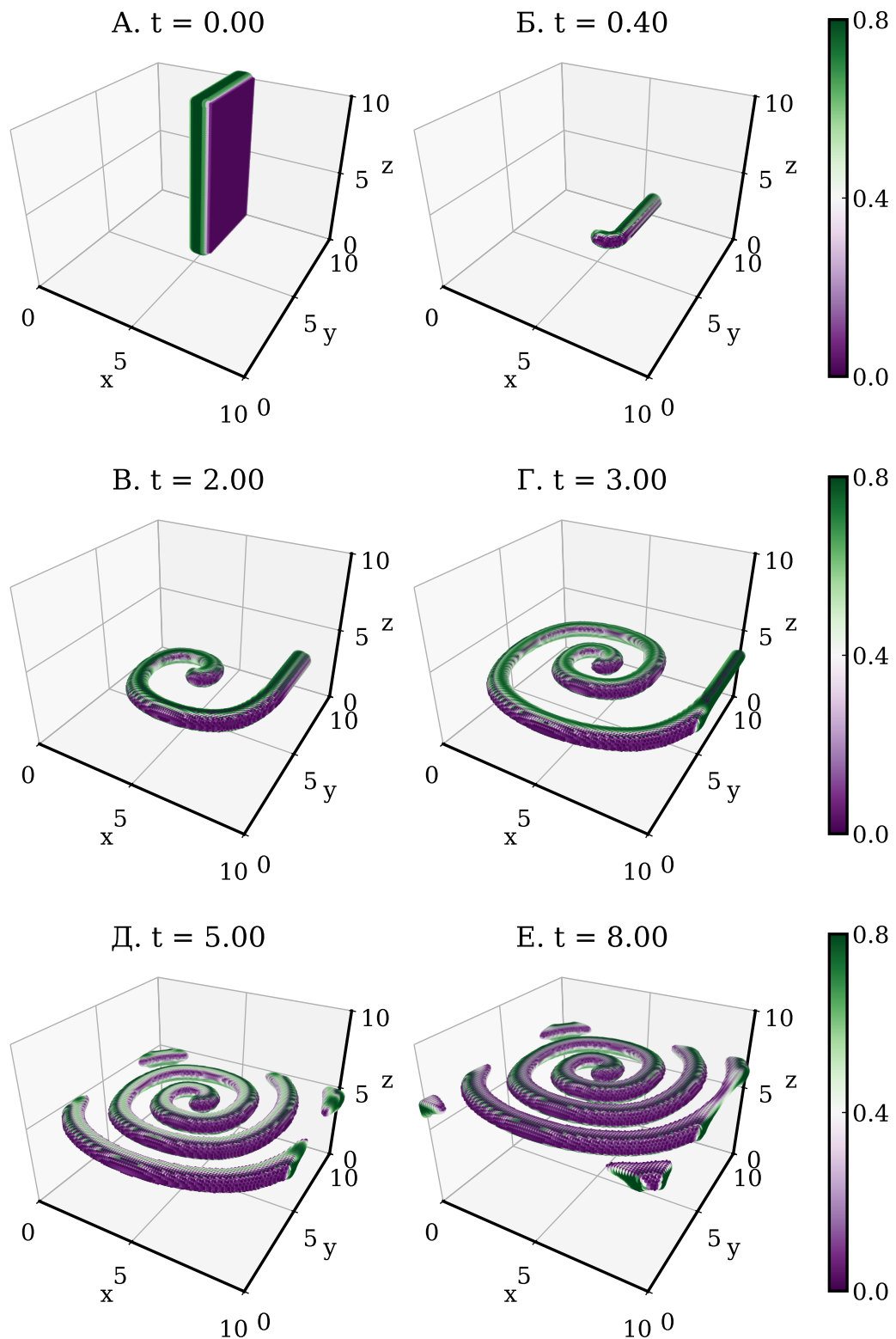


Рисунок 3.4 — Результат численного моделирования спиральных структур на движущемся фронте. (А—Б) — формирование спиральной структуры на фронте из затравочной начальной волны. На фрагментах (В—Е) показано дальнейшее развитие структуры и её движение вместе с фронтом. На рисунках представлена переменная u , цвет указывает на отклонение от стационара.

3.3 Кольцевые структуры, возникающие на движущемся фронте

Перейдём к описанию кольцевых автоволновых структур. Для того чтобы была возможность образовывать регулярные структуры, вместо затравочной волны необходим источник колебаний. Для этого нужно перевести часть пространства на фронте в колебательный режим. Это соответствует переходу точки пересечения изоклин (см. Рис 3.1) через экстремум, что определяется значением параметра α , которое в данном случае должно быть меньше 0. Используя уравнение связи (3.2) с параметрами $a = 0.6$ и $b = 3.0$ в тонкой области вблизи вертикальной оси куба, центральный участок движущегося фронта переходит в колебательный режим. Состояние оставшегося пространства определяется тем же уравнением связи, что и в предыдущем случае $\alpha(g) = 0.6 - 2.2(1 - g)g$. Таким образом, из решения первой подсистемы (3.1a) образуется движущийся фронт, чей центр становится своеобразным пейсмейкером, источником волн, которые, в свою очередь, распространяясь внутри фронта, формируют кольцевые структуры. В качестве начального условия (u^0, v^0) достаточно выбрать небольшое отклонение от стационарных значений вблизи колебательной области, чтобы перевести пейсмейкер на фронте в колебательный режим.

При выбранных параметрах системы (3.1—3.2) на фронте формируется регулярная кольцевая волновая структура, характерный пример численного моделирования представлен на рисунке 3.5. На фрагменте А показано начальное условие u^0 , тогда как на фрагменте Б при $t = 1.0$ можно видеть формирующуюся из источника колебаний кольцевую структуру, существующую только внутри фронта, определяемого переменной g первой подсистемы (3.1a). С течением времени фронт движется вверх вдоль оси z вместе с регулярно возникающими кольцевыми волнами, показанными на фрагментах (В—Е) при $t = 2.25, 4.0, 6.25, 10.0$.

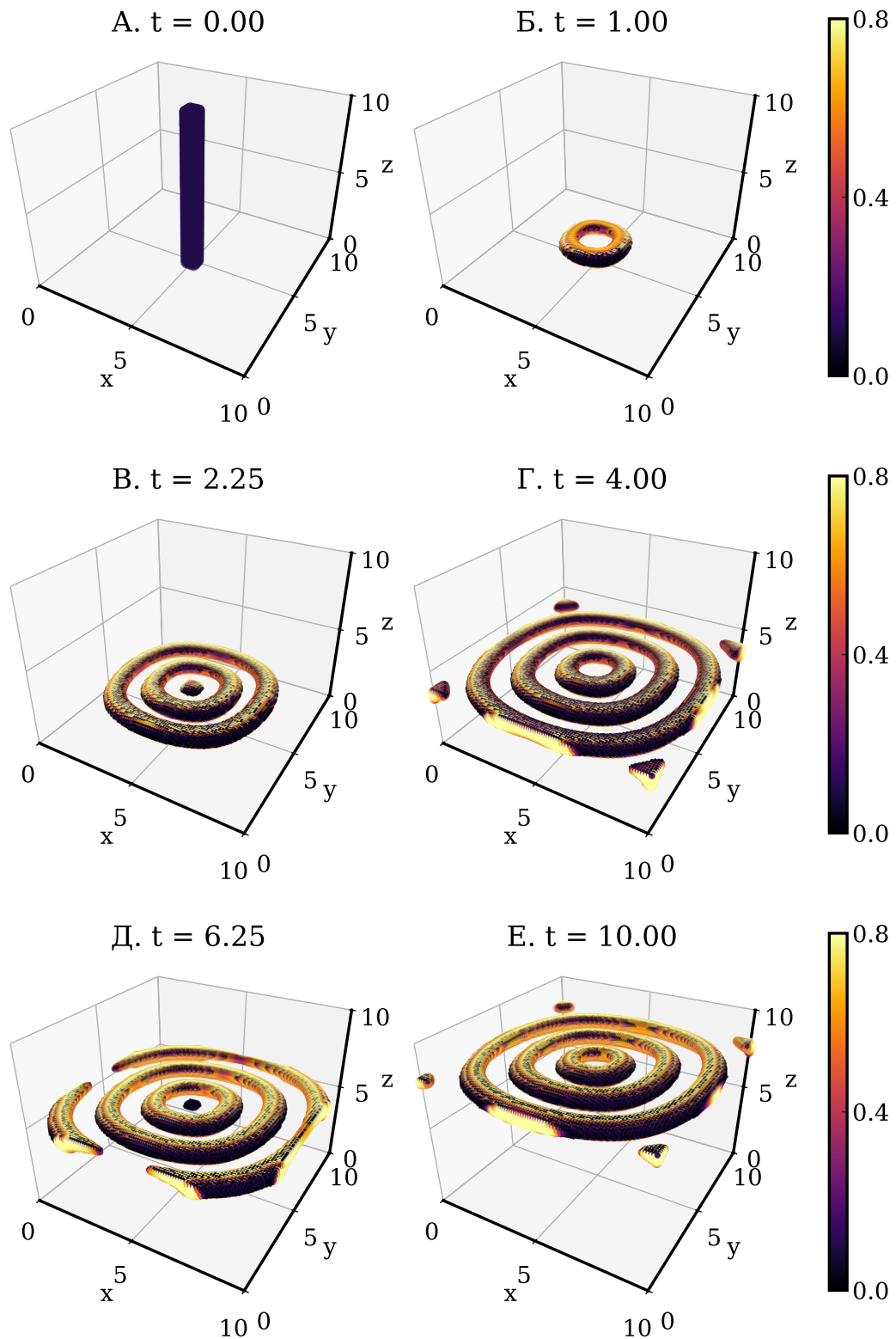


Рисунок 3.5 — Результат численного моделирования кольцевых автоволновых структур на движущемся фронте. Фрагменты (А—Б) демонстрируют, как начальное состояние u^0 “выживает” только на фронте, соответствующем возбуждимо-му режиму, а центр фронта служит источником кольцевых волн. Движение фронта реакции вместе со структурами показано на фрагментах (В—Е). На рисунках представлена переменная u , цвет указывает на отклонение от стационара.

3.4 Зависимость от скорости и толщины фронта

Как было отмечено выше и в Приложении А, комбинации параметров уравнения Фишера-КПП (3.1а) соответствуют явным физическим характеристикам: $\sqrt{kD_g}$ — скорости, а $\sqrt{D_g/k}$ — толщине движущегося фронта реакции. В ходе численных экспериментов в широком диапазоне значений этих параметров, было исследовано, как характеристики фронта реакции влияют на существование автоволновых структур на нём. Результаты представлены на рисунке 3.6. На фрагментах 3.6а и 3.6б показаны графики в координатах скорости $\sqrt{D_g k}$ и толщины $\sqrt{D_g/k}$ фронта, каждая точка соответствует проведённому численному расчёту. Крестиками обозначены состояния, в которых наблюдается явное наличие спиральных и кольцевых структур, аналогичные полученным на рисунках 3.4 и 3.5 соответственно. Кружочками обозначены состояния, при которых либо начальная затравочная волна полностью вымирает, то есть подсистема (3.1б—3.1в) переходит к значениям, близким к стационарным; либо фронт полностью возбуждается и продолжает двигаться как единое целое.

По результатам расчётов при различных значениях безразмерных скоростей и толщин фронта, составляющие координаты представленных диаграмм, получилась явная граница 3.6в между параметрическими областями, в которых образуются (выше границы) или не образуются (ниже границы) автоволновые структуры.

На обеих диаграммах, для кольцевых и спиральных структур, границы существования ведут себя схожим образом. В левой части рисунков 3.6а—3.6б, в области, где скорость распространения фронта мала, $\sqrt{kD_g} < 0.25$, граница горизонтальная. Это означает, что при меньших скоростях распространения фронта, существование автоволновых структур определяется только его толщиной. Качественно это можно объяснить следующим: условия возникновения в трехмерном пространстве структур на движущемся фронте критически зависят от его толщины из-за выноса вещества из этой области наружу вне фронта. Причины такого рассеивания — диффузия вещества, соответствующего переменным u и v , через переднюю часть фронта и конвекционный поток через фронт при его движении. Для малых скоростей первый фактор доминирует и проявляется в том, что левый участок границы горизонтальный (см. Приложение Б). С ростом скорости распространения фронта, начиная с $\sqrt{kD_g} \approx 0.3$, граница загибается вверх. То есть для

возникновения автоволновых структур при больших скоростях требуется большая толщина фронта. На рисунке 3.6в сопоставляются границы существования для спиральных и кольцевых структур. Значительные различия наблюдаются в самой правой части рисунка, где при больших скоростях требования к толщине фронта для существования кольцевых структур меньше, чем для спиральных. Вероятнее всего, причина в наличии локального пейсмейкера, источника колебаний, создающий более благоприятные условия для формирования кольцевых структур.

3.5 Заключение третьей главы

Сформулирована блочная модель для описания автоволновых структур на движущемся фронте реакции в трехмерном пространстве, в которой распространение фронта реакции описывается подсистемой Фишера-КПП (3.1а), а волны на фронте описываются подсистемой Фицхью-Нагумо (3.1б—3.1в). Показано, что она способна объяснить экспериментально наблюдаемые автоволны как спирального 3.4, так и кольцевого 3.5 вида на фронте реакции.

Кроме того, показано, что возникновение волн на фронте реакции и их форма существенно зависят от скорости и толщины последнего. Продемонстрировано, что для возникновения на фронте реакции как спиральных, так и кольцевых волн необходимо, чтобы фронт имел достаточную толщину. В обоих случаях граница существования автоволновых структур в координатах скорости и толщины фронта на рисунках 3.6а и 3.6б горизонтальна для малых значений и стремится вверх для больших скоростей, что означает, что фронт становится все более толстым и, фактически, структуры становятся трехмерными. Таким образом, для обоих случаев эта граница ведет себя качественно совершенно одинаково. Чтобы увидеть количественную разницу между ними, обе границы были сведены на одном рисунке 3.6в. Некоторое различие наблюдается только в правой части графика: граница для кольцевых структур проходит ниже, чем для спиралей, что означает — кольцевые структуры могут возникать в более тонком фронте реакции, чем спирали. Возможной причиной является существование локального пейсмейкера, который делает условия для формирования автоволн более благоприятными, по крайней мере, при более высокой скорости фронта.

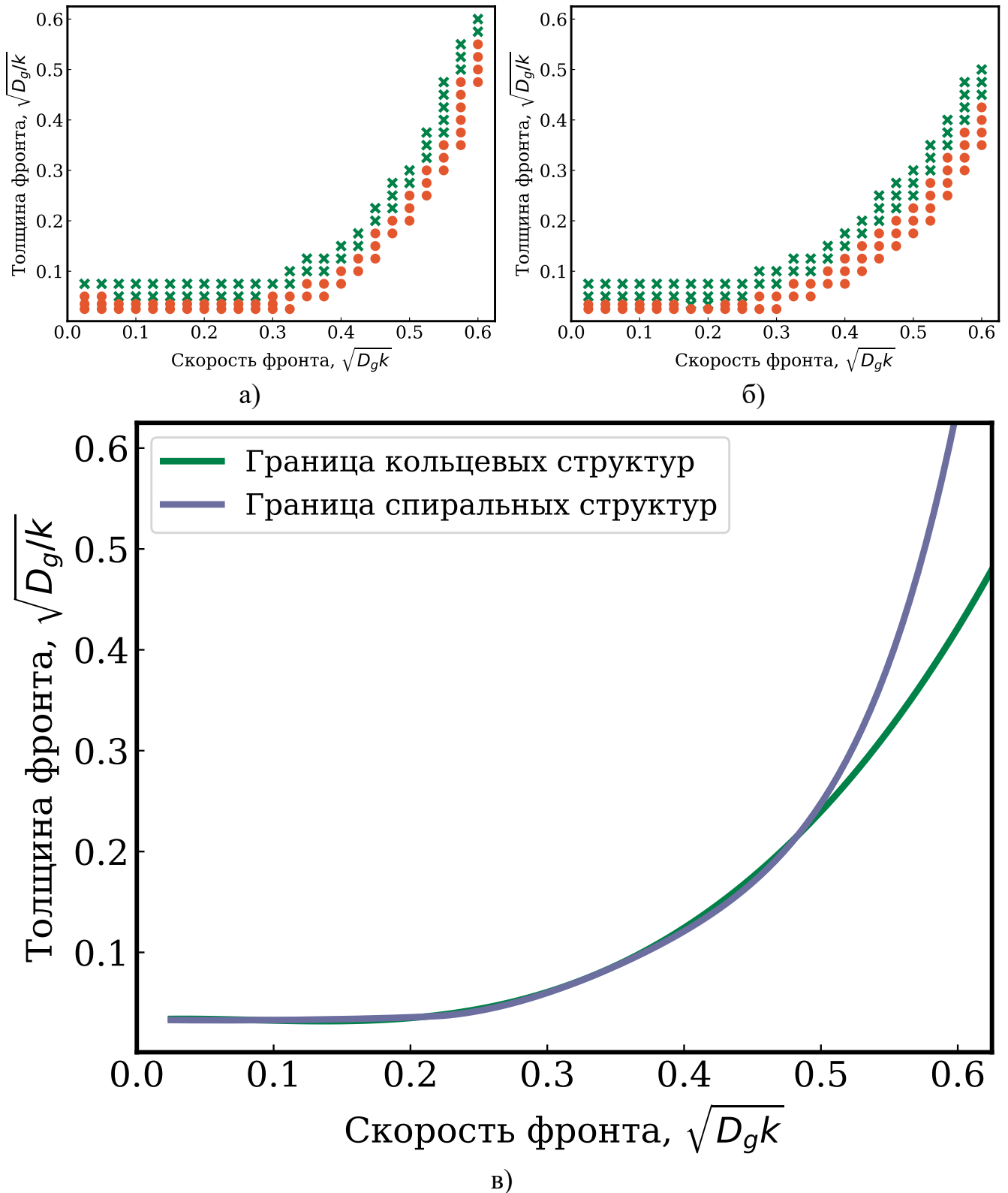


Рисунок 3.6 — Границы между областями параметров существования и отсутствия спиральных 3.6а и кольцевых 3.6б структур на фронте. Каждая точка соответствует численному расчёту в координатах скорости и толщины фронта, в результате которых наличие структур обозначено зелёными крестиками, а их отсутствие — красными кругами. На рисунке 3.6в границы для кольцевых и спиральных структур аппроксимированы и показаны линиями зеленого и синего цвета соответственно.

Глава 4. Неоднородные стационарные структуры на движущемся фронте в трехмерном пространстве

В данной главе продолжается исследование представленной выше модели, составленной из уравнений Фишера-КПП и Фицхью-Нагумо для объяснения возникновения диссипативных структур на движущемся фронте в трехмерном пространстве. Дополнительно проведено исследование условия их формирования и существования в зависимости от скорости и толщины фронта при разных значениях параметров, отвечающих за неустойчивость по Тьюрингу.

4.1 Модель

Как и в предыдущей главе рассматриваем систему, состоящую из уравнения Фишера-КПП, отвечающего за движущийся фронт реакции:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = kg(1 - g) + D_g \Delta g; \quad (4.1)$$

Фицхью-Нагумо, отвечающую за структуры, возникающие на фронте:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon} [u(u - \alpha)(1 - u) - v] + D_u \Delta u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \beta u - \gamma v + D_v \Delta v; \end{aligned} \quad (4.2)$$

и уравнения связи, с помощью которого вводится влияние первой подсистемы на вторую:

$$\alpha(g) = a - b(1 - g)g. \quad (4.3)$$

Модель Фицхью-Нагумо (4.2) при определённых условиях способна формировать диссипативные структуры за счёт неустойчивости Тьюринга. Детали вывода условий бифуркации Тьюринга можно найти во множестве источников (см., например, [89; 99]). Здесь представлены основные выкладки, применимые к исследуемой модели.

Пусть $p = \frac{1}{\varepsilon} [u(u - \alpha)(1 - u) - v]$, а $q = \beta u - \gamma v$. Тогда матрица линеаризации модели Фицхью-Нагумо около стационарной точки $(u_0, v_0) = (0, 0)$ в

отсутствие диффузии имеет вид:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} p_u & p_v \\ q_u & q_v \end{pmatrix}_{u_0, v_0} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\varepsilon}\alpha & -\frac{1}{\varepsilon} \\ \beta & -\gamma \end{pmatrix},$$

где нижний индекс u или v в данном случае соответствует дифференцированию по соответствующей переменной.

Для того чтобы в отсутствии диффузии стационарная точка была устойчива, необходимо выполнение двух условий на след и определитель матрицы:

$$\text{tr}\mathbf{A} = p_u + q_v < 0, \quad |\mathbf{A}| = p_u q_v - p_v q_u > 0$$

или

$$-\frac{1}{\varepsilon}\alpha - \gamma < 0, \quad \frac{\alpha\gamma}{\varepsilon} + \frac{\beta}{\varepsilon} > 0.$$

Дисперсионное уравнение при наличие диффузии будет иметь следующий вид:

$$\left| \mathbf{A} - \lambda \mathbf{I} - \begin{pmatrix} D_u & 0 \\ 0 & D_v \end{pmatrix} k^2 \right| = 0,$$

или

$$\lambda^2 + \lambda[k^2(D_u + D_v) - (p_u + q_v)] + D_u D_v k^4 - (D_u q_v + D_v p_u)k^2 + |\mathbf{A}| = 0,$$

где $\lambda(k^2)$ — собственные числа, \mathbf{I} — единичная матрица. Для возникновения неустойчивости необходимо, чтобы было $\text{Re}(\lambda(k^2)) > 0$ в некотором ненулевом диапазоне волновых чисел k . В случае бифуркации Тьюринга положительным в этом диапазоне становится одно из собственных чисел. Это имеет место, если в дисперсионном уравнении становится отрицательным свободный член. Это имеет место, если

$$D_u q_v + D_v p_u > 0, \quad (D_u q_v + D_v p_u)^2 - 4D_u D_v (p_u q_v - p_v q_u) > 0.$$

Откуда получаем следующее условие существования в такой подсистеме неоднородных стационарных структур:

$$\alpha < \varepsilon \frac{D_u}{D_v} \gamma - 2\sqrt{\varepsilon \frac{D_u}{D_v} \beta}. \quad (4.4)$$

Для получения структур Тьюринга соотношение $\frac{D_u}{D_v}$ должно быть существенно малым, поэтому в данной работе были взяты коэффициенты диффузии $D_u = 0.01$

и $D_v = 1.0$. Остальные параметры системы уравнений (4.2) были выбраны в следующем виде: $\varepsilon = 1.0$, $D_u = 0.01$, $D_v = 1.0$, $\beta = 1.5$, $\gamma = 1.25$, при котором выполняется условие (4.4), если $\alpha < -0.23$. Так как задача уравнения связи — перевести режим в соответствующий тьюринговской неустойчивости на фронте, то параметры a и b приняты равными 0.3 и 3.0 соответственно. Выбранные параметры позволяют наблюдать в численных расчётах характерные диссипативные структуры, описываемые второй подсистемой. Как было отмечено в Приложении А, комбинации параметров уравнения Фишера-КПП (4.1) соответствуют явным физическим характеристикам: $\sqrt{kD_g}$ — скорости, а $\sqrt{D_g/k}$ — толщине движущегося фронта реакции, используемые далее. Значения параметров уравнения (4.1) были выбраны в виде $k = 0.2$ и $D_g = 0.0031$, что соответствует толщине $\sqrt{D_g/k} = 0.125$ и скорости $\sqrt{kD_g} = 0.025$ образуемого фронта.

Система уравнений (4.1—4.2) рассматривается внутри кубической области Ω со стороной r , на границах которой потоки для всех переменных равны нулю:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial g}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \\ \left. \frac{\partial v}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} &= 0, \end{aligned}$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω . Оператор Лапласа имеет вид $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

Первая подсистема (4.1), уравнение Фишера-КПП, формирует автомодельное решение в виде волны переключения при начальном условии для переменной g в виде сигмоидной функции $(1 + e^{z/\sqrt{D_g}})^{-1}$. Начальное условие для второй подсистемы (4.2) (u^0, v^0) задано в виде случайного шума во всей рассматриваемой области.

Система нелинейных дифференциальных уравнений (4.1—4.2) в частных производных решалась с помощью разделения по физическим процессам. Такое разделение предполагает, что кинетическая часть уравнений считается методом Рунге-Кутты четвертого порядка [102; 103], а диффузионная часть — методом переменных направлений RHOС-ADI [104]. Подробности численной схемы см. Приложение В. Численные эксперименты проводились в кубической области

Ω со стороны $r = 10$ с пространственным шагом $\delta x = \delta y = \delta z = 0.1$ и шагом по времени $\delta t = 0.02$.

4.2 Диссипативные структуры на движущемся фронте

Удовлетворив все, сформулированные выше, требования к параметрам системы для возникновения тьюринговской неустойчивости можно наблюдать формирование устойчивых структур внутри фронта. На рисунке 4.1 продемонстрирован характерный результат численного моделирования диссипативных структур. На фрагменте (А) показана переменная u в виде случайно сгенерированного шума в начальный момент времени, тогда как уже на следующем фрагменте (Б) в момент времени $t = 16$ видно, как начальные возмущения сохраняются только в слое фронта, где параметр $\alpha(g) \leq \alpha_{cr}$ (см. рисунок 4.2). На следующих фрагментах (В—Г) при $t = 40$ и $t = 80$ можно заметить, как внутри фронта, описываемого первой подсистемой (4.1), заканчивают формироваться структуры и распределяться внутри области. На фрагментах (Д—Е) при $t = 128$ и $t = 192$ видно, что структуры, описываемые второй подсистемой (4.2), движутся совместно с фронтом вверх вдоль оси z .

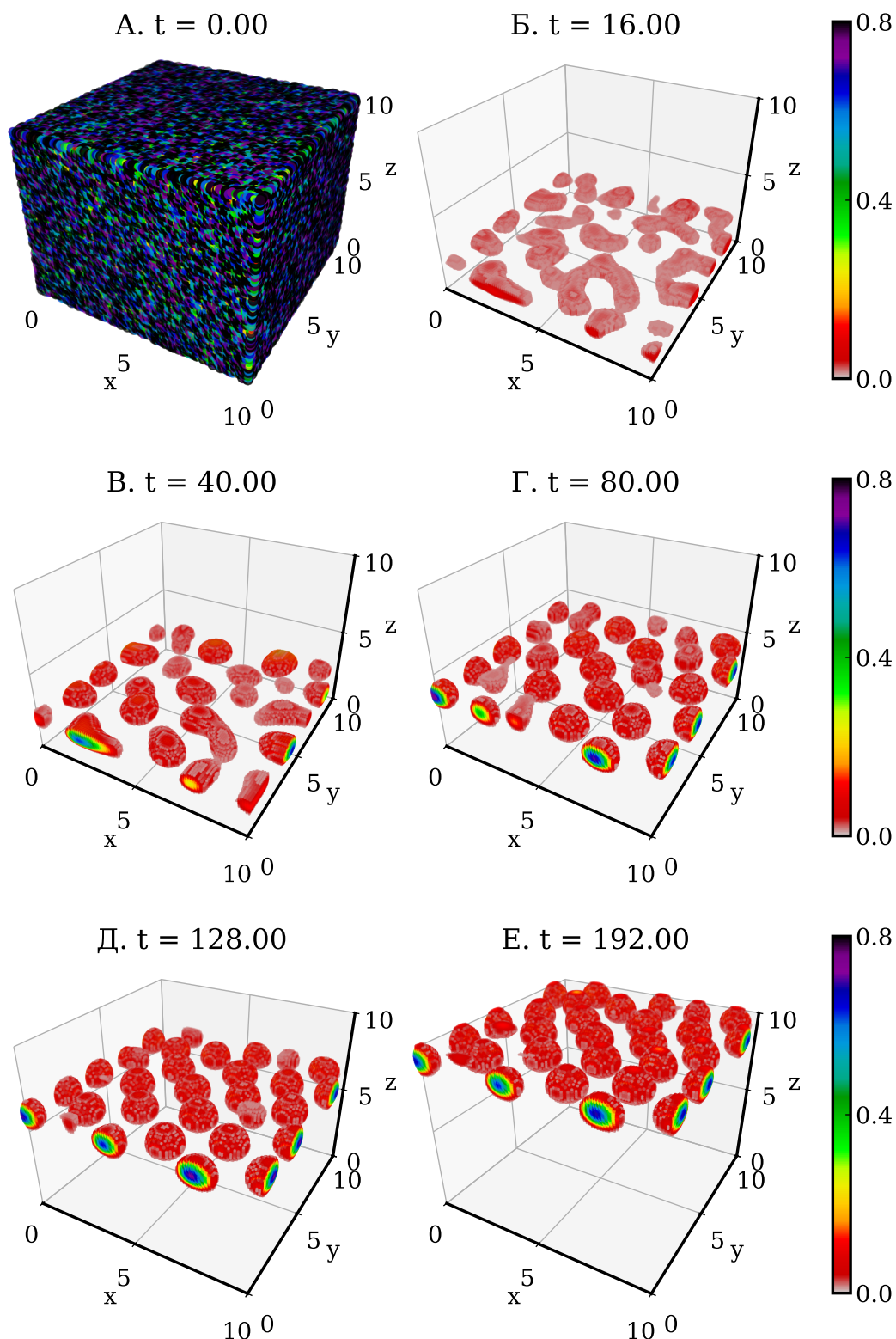


Рисунок 4.1 — Пример результата численного моделирования тьюринговских структур на движущемся фронте в трёхмерном пространстве. Фрагменты (А—Б) демонстрируют формирование тьюринговских структур из случайного шума, выживающих только на фронте реакции. На фрагментах (В—Е) показано дальнейшее развитие структур и их движение вместе с фронтом. На рисунках представлена переменная u в моменты времени $t = 0, 16, 40, 80, 128, 192$, цвет указывает на отклонение от стационарного значения.

4.3 Зависимость толщины слоя, в котором формируются структуры, от глубины тьюринговской неустойчивости

Как и в предыдущей главе, было проведено исследование с целью получения границы существования структур в зависимости от толщины и скорости фронта реакции, определяемые из уравнений (4.1) $\sqrt{D_g/k}$ и $\sqrt{kD_g}$ соответственно. В дополнение к этому было исследовано, как степень неустойчивости по Тьюрингу отразится на положении этой границы. В модели Фицхью-Нагумо неустойчивость определяется параметром α , который в полной системе (4.1—4.3) меняется согласно уравнению связи (4.3). Имея в виду, что неустойчивость достигается при выполнении условия (4.4), при выбранных параметрах в уравнениях (4.2), были проведены следующие действия:

- определено критическое значение $\alpha_{кр} = -0.23$, при значениях ниже которого выполняется условие тьюринговской неустойчивости;
- зафиксирован параметр $a = 0.3$, при котором вне фронта реакции система находилась в устойчивом состоянии;
- имея в виду первые два пункта и тот факт, что в уравнении связи множитель $(1 - g)g$ достигает максимума при $g = 0.5$ и равняется 0.25, возможно подобрать несколько значений $b > (a - \alpha_{кр})/(g(1 - g))$ или $b > 4(0.3 + 0.23) = 2.12$ для того, чтобы на фронте реакции переводить систему в неустойчивое состояние.

На рисунке 4.2 показан пример профиля волны переключения $g(x)$, полученный из одномерного решения уравнения (4.1). Кроме того, на рисунке изображены графики функции $\alpha(g) = a - bg(1 - g)$ (4.3) с фиксированным параметром $a = 0.3$ и тремя различными параметрами $b = 2.5, 3.0, 4.0$. Горизонтальная линия соответствует критическому значению параметра α : $\alpha_{кр} = -0.23$, ниже которого достигается неустойчивость системы (4.2) по Тьюрингу. На рисунке видно, как с увеличением параметра b параметр α дальше проникает в область неустойчивости, тогда как характеристики движущегося фронта реакции, толщина и скорость, остаются неизменными. Выбранные значения b соответствуют минимальным значениям $\alpha = -0.33, -0.45, -0.70$, при которых фазовые портреты системы Фицхью-Нагумо изображены на рисунке 4.3, на котором можно заметить, как при увеличении b точка пересечения изоклин двигается вверх по средней неустойчивой ветви.

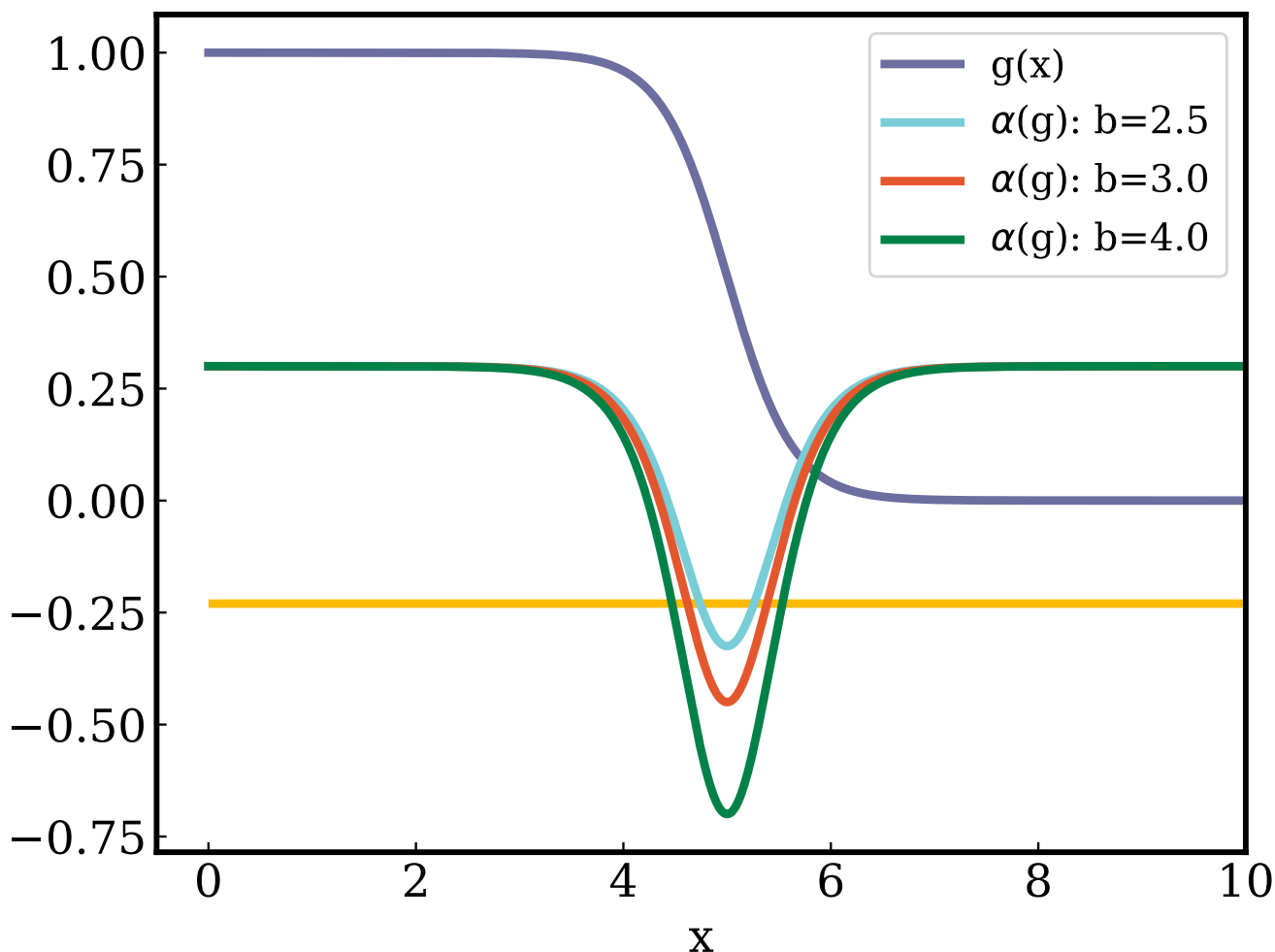


Рисунок 4.2 — Пример профиля волны переключения $g(x)$, полученный из решения уравнения (4.1) и отмеченный синим цветом. Функция $\alpha(g)$ при $a = 0.3$ и $b = 2.5, 3.0, 4.0$, соответствующая данному профилю $g(x)$, согласно уравнению связи (4.3). Горизонтальная линия соответствует критическому значению параметра α : $\alpha_{\text{кр}} = -0.23$, ниже которого достигается неустойчивость системы (4.2) по Тьюрингу.

Для каждого значения $b = 2.5, 3.0, 4.0$ (характеризующего глубину тьюринговской неустойчивости), а значит, для каждого вида уравнения связи 4.3, был проведён ряд численных экспериментов в широком диапазоне скоростей и толщин движущегося фронта, $\sqrt{D_g/k}$ и $\sqrt{kD_g}$. Каждый результат был оценен с точки зрения наличия структур Тьюринга, аналогично проведённой оценке для автоволновых структур в предыдущей главе 3. Таким образом, для каждого набора параметров численного эксперимента были получены две области с наличием тьюринговских структур и их отсутствием. Интерполированные границы существования при разных значениях параметра b изображены на рисунке 4.4 в координатах скорости и толщины движущегося фронта. Выше границ структу-

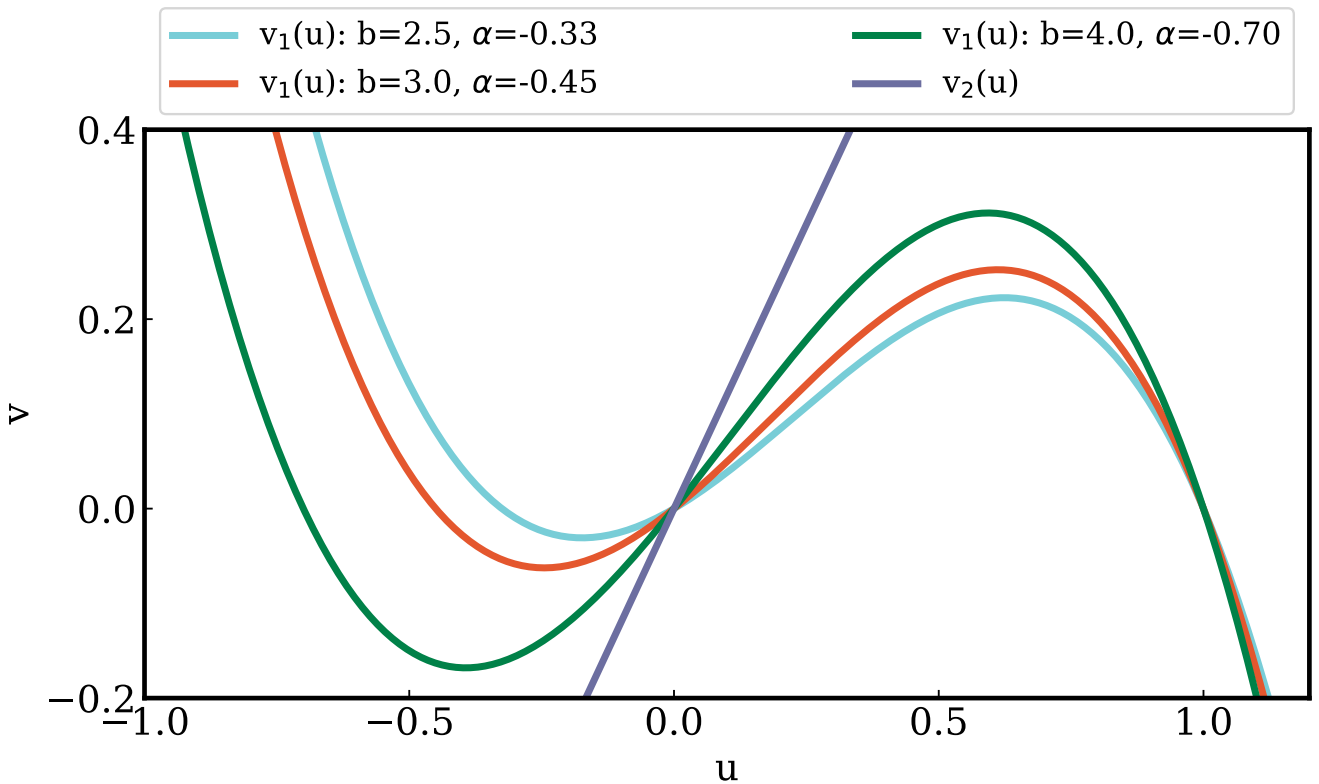


Рисунок 4.3 — Фазовый портрет системы Фицхью-Нагумо при различных значениях параметра α . Из рисунка видно, как при увеличении абсолютного значения параметра точка пересечения изоклин “перемещается” вглубь средней неустойчивой ветви изоклины.

ры образуются, а ниже отсутствуют. В левой части графика, где скорость фронта мала, в области $\sqrt{kD_g} < 0.02$, все три границы можно считать горизонтальными. В другой части графика, справа, границы становятся наклонными, и с ростом скорости толщина фронта, при которой могут существовать структуры, увеличивается. Характер поведения границы в общем аналогичен случаю для автоволновых структур, описанных в предыдущей главе 3, и имеет схожее объяснение (см. Приложение Б).

Можно заметить, что с ростом b толщина фронта реакции, необходимая для образования структур, резко уменьшается: для $b = 2.5$ она примерно равна (для малой скорости фронта реакции) $8 \cdot 0.225 = 1.80$, для $b = 3$ становится $8 \cdot 0.0625 = 0.50$ и для $b = 4$ — $8 \cdot 0.0275 = 0.22$. Коэффициент 8 в определении толщины фронта возник из численного решения безразмерного уравнения Фишера-КПП (см. Приложение А). Однако толщина фронта реакции, определяемая уравнением (4.1), не столь существенна, как толщина слоя, в котором реализуется неустойчивость Тьюринга в уравнении (4.2), определяемая связью (4.3). Этот слой по переменной g ограничен корнями $g_{1,2} = 0.5(1 \pm \sqrt{1 - 4(a - \alpha_{кр})/b})$ квадра-

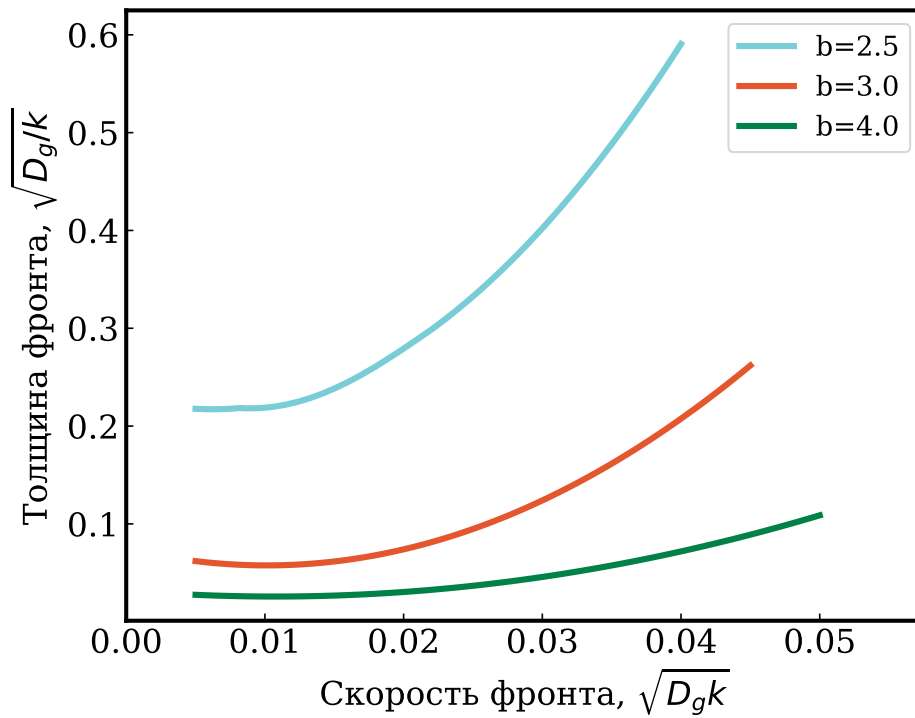


Рисунок 4.4 — Диаграмма, отражающая границу между областью параметров, где образуются тьюринговские структуры (выше линий) и где их нет (ниже линий), в координатах скорости $\sqrt{kD_g}$ и толщины $\sqrt{D_g/k}$ движущегося фронта реакции. Три линии соответствуют трем значениям параметра b , который регулирует степень неустойчивости $\alpha(g)$ в уравнении (4.3).

точного уравнения $\alpha_{кр} = a - b(1 - g)g$, а его толщина может быть найдена с помощью численного решения уравнения (A.1), представленного на рисунке A.2 (см. Приложение A). Таким образом, для безразмерного уравнения (A.1) при $b = 2.5$ значение $L_{2.5} \approx 3.25$, при $b = 3$ значение $L_{3.0} \approx 4.8$, а при $b = 4$ значение $L_{4.0} \approx 6.65$. Далее будем называть эти безразмерные числа “толщиной слоя тьюринговской неустойчивости” L_b . Для перехода к размерным уравнениям (4.1) эти числа следует умножить на $\sqrt{D_g/k}$. Таким образом, если сравнить толщину слоев, где имеет место неустойчивость Тьюринга для разных значений b , то можно увидеть, что разница не так велика: при $b = 2.5$ толщина составляет $3.25 \cdot 0.225 = 0.73$, при $b = 3$ толщина $4.8 \cdot 0.0625 = 0.30$ и при $b = 4$ — $6.65 \cdot 0.0275 = 0.18$.

В численных экспериментах было не только зарегистрировано появление структур на фронте реакции, но и приблизительно определена толщина слоя, в котором они образовались, а также было проведено сравнение её с толщиной слоя, в котором достигается неустойчивость Тьюринга в уравнении (4.2).

Таблица 1 — Сравнение характеристик поперечного сечения структур на фронте для различных значений параметра связи b при одной и той же малой скорости $\sqrt{kD_g} = 0.015$

b^1	$\sqrt{D_g/k}$	$8\sqrt{D_g/k}$	$L_b\sqrt{D_g/k}^2$	d^3
2.5	0.25	2.00	0.813	1.9
3.0	0.10	0.80	0.480	1.4
4.0	0.04	0.32	0.266	1.0

В таблице 1 приведены несколько случаев, которые соответствуют возникшим структурам при одной и той же малой скорости фронта $\sqrt{kD_g} = 0.015$ и для толщины фронта реакции несколько выше границ на рисунке 4.4 для трех значений b . В последних трех столбцах обозначены следующие величины: толщина движущегося фронта, определяемая из уравнения (4.1); ширина области, где возможна тьюринговская неустойчивость; поперечный размер слоя, где наблюдаются структуры при численном моделировании.

Например, при $b = 2.5$ примем $\sqrt{D_g/k} = 0.25$ и, таким образом, толщина слоя с неустойчивостью Тьюринга равна $3.25 \cdot 0.25 = 0.813$. Для этого случая толщина слоя со структурами d , определяемая из результата численного моделирования, составляет около 1.9. Этот и два других случая отмечены и рассчитаны в таблице. Представленные данные показывают, что для всех значений b толщина слоя d , в котором формируются структуры при численном моделировании, существенно превышает толщину слоя тьюринговской неустойчивости $L_b\sqrt{D_g/k}$. Можно заметить, что для больших значений b разница между этими двумя толщинами достаточно велика, в частности, при $b = 4$ более, чем в три раза.

При дальнейшем увеличении скорости толщина фронта, необходимая для формирования структур, становится настолько большой, что проявляется трехмерность фронта. Это происходит, когда его толщина превышает характерный масштаб структур в слое фронта, как на рисунке 4.5. В этом случае структура в слое становится не только фактически трехмерной, но и нестационарной. Можно предположить, что толстый фронтальный слой играет роль окна, которое при движении показывает только часть трехмерной структуры Тьюринга, которая может быть сформирована во всем пространстве.

¹Параметр связи для $\alpha(g)$ в уравнении (4.3)

²Толщина слоя неустойчивости Тьюринга

³Толщина слоя, в котором формируются структуры при численном моделировании

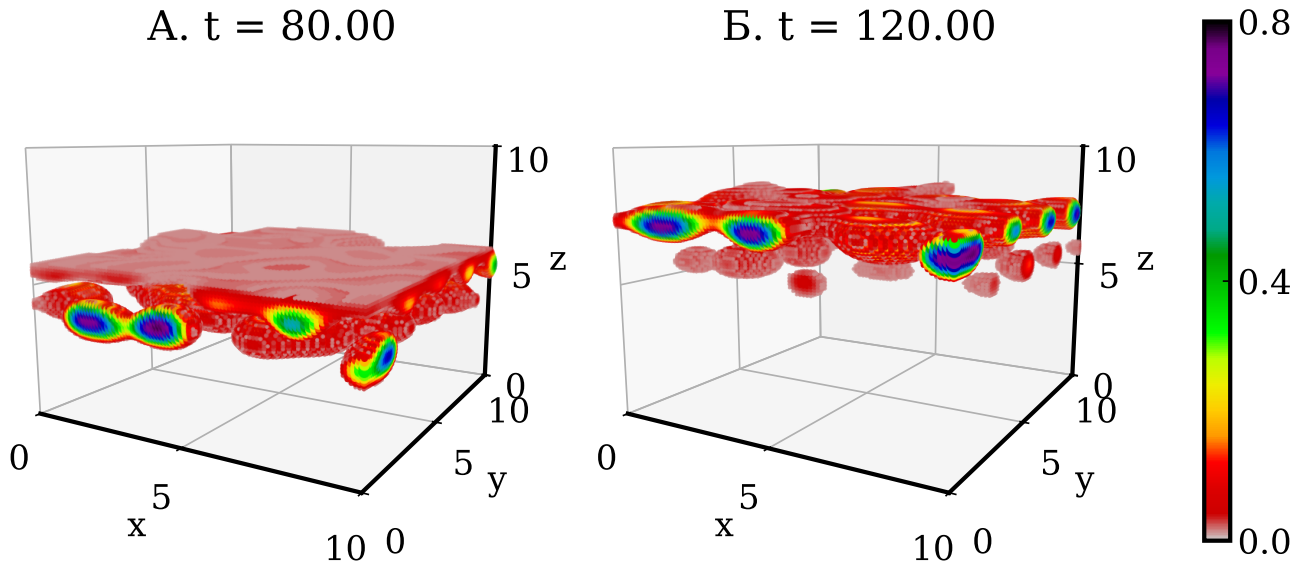


Рисунок 4.5 — Результат численного моделирования системы (4.1—4.2) при значительной толщине фронта, сильно превышающей характерный масштаб структур в слое. На рисунках представлена переменная u в моменты времени $t = 80$ и $t = 120$, цвет указывает на отклонение от стационарного значения. Толщина и скорость фронта соответственно $\sqrt{D_g/k} = 0.25$ и $\sqrt{kD_g} = 0.035$ при значениях $k = 0.14$, $D_g = 0.087$ и величине параметра $b = 3.0$.

4.4 Заключение четвёртой главы

Сформулирована блочная модель для описания диссипативных структур на движущемся фронте реакции в трехмерном пространстве, в которой распространение фронта реакции описывается подсистемой Фишера-КПП (4.1), а структуры на фронте описываются подсистемой Фицхью-Нагумо (4.2). Показано, что при выполнении условий неустойчивости Тьюринга она способна объяснить возникновение диссипативных структур на фронте реакции.

Помимо этого, было проведено исследование условий возникновения структур Тьюринга в зависимости от толщины фронта и его скорости, как это было сделано ранее для кольцевых и спиральных волн. Были проведены расчёты для трёх различных значений параметра b , отвечающих за глубину тьюринговской неустойчивости. Во всех случаях система ведет себя качественно одинаково, а именно: сначала при малых скоростях движения фронта граница существования структур не зависит или мало зависит от скорости и является практически

горизонтальной, а затем, после определенного значения скорости, эта граница начинает загибаться вверх. Можно предложить следующее качественное объяснение такого поведения. Случай, когда реакция протекает в слое, отличается от ситуации, когда она протекает в объеме, тем, что происходит потеря реагента во внешнее пространство из слоя, и чем он становится тоньше, тем сильнее это влияет на картину, возникающую в нем. Если слой движется, то вступает в действие еще один фактор — поток вещества через слой, причем он тем сильнее, чем больше скорость движения слоя. Тогда, для того чтобы компенсировать эту потерю за счет скорости слоя и чтобы в нем снова могли возникать структуры, его толщина должна увеличиваться по мере роста его скорости.

Эти качественные соображения можно подкрепить количественными оценками. В Приложении **Б** рассмотрен пример простой химической реакции, протекающей в движущемся слое, описываемом кусочно-линейным уравнением реакции-диффузии. В этом случае удалось получить точное решение, показывающее, как толщина слоя и скорость его движения влияют на течение реакции, а именно на концентрацию вещества в слое, и получить качественно такую же зависимость, как на рисунке 4.4. Рассматриваемая здесь модель в силу своей нелинейности не позволяет провести такой анализ. Однако этот простой пример позволяет получить более полное представление о том, как связаны критическая толщина и скорость слоя с параметрами модели.

Сравнение результатов, полученных для различных значений b , позволяет установить существенные детали формирования структур на фронте волны реакции. При больших значениях b — в условиях развитой неустойчивости Тьюринга — структуры возникают для достаточно тонкого фронта реакции, но в этом случае эти структуры образуют слой, значительно превышающий толщину слоя неустойчивости Тьюринга. Для $b = 4$ — более чем в 3 раза. С уменьшением b , а значит, при приближении к точке бифуркации, толщина фронта, необходимая для образования структур, начинает резко возрастать. Однако в этом случае толщина слоя, в котором наблюдается тьюринговская неустойчивость, начинает сужаться в пределах этого фронта. В результате толщина слоя, в котором формируются структуры Тьюринга, не так сильно выходит за пределы последнего и не так значительно отличается от наблюдаемой при больших значениях b .

Глава 5. Механизм формирования спиральных волн на фронте горения водород-воздушной смеси

Данная глава посвящена применению иерархического подхода для теоретического описания экспериментально наблюдаемых автоволновых спиральных структур, возникающих при горении богатого водород-воздушного пламени при высоком давлении. Цель данной работы — провести систематическую редукцию кинетического механизма горения водород-воздушного топлива, чтобы затем выделить механизм, приводящий к образованию нетривиальных волновых структур.

5.1 Введение

Рассмотрим математическую модель распространения волны в водород-воздушной смеси для того, чтобы выделить из неё модель для описания структур, возникающих при горении богатого водород-воздушного топлива. Такая модель описывается одномерной системой уравнений сохранения [38; 105], сформулированных в рамках детальных механизмов реакции и переноса. Так как в данной части работы основное внимание уделяется качественному анализу, поэтому без потери общности использован только один механизм реакции, а именно механизм Варнаца [38; 39], который включает в себя 37 элементарных реакций между 9 реагентами — H_2 , H , H_2O , H_2O_2 , OH , N_2 , O , O_2 , OH (см. Приложение Г). Система уравнений сохранения формулируется в терминах плотности — ρ , скорости — v , температуры — T и массовых долей компонент w_i . Кроме того, при малых числах Маха, используется приближение квазиоднородного давления, что является достаточно хорошим приближением для рассматриваемых в данной работе задач. Более подробное описание основных уравнений и численного алгоритма можно найти в работах [70; 75; 76; 106; 107], а здесь лишь кратко изложены основные положения.

Основное внимание в текущей главе уделяется описанию формирования сложных пространственных структур на поверхности распространяющегося фронта реакции, которые наблюдаются в экспериментах в богатых водород-воздушных топливных смесях при высоких давлениях [36; 68]. Учитывая условия

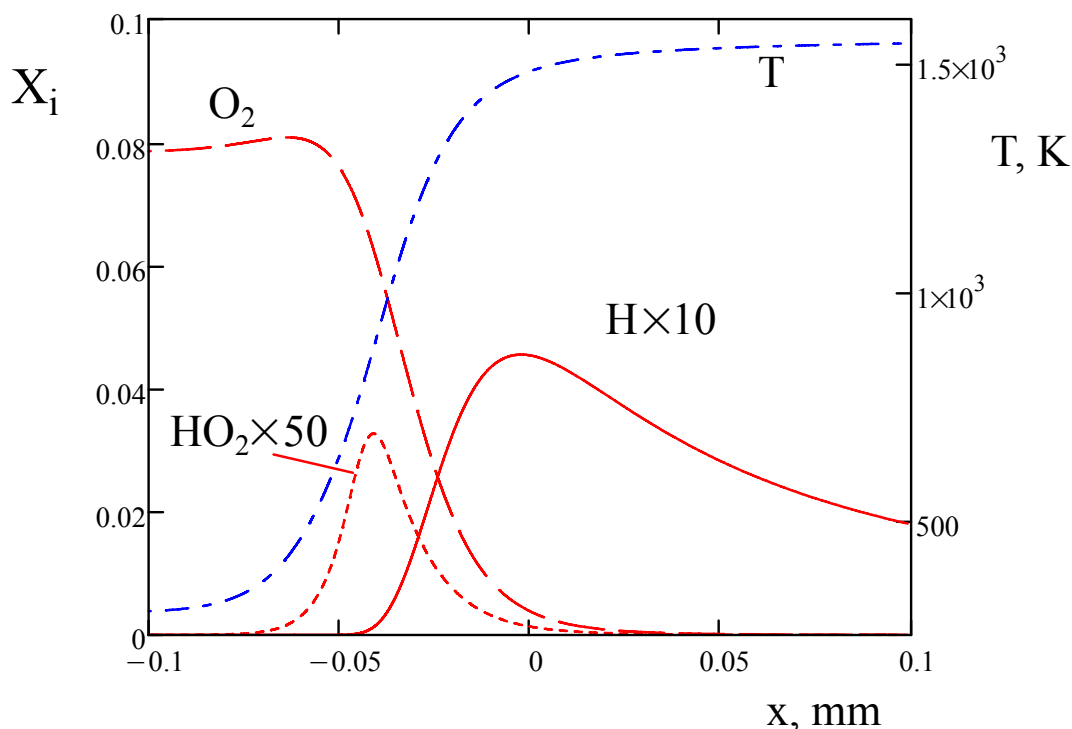


Рисунок 5.1 — Структура волны горения для $\varphi = 4$ и $P = 11$ бар. Зависимости молярных долей O_2 , H и HO_2 (левая ось) и температуры T (правая ось) построены в зависимости от x в системе координат, движущейся вместе с волной

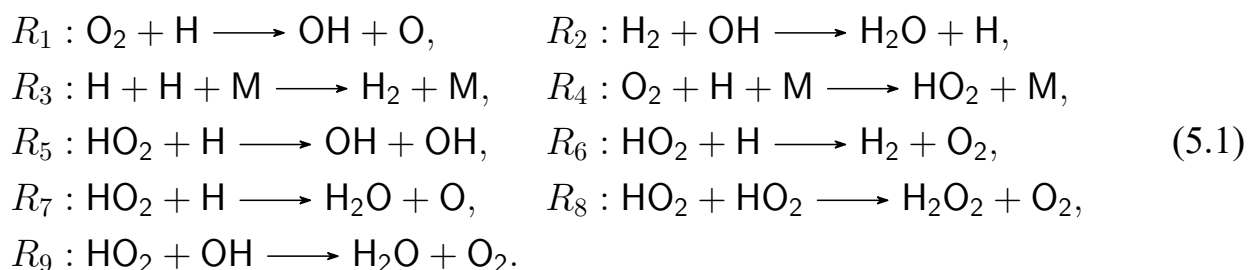
для возникновения диссипативных структур и неустойчивостей в работе [76], был выбран набор параметров, соответствующий устойчивому распространению пламени вблизи границы. Без потери общности взяты значения коэффициента $\varphi = 4$ и давления $P = 11$ бар. Коэффициент избытка горючего φ , описывающий состав топливно-воздушной смеси, определяется как соотношение между отношением массовых долей топлива к окислителю и их же стехиометрическим отношением, что математически записывается в виде:

$$\varphi = \frac{m_{\text{fuel}}/m_{\text{ox}}}{(m_{\text{fuel}}/m_{\text{ox}})_{\text{st}}}$$

На рисунке 5.1 показаны профили распределения нескольких реагирующих веществ и температуры в волне горения при указанном выборе параметров. Молярные доли HO_2 и H перемасштабированы для большей наглядности. Графики построены в системе координат, сонаправленной с волной. Результаты получены с использованием детальной кинетической схемы горения водорода. Из графиков видно, что в высокотемпературной области наблюдается значительное количество H -радикалов, что характерно для богатых водород-воздушных смесей. Вторым по распространенности радикалом является гидропероксид HO_2 , который локализуется в низкотемпературной области волны горения.

Пик интенсивности реакции, связанной с гидропероксильным радикалом, при выбранных параметрах находится ниже температуры 1000 К с тенденцией к смещению в сторону более низких температур по мере увеличения соотношения φ . В свою очередь, распределение интенсивности, связанное с радикалом Н, находится в области температур выше 1000 К и достигает максимума ближе к температуре горения пламени. В дальнейшем температурные диапазоны выше и ниже 1000 К будут называться высоко- и низкотемпературными областями реакции соответственно. Появление таких двух хорошо разрешенных областей в структуре волны горения важно для дальнейшего рассмотрения. Следует отметить, что другие промежуточные радикалы, не показанные на рисунке 5.1: О, ОН, H_2O_2 — содержатся в молярных долях на порядки меньших, чем Н.

Предполагая, что эти радикалы находятся в квазистационарном состоянии [41; 108; 109], был получен редуцированный кинетический механизм. Используя данное приближение, в качестве динамических переменных дальше будут рассматриваться только температура и массовые доли H_2 , O_2 , H_2O , Н, HO_2 . Было замечено, что при распространении волны горения при больших значениях φ и P не все элементарные реакции, входящие в редуцированный механизм, дают заметный вклад в скорости образования реагентов, поэтому были выбраны только те элементарные реакции, которые вносят более 15% в общую скорость производства химических компонентов смеси. Эта процедура позволяет сократить полную кинетическую схему до набора следующих реакций:



В приведённой схеме (5.1) предполагается, что концентрация радикалов ОН является известной функцией, которая определяется из условий квазистационарности [41]. В силу того, что рассматривается богатая смесь, значение X_{H_2} принимается постоянным в пределах волны горения. Это предположение приводит к ошибке того же порядка, что и редукция исходной детальной модели до уравнений (5.1).

5.2 Редукция детальной модели

Введем характерное время τ и длину l в виде $\tau^{-1} = K_1 C_u e^{-2\beta_1} X_{O_2}^u$ и $l = \sqrt{\kappa\tau}$. Здесь K_i — константа скорости реакции R_i , C_u — молярная концентрация в свежей топливной смеси, $\beta_i = E_i/RT_b$ — безразмерная энергия активации i -й реакции, а $X_{O_2}^u$ — молярная доля кислорода в свежей смеси. Энергия активации реакции R_i равна E_i , при этом R — универсальная газовая постоянная, а T_b — адиабатическая температура пламени. Коэффициент температуропроводности: $\kappa = \lambda_u/\rho_u c_p^u$ — определяется через теплопроводность λ_u , плотность ρ_u и теплоемкость c_p^u свежей смеси. Безразмерные координаты и время могут быть определены как $\tilde{x} = x/l$ и $\tilde{t} = t/\tau$, а скорость — как $\tilde{v} = v\tau/l$. Плотность, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности, коэффициенты диффузии D_i для каждого i -го компонента смеси, средняя молекулярная масса M — все эти величины обезразмерены по отношению к их значениям в свежей смеси. Как и в работе [110], соотношения для безразмерных коэффициентов переноса определяются как: $\tilde{\lambda} \sim \theta^\alpha$ и $\tilde{\rho}\tilde{D}_i \sim \theta^\alpha$, где $\theta = T/T_b$ — безразмерная температура пламени. Основываясь на модели с детальной кинетикой было установлено, что $\alpha = 0.75$ обеспечивает хорошую согласованность значений коэффициентов переноса во всем диапазоне температур $\theta \in [\sigma, 1]$. Здесь $\sigma = T_u/T_b$ — безразмерная температура свежей смеси. Здесь и далее подстрочный или надстрочный индекс u относится к свежей смеси, а b — к финальному состоянию по окончании горения.

Массовые доли реагентов могут отличаться на порядки, как говорилось выше, поэтому для дальнейшего анализа удобно перемасштабировать их к характерным значениям и ввести новые переменные вида $y_i = Y_i/Y_i^*$, где $Y_i^* = M_i/M_u X_i^*$, а M_i — молекулярная масса i -ой компоненты, а X_i^* — характерные значения мольных долей, определяемые как $X_H^* = e^{-\beta_1}$, $X_{HO_2}^* = X_{O_2}^u e^{-\beta_1}$, $X_{O_2}^* = X_{O_2}^u$. Уравнения в безразмерных переменных можно записать следующим образом

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\sigma M}{\theta}, \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \rho v = 0, \\ \rho \frac{\partial y_i}{\partial t} &= L_i^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\theta}{\sigma} \right)^\alpha \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) - \rho v \frac{\partial y_i}{\partial x} + R_i, \\ \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\theta}{\sigma} \right)^\alpha \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) - \rho v \frac{\partial \theta}{\partial x} + h_i R_i, \end{aligned} \quad (5.2)$$

где тильды для краткости опущены, $L_i = \kappa/D_i^u$ — числа Льюиса, R_i и h_i — безразмерные скорости образования и энтальпия i -ой компоненты. Первое уравнение в системе (5.2) является уравнением состояния, второе представляет собой уравнение непрерывности, а последние два связаны с сохранением вещества и энергии соответственно.

Скорости производства R_i могут быть выражены как

$$R_H = \rho^2 e^{\beta_1} \left((2e^{\beta_1(1-1/\theta)} - k_4 \theta^{-1.8} m) y_H y_{O_2} + (k_5 e^{-\beta_5/\theta} - k_6 e^{-\beta_6/\theta} + k_7 e^{-\beta_7/\theta}) y_{HO_2} y_H - Mk_9 \theta^{-1.6} e^{(\beta_2-\beta_5)/\theta} y_H y_{HO_2}^2 - 2k_3 \theta^{-2} y_H^2 \right), \quad (5.3)$$

$$R_{HO_2} = \rho^2 \frac{e^{\beta_1}}{X_{O_2}^u} \left(k_4 \theta^{-1.8} m y_H y_{O_2} - (k_5 e^{-\beta_5/\theta} + k_6 e^{-\beta_6/\theta} + k_7 e^{-\beta_7/\theta}) y_{HO_2} y_H - Mk_9 \theta^{-1.6} e^{(\beta_2-\beta_5)/\theta} y_H y_{HO_2}^2 - k_8 e^{-\beta_8/\theta} y_{HO_2}^2 \right), \quad (5.4)$$

$$R_{O_2} = \frac{\rho^2}{X_{O_2}^u} \left(- \left(e^{\beta_1(1-1/\theta)} + k_4 \theta^{-1.8} m \right) y_H y_{O_2} + k_6 e^{-\beta_6/\theta} y_{HO_2} y_H + Mk_9 \theta^{-1.6} e^{(\beta_2-\beta_5)/\theta} y_H y_{HO_2}^2 \right), \quad (5.5)$$

$$R_{H_2O} = \frac{\rho^2}{X_{H_2O}^u} \left(2e^{\beta_1(1-1/\theta)} y_H y_{O_2} + 2 \left(k_5 e^{-\beta_5/\theta} + k_7 e^{-\beta_7/\theta} \right) y_{HO_2} y_H + Mk_9 \theta^{-1.6} e^{(\beta_2-\beta_5)/\theta} y_H y_{HO_2}^2 \right). \quad (5.6)$$

Здесь m — коэффициент, отражающий эффективность третьего тела, в присутствии которого происходит реакция, а безразмерные коэффициенты k_i в уравнениях (5.3—5.6) имеют вид

$$k_4 = \frac{K_4 \sigma C_u e^{\beta_1}}{K_1 T_b^{0.8}}, \quad k_{5,6,7} = \frac{K_{5,6,7}}{K_1}, \quad k_3 = \frac{K_3 \sigma C_u}{K_1 T_b X_{O_2}^u}, \quad (5.7)$$

$$k_9 = \frac{2K_5 K_9 X_{O_2}^u e^{-\beta_1}}{K_1 K_2 T_b^{1.6} X_{H_2}^b}, \quad k_8 = \frac{2K_8 X_{O_2}^u}{K_1}.$$

Заметим, что H_2O выпадает из уравнений (5.2—5.6) и влияет на остальные компоненты через третье тело m . Для качественного анализа y_{H_2O} исключен из числа динамических переменных, а m принято за постоянную величину, равную m_b . Кинетические параметры, входящие в уравнения (5.2—5.6), оценены для выбранного набора физических параметров и приведены в следующей таблице 2. Числа Льюиса вычислены в рамках детального механизма реакции: $L_H = 0.45$,

Таблица 2 — Кинетические параметры модели (5.2-5.6).

i	1	3	4	5	6	7	8	9
β_i	5.4	0	0	0.32	0.22	0.56	-0.4	0
k_i	1	6×10^{-3}	0.61	0.75	0.125	0.15	2×10^{-4}	4×10^{-3}

$L_{O_2} = 2$ и $L_{HO_2} = 1.9$. Значения согласуются с имеющимися в литературе [65; 72; 111]. Уравнения (5.2) рассматриваются с учетом граничных условий

$$\begin{cases} \theta = \sigma, \\ y_{O_2} = 1, \\ y_{H,HO_2} = 0 \end{cases} \quad \text{при } x \rightarrow -\infty, \quad \begin{cases} \theta = 1, \\ (y_{O_2})_x = 0, \\ (y_{H,HO_2})_x = 0 \end{cases} \quad \text{при } x \rightarrow \infty. \quad (5.8)$$

Система уравнений (5.2—5.6) была проинтегрирована численно методом конечных элементов в программе FlexPDE (PDE Solutions Inc., <http://www.pdesolutions.com>) с адаптивным шагом по времени и динамической генерацией сетки. Профили решений находились в системе координат $\xi = x - ct$, где c подбирается таким образом, чтобы они не сдвигались при сходимости решения к бегущей волне. Общее число точек сетки в области интегрирования составляет 10^3 . Максимальная локальная относительная погрешность не превышает 5×10^{-4} . Результаты численных расчетов показаны на рисунках 5.2 и 5.3 пунктирными линиями. Они сравниваются с данными, полученными при численном интегрировании модели с детальной кинетикой, представленными сплошными линиями. Профили решений в обоих случаях смещены так, чтобы максимум радикалов Н находился в точке $x = 0$. Распределение радикалов $y_H(x)$ и $y_{HO_2}(x)$ проиллюстрировано на рисунке 5.2. В редуцированной модели явно заметны разведённые друг от друга области с низкой и высокой температурой, несмотря на завышенные пиковые значения радикалов HO_2 и скорости распространения пламени, которые оцениваются как 0.9 и 1.17 для детальной и редуцированной модели соответственно. Распределение компоненты O_2 и температуры показано на рисунке 5.3, где видно, что предсказания обеих моделей хорошо согласуются.

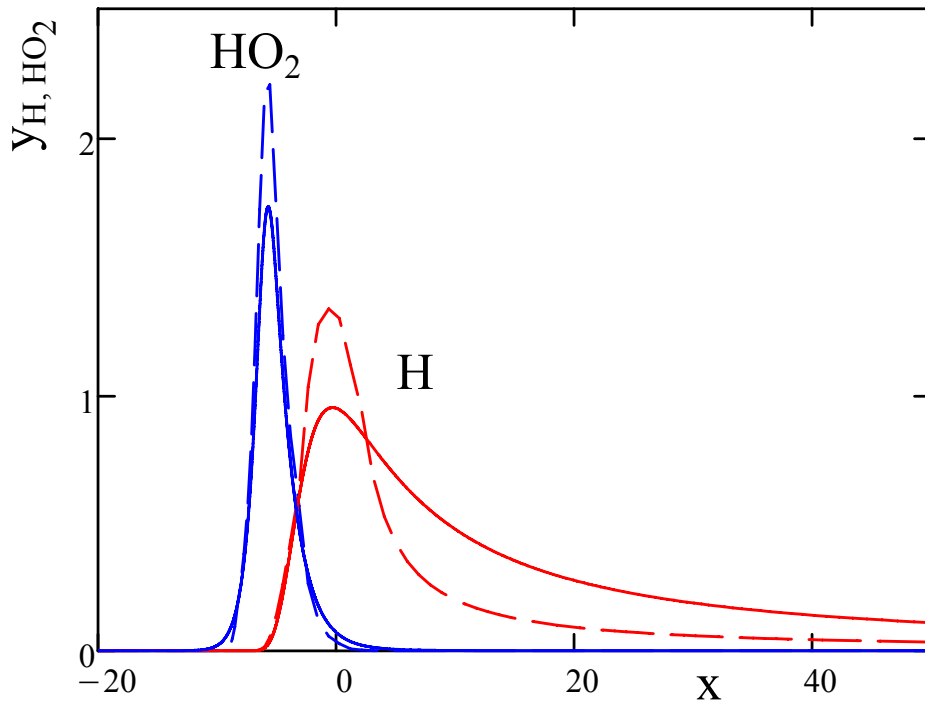


Рисунок 5.2 — Распределение радикалов $y_H(x)$ и $y_{HO_2}(x)$ в волне горения в сонаправленной системе координат для $\varphi = 4$ и $P = 11$ бар. Сплошные и пунктирные линии относятся к детальному механизму и редуцированной модели (5.2—5.6) соответственно.

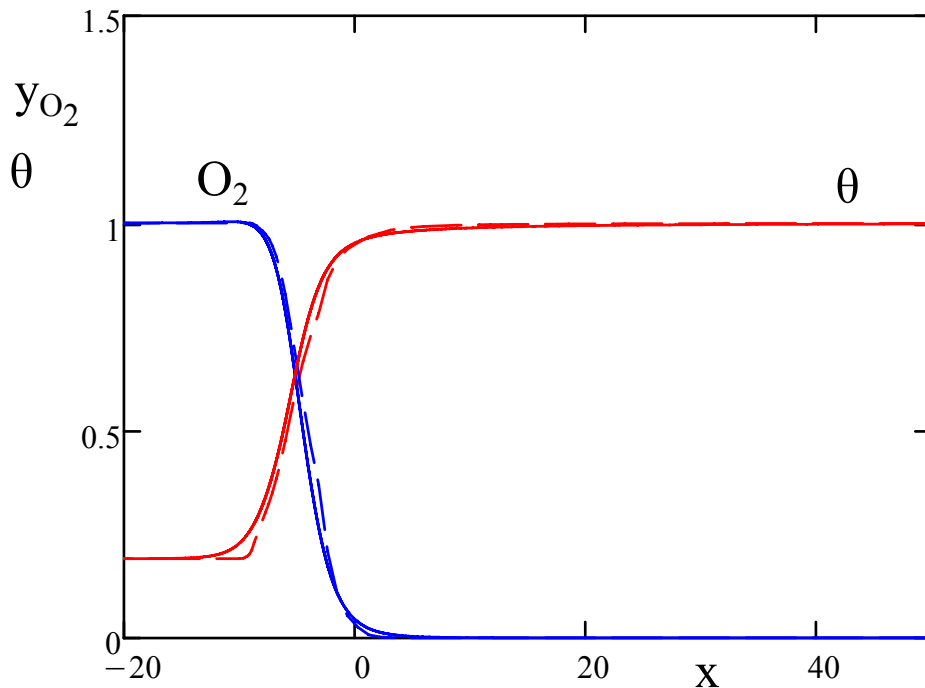


Рисунок 5.3 — Распределение $\theta(x)$ и $y_{O_2}(x)$ в волне горения в сонаправленной системе координат для $\varphi = 4$ и $P = 11$ бар. Сплошные и пунктирные линии относятся к детальному механизму и редуцированной модели (5.2—5.6) соответственно.

5.3 Устойчивость и динамика колебаний пламени

В данном разделе приводятся результаты анализа устойчивости редуцированной модели. В качестве бифуркационного параметра используется давление P , а состав смеси определен за счет выбора некоторого значения $\varphi > 1$. Исходно давление задано на уровне $P = 1$, что соответствует устойчивому решению в виде бегущей волны для всех φ , исследуемых в данной работе. Далее решение продолжается по мере увеличения P до тех пор, пока волна горения не потеряет устойчивость и не возникнут колебания пламени. Соответствующее значение давления, когда возникают пульсации, рассматривается как критическое, приводящее к потере устойчивости.

Описанная процедура позволяет найти границу устойчивости в плоскости параметров (φ, P) . Результаты численного анализа проиллюстрированы на рисунке 5.4. Пунктиром обозначена граница устойчивости, полученная в работе [76] в рамках модели с детальной кинетикой [39; 112]. Устойчивые бегущие волны горения соответствуют области параметров, расположенной ниже этой кривой, а после ее пересечения возникают пульсирующие волны. Граница устойчивости, рассчитанная в рамках редуцированной модели (5.2), показана квадратами, соединенными сплошной линией. Видно, что данная модель работает достаточно хорошо в сравнении с детальной кинетикой. В целом картина очень похожа на результаты анализа устойчивости, приведенные в работе [73]. В обоих случаях редуцированные модели несколько завышают критические условия возникновения колебаний по сравнению с детальными моделями.

На фрагментах рисунка 5.4 проиллюстрирована динамика колебаний пламени, рассчитанная при помощи редуцированной (левый верхний фрагмент) и детальной (правый верхний фрагмент) модели для $\varphi = 5$. На графиках показана зависимость локального максимального значения пространственного распределения молярной концентрации H-радикалов $X(t)$ от времени. Представленный на фрагментах интервал времени соответствует приблизительно одному периоду колебаний. Следует отметить, что промежуточное состояние системы до выхода решения на устойчивый колебательный режим может составлять порядка десятков периодов и на рисунках не показано. Так как решение периодическое и инвариантно относительно сдвига по времени, то время отсчитывается от нуля. Результаты на обоих фрагментах представлены в размерных переменных. На

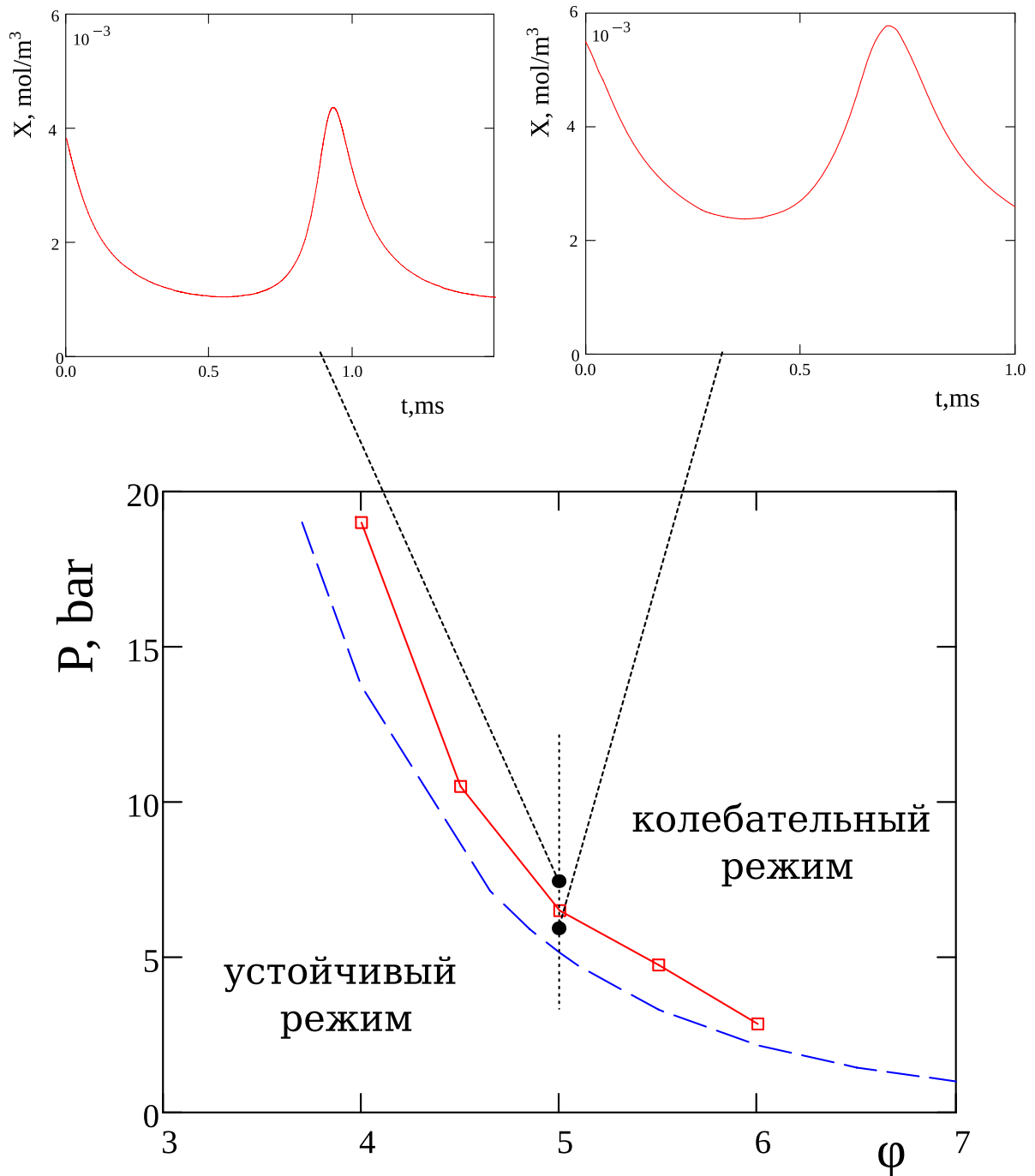


Рисунок 5.4 — Диаграмма устойчивости в координатах давления и избытка горючего в топливно-воздушной смеси. Пунктирная линия отвечает за результаты численного моделирования с подробным механизмом реакции, а квадраты, соединенные сплошной линией, соответствуют редуцированной модели (5.2). Верхний фрагмент иллюстрирует динамику пульсаций, показывая временную развертку максимума молярной доли Н-радикала. Левый и правый фрагменты соответствуют численному моделированию с редуцированным и детальным механизмом, соответственно.

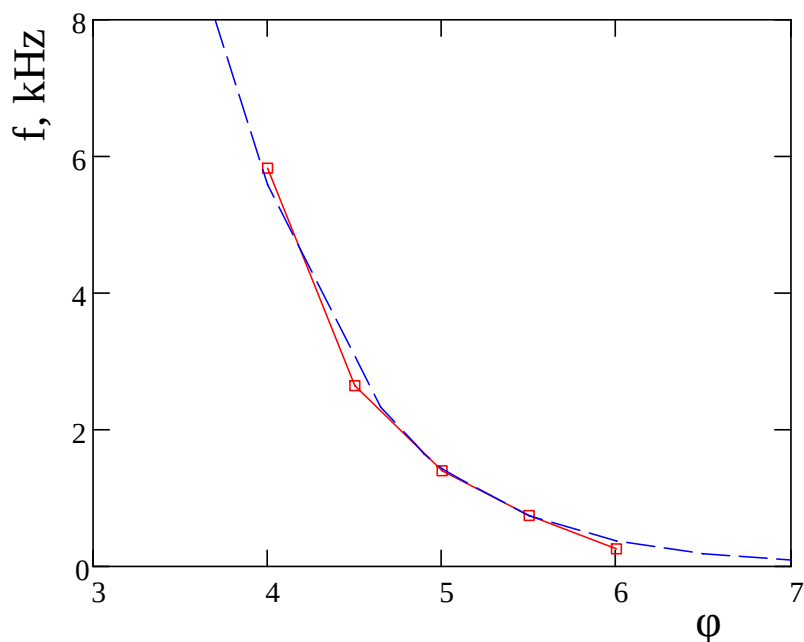


Рисунок 5.5 — Зависимость частоты Хопфа от ϕ . Пунктирная линия соответствует численному моделированию с детальной кинетикой, а квадраты, соединенные сплошной линией, — редуцированной модели (5.2).

нижней диаграмме рисунка 5.4 черными кружками обозначены два положения со значениями давления выше критического значения P_c настолько, чтобы размерный параметр бифуркации $\Delta = (P - P_c)/P_c$ был одинаков для модели с редуцированным(ей отвечает красная линия) и с детальным механизмом(ей отвечает синяя линия) и составлял около 0.07.

Одной из основных характеристик колебания пламени является частота пульсаций. Как отмечается в работе [75], частота, соответствующая границе устойчивости, является фундаментальной характеристикой, которая может быть использована для проверки механизмов реакции горения водород-воздушного пламени, поэтому интересно оценить ее с помощью редуцированного механизма и сравнить полученные результаты с предсказаниями модели с детальной кинетикой. На рисунке 5.5 показаны частоты колебаний пламени $f(\phi)$, рассчитанные исходя из детальной и редуцированной модели, и отмечены пунктирной и сплошной линией с квадратами соответственно. В этом случае также наблюдается согласие в результатах.

5.4 Динамика пламени в низкотемпературном слое фронта горения

Результаты исследования структуры волны горения показывают, что она состоит из двух областей, которые могут быть приняты за низкотемпературную и высокотемпературную зоны реакции. Низкотемпературная зона реакции расположена на переднем крае волны горения и отличается относительно невысокой температурой смеси. В этой области не могут протекать реакции ветвления, требующие высоких температур, при этом основная активность связана с формированием гидропероксильного радикала в стадии R_4 . Эта реакция имеет нулевую энергию активации и, следовательно, может протекать при низких температурах при наличии достаточного количества реагентов — кислорода и H -радикалов. Как видно из рисунков (5.2, 5.3), такое условие выполняется именно перед высокотемпературной реакционной областью, в которой происходит образование H -радикалов и основной рост температуры. H -радикалы и тепло диффундируют из высокотемпературной области вверх по потоку к свежей смеси, богатой O_2 и дающей возможность протекать реакции R_4 . Поскольку эта реакция тримолекулярная, её роль также возрастает с ростом давления.

Проведём качественный анализ поведения реагирующих веществ в низкотемпературной зоне с целью получения минимальной модели, способной описать формирование нетривиальных динамических структур. В соответствии с изложенным выше, рассмотрим физико-химические процессы, протекающие в зоне низкотемпературной реакции, отдельно от высокотемпературной. При этом предполагается, что они целиком локализованы в этой пространственной области размером h . Основная реакция разветвления R_1 считается замороженной, а относительно медленные рекомбинационные стадии $R_{8,9}$ исключаются. Изменение доли кислорода в низкотемпературной зоне считаются малыми, и величина y_{O_2} принимается равной единице, что соответствует граничному состоянию для свежей смеси. Для простоты пренебрегаем изменением плотности в низкотемпературной зоне и в дальнейшем используем приближение постоянной плотности. Это, в частности, означает, что все коэффициенты в уравнениях (5.2—5.6) считаются постоянными, усредненными по всей низкотемпературной области. Будем считать, что низкотемпературная зона, где протекает реакция, занимает область пространства $-h/2 < \xi < h/2$. Также утверждается, что образование H -радикалов в высокотемпературной области и их диффузия из нее, не зависят

от процессов, происходящих в низкотемпературной. Через правую границу $\xi = h/2$ происходит постоянный приток Н-радикалов, которые расходятся в ходе низкотемпературных реакций. Распределение Н-радикалов аппроксимируется постоянной величиной y_H^* , которая считается малой. Перечисленные выше допущения позволяют свести число уравнений до двух:

$$\frac{\partial y_{HO_2}}{\partial t} = L_{HO_2}^{-1} \Delta y_{HO_2} - v \frac{\partial y_{HO_2}}{\partial x} + R_{HO_2}, \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Delta \theta - v \frac{\partial \theta}{\partial x} + h_{H_2O} R_{H_2O} + h_H R_H,$$

где плотность ρ и отношение θ/σ оценивается приблизительно равными единице в области низких температур. Во втором уравнении учитываются только те слагаемые, которые вносят основной вклад в тепловыделение. Скорость реакции HO_2 упрощается до вида

$$R_{HO_2} = \frac{e^{\beta_1 y_H^*}}{X_{O_2}^u} \left(k_4 \sigma^{-1.8} m - k_5 e^{-\beta_5/\theta} y_{HO_2} \right). \quad (5.10)$$

Здесь из реакций $R_{5,6,7}$ между HO_2 и Н оставлено только основное слагаемое, соответствующее R_5 . Для иллюстрации такого выбора элементарных реакций на рисунке 5.6 приведены их относительные скорости, которые вносят наибольший вклад в процессы потребления или производства HO_2 . Значения параметров определены вблизи границы устойчивости $\varphi = 4$ и $P = 11$ бар, а величины скорости рассчитаны при температуре $T = 878K$, при которой в волне горения достигается максимальное значение X_{HO_2} , и нормированы к скорости элементарной реакции R_5 .

Аналогично слагаемые для тепловыделения во втором уравнении в (5.10) могут быть переписаны в виде

$$Q = h_{H_2O} R_{H_2O} + h_H R_H = (2S_{H_2O} - S_H) k_5 y_H^* y_{HO_2} e^{-\beta_5/\theta} + S_H k_4 \sigma^{-1.8} m y_H^*, \quad (5.11)$$

где введены обозначения $S_{H_2O} = |h_{H_2O}|/X_{H_2O}^u$ и $S_H = h_H e^{\beta_1}$. Примечательно, что $S_{H_2O} \approx S_H$, и в дальнейшем оба параметра будут обозначены как S .

Так как на границах области $-h/2 < \xi < h/2$ существует приток и отток тепла, введем обозначение $[\cdot]$ для любой переменной или функции как разность ее значений на этих границах, $\xi = h/2$ и $\xi = -h/2$. В случае, когда в низкотемпературной области не происходит никаких реакций, решение в ней можно

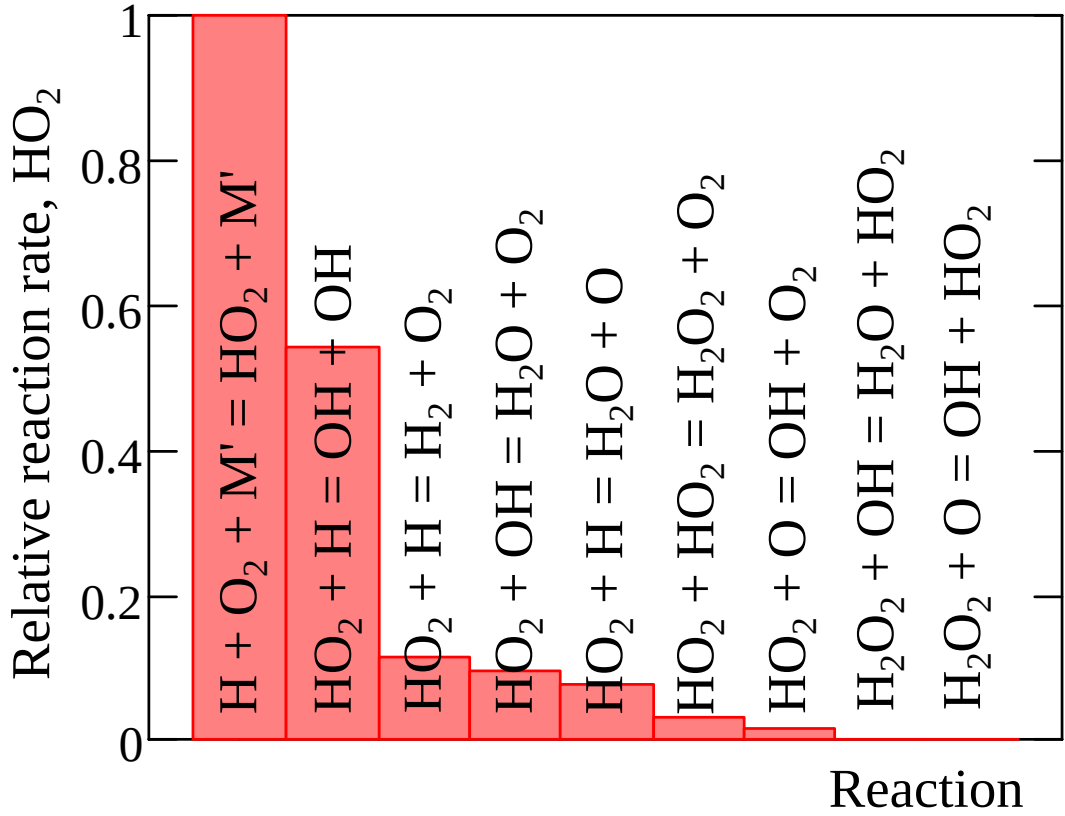


Рисунок 5.6 — Относительные скорости реакций, участвующих в производстве/потреблении HO_2 , для $\varphi = 4$ и $P = 11$ бар.

выразить как $\theta \sim \theta_0 e^{v\xi}$, где θ_0 — характерное среднее значение температуры в области $-h/2 < \xi < h/2$. Разность между притоком и оттоком тепла можно оценить как $[q] = [\theta_x] \sim v^2 \theta_0 / h$. Как видно из (5.9), он компенсируется конвективным членом $v[\theta] \sim v^2 \theta_0 / h$. В случае, когда реакции протекают в низкотемпературной зоне, температура внутри этой области может отличаться от θ_0 , а значит для входящего и исходящего теплового потока необходимо внести поправки $-2(\theta - \theta_0)/h$. Итого, тепловой баланс $[q]$ на границах должен быть уточнен на величину $\delta q \approx -4(\theta - \theta_0)/h$. Предполагается, что исходные члены в (5.9) могут быть аппроксимированы их характерными значениями внутри низкотемпературной области. Интегрируя уравнения (5.9) по ξ от $-h/2$ до $h/2$, получаем систему уравнений, записанную в виде

$$\frac{\partial y_{\text{HO}_2}}{\partial t} = L_{\text{HO}_2}^{-1} \Delta_{y,z} y_{\text{HO}_2} + \frac{e^{\beta_1 y_H^*}}{X_{\text{O}_2}^u} \left(k_4 \sigma^{-1.8} m - k_5 e^{-\beta_5/\theta} y_{\text{HO}_2} \right), \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \Delta_{y,z} \theta + S y_H^* \left(k_4 \sigma^{-1.8} m + k_5 y_{\text{HO}_2} e^{-\beta_5/\theta} \right) + \delta q h^{-1},$$

где $\Delta_{y,z} = \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$.

С введением малого параметра ε перемасштабируем переменные и параметры как

$$\begin{aligned} y_H^* &= \varepsilon^4, & e^{-\beta_1} X_{O_2}^u &= b_1 \varepsilon^2, & S &= \varepsilon^{-1} s, \\ y_{HO_2} &= \varepsilon^{-2} u, & r' &= \varepsilon^2 r, & t' &= \varepsilon^2 t \end{aligned} \quad (5.13)$$

а уравнение (5.12) может быть переписано в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \Delta_{y,z} u + b_1 \left(a_1 - a_2 e^{-\beta_5/\theta} u \right), \quad (5.14)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_\theta \Delta_{y,z} \theta + b_2 \left(a_2 e^{-\beta_5/\theta} u - a_3 (\theta - \theta^*) \right),$$

где $a_1 = k_4 \sigma^{-1.8} m \varepsilon^2$, $h = h_1 \varepsilon^{-1}$, $a_2 = k_5$, $a_3 = 4h_1^{-1} s^{-1} \varepsilon$, $\theta^* = \theta_0 + a_1/a_3$, $b_2 = s \varepsilon^{-1}$, $D_u = \varepsilon^2/L_{HO_2}^{-1}$, и $D_\theta = \varepsilon^2$.

5.5 Модель процессов в низкотемпературной зоне фронта горения

В предыдущем разделе было высказано предположение, что структуры на фронте волны горения формируются именно в низкотемпературном слое, схематично изображенном на рисунке 5.7.

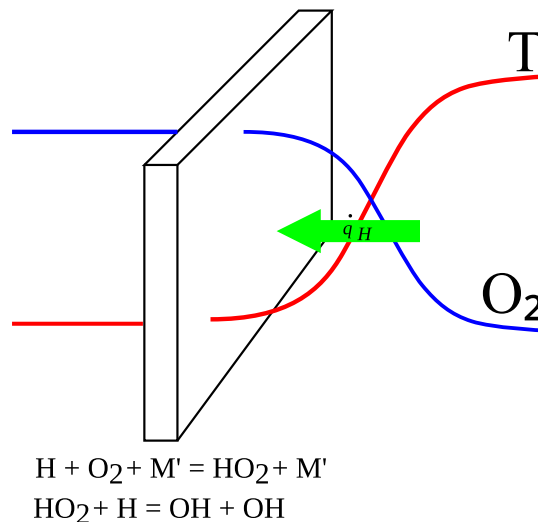


Рисунок 5.7 — Схематичное распределение температуры θ и кислорода O_2 в профиле волны горения и положение области, в которой образуются спиральные автоволновые структуры.

К тому же была получена минимальная модель, способная описать формирование нетривиальных динамических структур. Переопределив $p = b_1 a_1$, $m = b_1 a_2$, $E = \beta_5$, $k = b_1 a_3$, $\gamma = b_2/b_1$ получим следующее уравнение, аналогичное (5.14), но более удобное для дальнейшего исследования.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p - m \exp(-E/\theta)u + D_u \Delta u, \quad (5.15a)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma (m \exp(-E/\theta)u - k(\theta - \theta_0)) + D_\theta \Delta \theta. \quad (5.15b)$$

Качественно смысл членов этих уравнений следующий. В первом уравнении для радикала HO_2 , концентрация которого обозначена переменной u , первый член соответствует их производству с постоянной скоростью p за счёт подпитки радикалами H из высокотемпературного слоя. Данный путь реакции главным образом определяется элементарной стадией $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$, которая является доминирующим каналом разветвления цепи при высоких давлениях и обладает нулевой энергией активации. Второй член в уравнении (5.15a) соответствует рекомбинации радикала HO_2 и определяется в основном реакциями HO_2 и H , имеющими относительно невысокую энергию активации [39]. Скорость рекомбинации, подчиняющаяся закону Аррениуса с энергией активации E , имеет вид $m \exp(-E/\theta)$. Эта реакция экзотермическая, поэтому аналогичный член входит и во второе уравнение для температуры θ . Так как экспериментальные данные говорят о том, что структуры на поверхности сферически расширяющегося фронта изменяются существенно быстрее по сравнению с медленно растущим радиусом пламени, то в данной работе можно пренебречь кривизной и рассматривать задачу в плоской двумерной области. В уравнение (5.15b) для температуры был добавлен линейный член $k(\theta - \theta_0)$, который описывает релаксацию температуры к равновесному значению для рассматриваемого низкотемпературного слоя и является следствием диффузии тепла поперёк слоя. Множитель γ соответствует отношению характерных времён, возникающих в результате редукции исходной кинетической схемы и обезразмеривания. Отметим, что полученная нами модель по сути аналогична феноменологической модели Сальникова [113], которая применялась для объяснения осцилляций в пламени [24].

Параметрический анализ уравнений (5.15) показывает, что они могут описывать автоволну, если:

1. Изоклина второго уравнения $u = \frac{k}{m}(\theta - \theta_0) \exp(E/\theta)$ немонотонна. Это имеет место, когда $E > 4\theta_0$;

2. Система находится в возбуждимом состоянии. Это, в частности, достигается, когда стационарная точка $(\theta_s, u_s) = (\theta_0 + \frac{p}{k}, \frac{p}{m} \exp(E/(\theta_0 + \frac{p}{k})))$ расположена на левой “устойчивой” ветви этой изоклины. Соответствующее условие: $\theta_0 + \frac{p}{k} < (E - \sqrt{E^2 - 4E\theta_0})/2$;
3. Вторая переменная, температура, является более “быстрой”, то есть $\gamma \gg 1$, и диффундирует быстрее первой ($D_u < D_\theta$), т.е. число Льюиса больше единицы.

На рисунке 5.8 приведен фазовый портрет уравнений (5.15), удовлетворяющий сформулированным выше условиям. На рисунке 5.8а показан вид обеих изоклин, а на приближенном фрагменте 5.8б показана точка пересечения или стационар системы (5.15), находящийся слева от экстремума, для наглядности обозначенного пунктиром. Набор параметров системы уравнений (5.15) был выбран в следующем виде: $\gamma = 100$, $p = 0.005$, $m = 1.2$, $E = 1.0$, $k = 0.07$, $\theta_0 = 0.2$, $D_u = 0.001$ и $D_\theta = 0.01$, при котором выполняются условия 1—3. Стационарное состояние в соответствующей нераспределённой системе устойчиво, но возбуждимо, то есть при отклонении от стационара система проходит конечный цикл возбуждения и формирует бегущую волну при наличии диффузии.

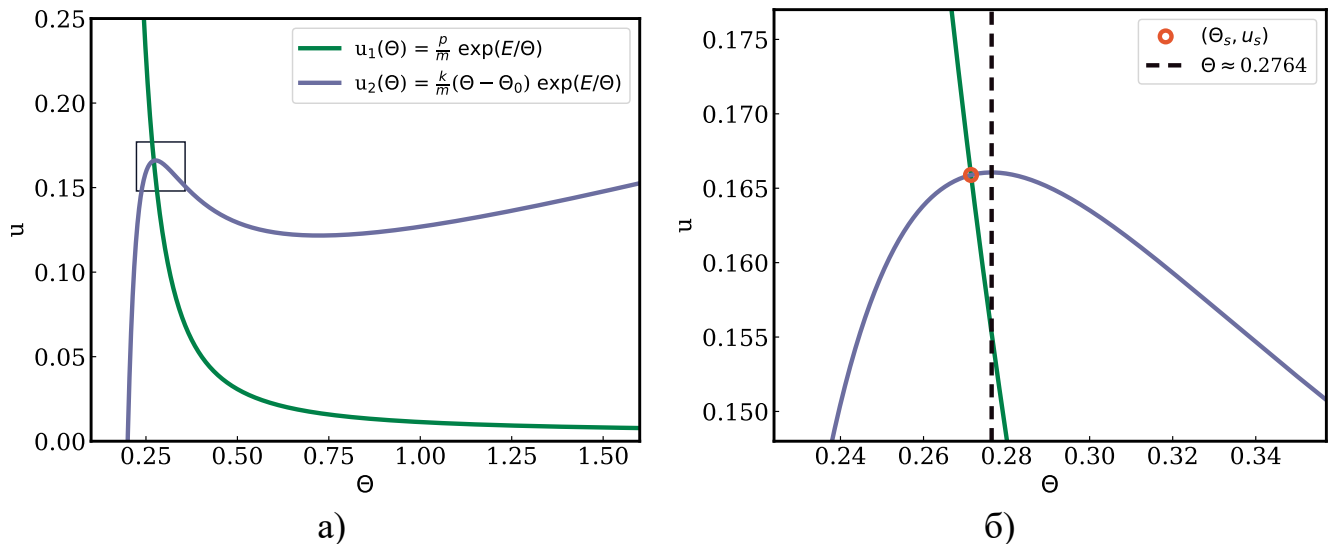


Рисунок 5.8 — Фазовый портрет уравнений (5.15). Параметры модели выбираются таким образом, чтобы точка пересечения изоклин — стационарная точка — находилась на левой устойчивой ветви, но вблизи максимума синей изоклины.

Стационарная точка: $(\theta_s, u_s) = (\theta_0 + \frac{p}{k}, \frac{p}{m} \exp(E/(\theta_0 + \frac{p}{k})))$.

Рассмотрим решение уравнений (5.15) внутри квадратной области Ω со стороной r , на границах которой потоки для всех переменных равны нулю:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} = 0,$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} = 0,$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω . Оператор Лапласа имеет вид $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. Численные эксперименты проводились в квадратной области Ω со стороной $r = 50$ с пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.02$ и шагом по времени $\delta t = 0.005$.

5.6 Образование спиральных структур в редуцированной модели

Образование спиральных структур требует определённое начальное условие для $u(x, y)$ и $\theta(x, y)$ в модели (5.15), в качестве которого было использовано одномерное волновое решение соответствующей системы, занимающее две трети расчетной области (см. фрагмент А на рисунке 5.9). В другой части начальная конфигурация соответствует стационарному возбужденному состоянию.

Система нелинейных дифференциальных уравнений (5.15) в частных производных решалась с помощью разделения по физическим процессам. Такое разделение предполагает, что реакционная часть уравнений считается методом Рунге-Кутты четвёртого порядка [102; 103], а диффузионная часть с оператором Лапласа Δ — методом Peaceman-Rachford ADI [101]. Подробности численной схемы в Приложении В.

На рисунке 5.9 представлен результат численного моделирования системы (5.15) с указанными выше значениями параметров. На фрагменте А показано начальное распределение переменной $\theta(x, y)$ с рефрактерной (невозбудимой) зоной, обозначенной красным цветом. Наличие такой области заставляет волну двигаться в противоположном направлении, на рисунке вверх и вправо. С течением времени сформулированные условия приводят к рождению вращающейся

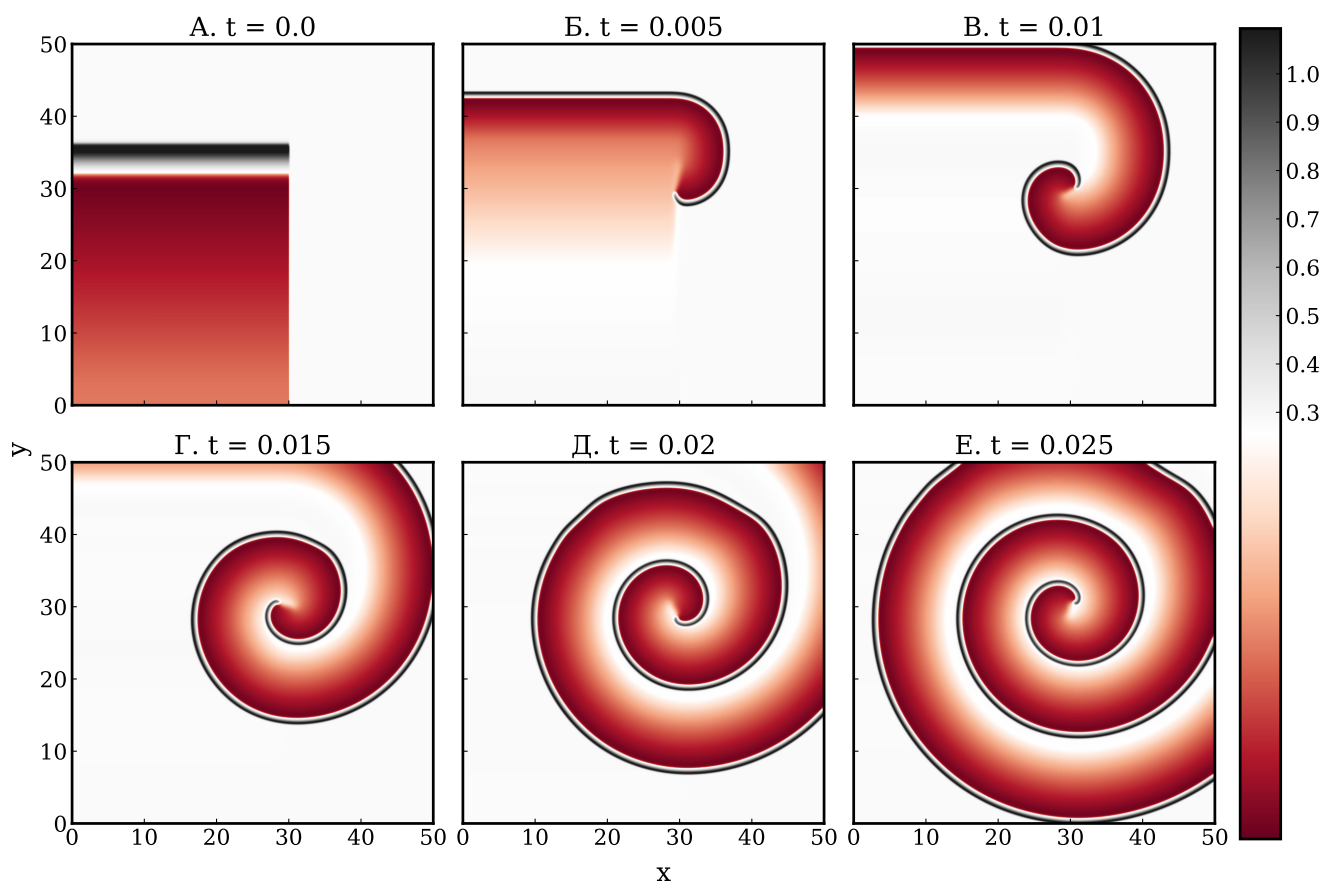


Рисунок 5.9 — Формирование спиральной волны в результате численного моделирования системы (5.15). На фрагментах показаны распределения переменной $\theta(x,y)$ в моменты времени $t = 0, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025$. Фрагменты позволяют увидеть несколько периодов закручивания спирали. Цвета указывают на отклонение амплитуды переменной θ от стационарного значения.

спиральной волны. Белый цвет на фрагментах соответствует значениям θ близким к стационарным, а значит, такая область является возбудимой, что позволяет волне двигаться в её сторону, тем самым дальше закручивая спираль.

Продемонстрировав возможность модели качественно описывать автоволновые структуры на фронте волны горения, проведём количественное сравнение характеристик волны с экспериментальными данными. Спиральные структуры, наблюдаемые в работе [68] в сферическом расширяющемся водород-воздушном пламени, характеризуются двумя параметрами: длиной волны и периодом — временем прохождения волной этого расстояния. Длина волны определяется расстоянием между двумя радиальными максимумами амплитуды. По данным [68] они равны $l_s \approx 2$ мм и ν_s^{-1} , где $\nu_s \approx 2400$ Гц для $\varphi = 4.3$ и $P = 20$ атм. При данных условиях эксперимента параметры модели (5.14) могут быть оценены по

порядку величины как $\varepsilon \sim 0.1$, $b_1 \sim 1$, $a_1 \sim 0.1$, $a_2 \sim 1$, $b_2 \sim 10$, $a_3 \sim 10$, $\beta_5 \sim 1$, $\theta^* \sim 0.2$, $D_u \sim 0.01$ и $D_\theta \sim 0.02$.

На рисунке 5.10 приведён результат численного моделирования системы (5.15) с параметрами, близкими к условиям эксперимента: $\theta_0 = 0.2$, $p = 0.1$, $k = 1.31$, $m = 1.2$, $E = 1.0$, $\gamma = 10$, $D_u = 0.01$ и $D_\theta = 0.02$. На нем показаны контуры спирали, обозначенные разными цветами, в три момента безразмерного времени, когда положения спирали можно считать совпадающими. Каждый контур делит пространство на область, где значение переменной θ близко к максимуму (внутри границы), и область, отличную от него (вне границы). Как при моделировании, так и в экспериментах центр спирали перемещается, что затрудняет точное определение характеристик спиральной структуры. Выбрав несколько моментов времени таким образом, чтобы структуры приблизительно совпадали, можно определить по рисунку расстояние между витками, а также время, необходимое для прохождения этого промежутка. Расстояние между витками спирали составляет примерно 8 единиц, а время полного оборота спирали — 23 безразмерные единицы. Учитывая, что размерные масштабы времени и длины при $\varphi = 4.3$ и $P = 20$ бар можно оценить как $\tau \approx 2.5$ мс и $L \approx 5$ мм, параметр ε как 0.013, то значения частоты вращения и длины волны спиралей приблизительно равны 350 Гц и 2 мм, соответственно. Сопоставляя численные результаты с экспериментальными данными, можно сделать вывод, что длина волны достаточно хорошо совпадает, а частота в несколько раз меньше предсказанной.

Указанные параметры модели (5.15), соответствующие волновому решению, определяют стационарную точку на рисунке 5.8б на левой устойчивой ветви вблизи экстремума. Рассмотрим случай, в котором стационарная точка переходит через экстремум на среднюю неустойчивую ветвь изоклины второго уравнения за счёт увеличения параметра p , отвечающего за скорость производства радикала u и связанного с давлением, с 0.005 до 0.0055. Таким образом нарушится условие возбудимости 2. Значения других параметров оставим прежними, как и начальные и граничные условия. При данных изменениях, кажущимися незначительными, в результате численного моделирования получается картина, представленная на рисунке 5.11, где изображено распределение переменной $\theta(x, y)$ в несколько моментов времени. На фрагменте А, как и в случае с рисунком 5.9, показано начальное условие, но так как в новом режиме волна теряет свою устойчивость, то она быстро теряет и форму, а затем начинает дробиться, как на фрагменте Б. Получившиеся свободные концы служат источниками следующих волн, что

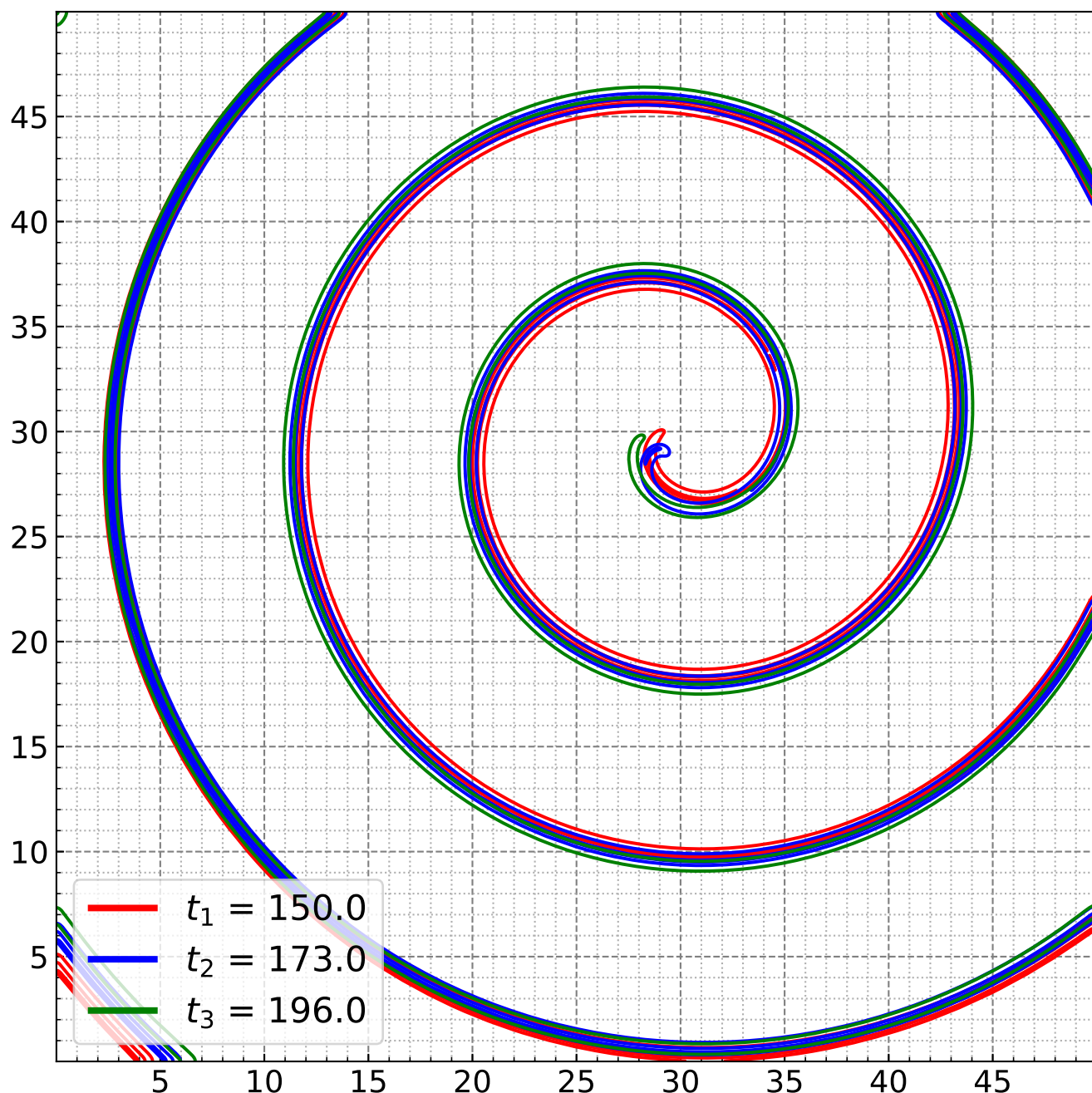


Рисунок 5.10 — Контуры спиралей переменной θ в безразмерных координатах x, y . Три момента безразмерного времени, когда положения спирали, полученные в результате численного моделирования, можно считать совпадающими. Период вращения спирали составляет 23 безразмерные единицы. Также, согласно рисунку, можно приблизительно оценить расстояние между витками спирали. Эта длина волны составляет примерно 8 единиц.

приводит к дальнейшему каскаду и заполнению короткоживущими хаотическими структурами 5.11($\Gamma-E$) той части пространства, где было начальное возмущение. За небольшое расчётное время область разделилась на две части: одна, где было начальное возмущение и где возникли хаотические структуры; и другая, где

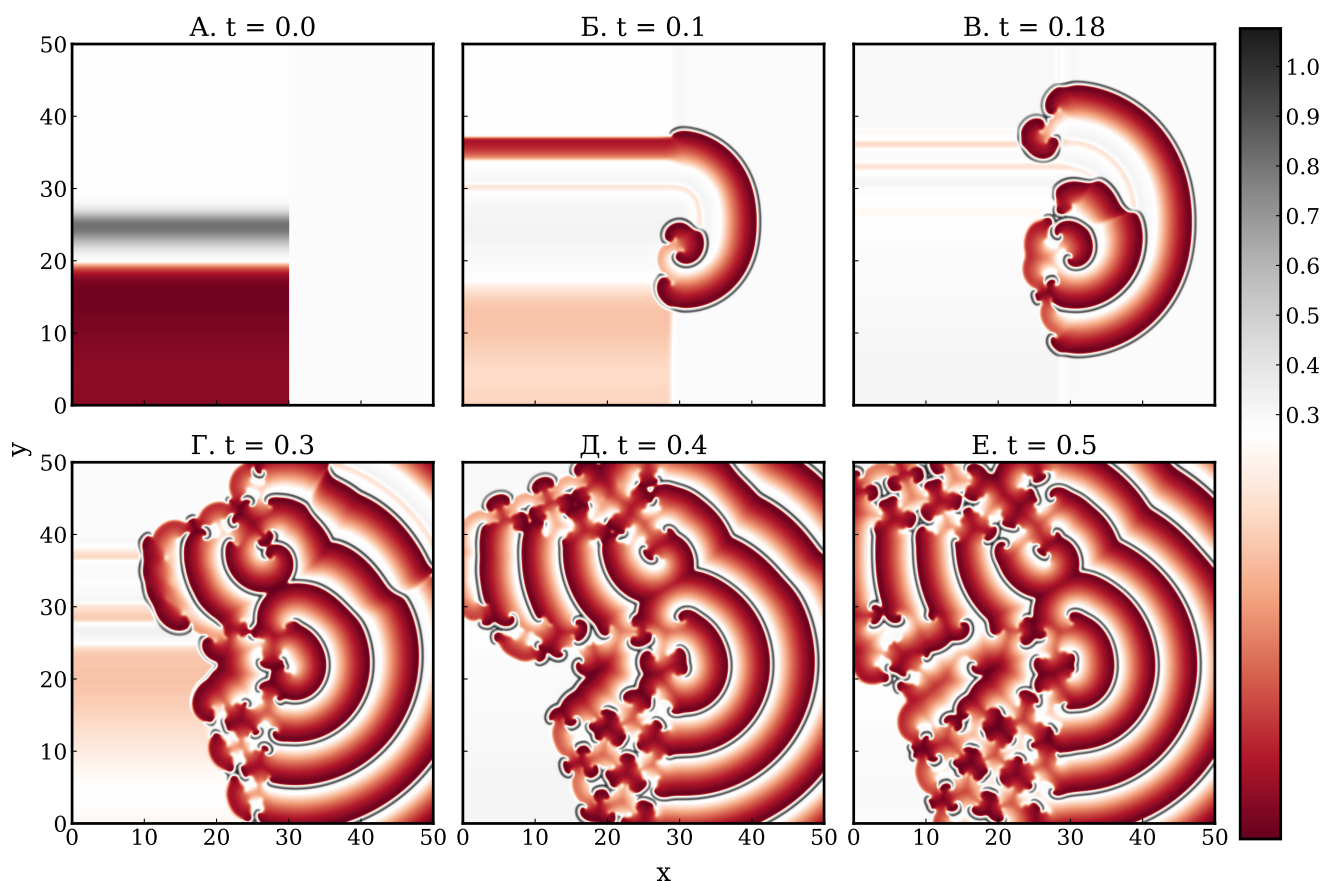


Рисунок 5.11 — Результат моделирования неустойчивых структур в двумерной области. Параметры модели (5.15) определяют колебательный режим при изменении параметра p до значения 0.0055. На рисунке изображена переменная $\theta(x, y)$ в моменты времени $t = 0.0, 0.1, 0.18, 0.3, 0.4, 0.5$. На фрагментах (A–B) показано дробление начальной волны, а затем (Г–E) — разделение области на хаотическую и регулярную части.

начальное состояние соответствовало стационару и где образовались устойчивые фазовые волны.

Проверка корректности выбора пространственного шага заключалась в проведении вычислений для последнего случая в области меньшего размера $r = 20$ с двукратным уменьшением и увеличением шага $\delta x, \delta y$. При уменьшении пространственного шага $\delta x = \delta y$ до значения 0.01, а также при увеличении до 0.04, результаты численного моделирования при тех же параметрах модели и единых начальных условиях демонстрируют полное совпадение с результатами вычислений при шаге $\delta x = \delta y = 0.02$, используемом в работе. На рисунке 5.12 показано распределение переменной θ в момент времени $t = 97.5$ при разных значениях пространственного шага.

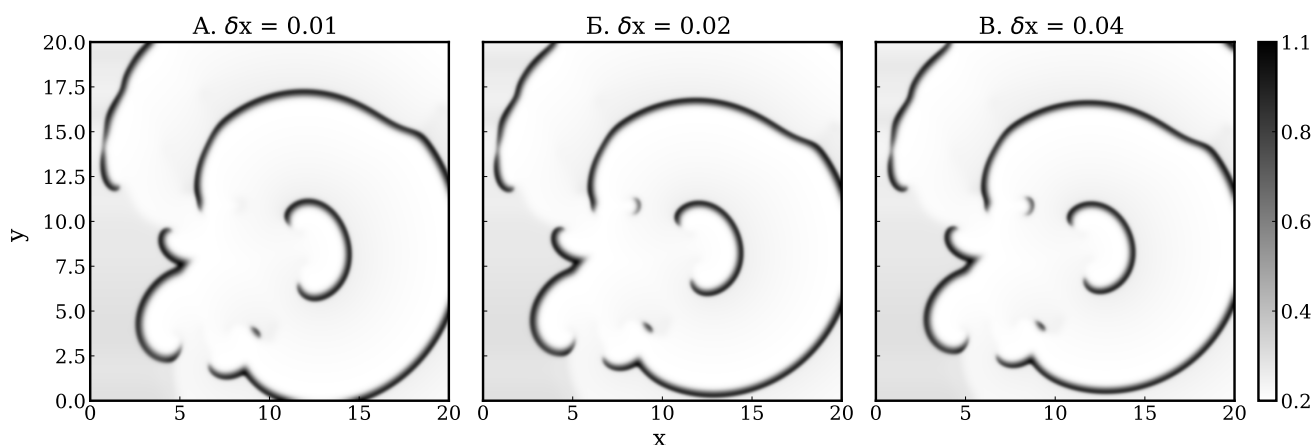


Рисунок 5.12 — Хаотические волновые структуры в области 20×20 , в момент времени $t = 97.5$, полученные при численном моделировании с различными значениями пространственного шага $\delta x = 0.01, 0.02, 0.04$.

5.7 Заключение пятой главы

Результатом текущей работы является теоретическое описание формирования спиральных волн на фоне распространяющегося фронта волны горения богатой водород-воздушной смеси, наблюдаемых в экспериментах со сферически расширяющимися волнами горения таких смесей при повышенном давлении. Путем последовательной редукции полной модели, основанной на детальной схеме окисления водорода, была получена простая модель, учитывающая низкотемпературную и высокотемпературную области реакции. Итоговая редуцированная модель, очевидно, справедлива только для тех условий, при которых она была получена, а именно вдоль границы устойчивости, показанной на рисунке 5.4, что вполне типично для подобных моделей. Проверка модели при других значениях параметров выходит за рамки настоящего исследования, целью которого является описание условий формирования спиральных структур.

Исходя из механизма формирования бегущей волны в детальной модели, приведенную систему возможно разделить на высоко- и низкотемпературную подсистемы и сформулировать модель поведения температуры и концентрации HO_2 в двумерной плоскости, поперечной к направлению распространения волны горения, которая определяется высокотемпературной кинетической моделью, связанной в основном с радикалами H . Такая реакционно-диффузионная модель была проанализирована теоретически и численно, и показано, что с ростом давления эта система переходит в возбудимый режим, отчего она может генерировать

спиральные волны, так, как это наблюдается в экспериментах. Модель позволяет сравнивать параметры её решений с экспериментальными данными. Частота и характерная длина спиралей коррелируют со значениями, полученными в экспериментах, хотя частота вращения спиралей занижается представленной моделью. Это можно было ожидать, поскольку при выводе модели используется достаточно большое количество приближений и упрощений, что сказывается на ее количественной предсказательной способности. Однако, важным качественным результатом является то, что впервые показано, что образование спиральных волн на фронте горения обусловлено процессами в его низкотемпературном слое. Механизм возникновения спиральных волн относится к реакционно-диффузионному типу, который обычно реализуется в химических системах. Исследуемая в данной работе модель описывает процессы, происходящие в слое на переднем крае распространяющегося фронта горения.

Глава 6. Диссипативные структуры в модели, основанной на горении водорода

В данной главе, продолжая исследования полученной ранее редуцированной модели, продемонстрируем, что при изменении экспериментальных условий, приводящем к изменению параметров модели, она способна объяснить возникновение на фронте горения не только волновых, но и ячеистых (тьюринговских) структур.

6.1 Анализ модели

Исходный вид модели тот же, что и в предыдущей главе. Предполагая, что структуры на фронте волны горения формируются именно в низкотемпературном слое, была проведена редукция модели и получены два уравнения — для радикалов HO_2 и температуры θ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p - m \exp(-E/\theta)u + D_u \Delta u, \quad (6.1a)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \gamma(m \exp(-E/\theta)u - s(\theta - \theta_0)) + D_\theta \Delta \theta. \quad (6.1b)$$

Повторим качественный смысл членов этих уравнений. В первом уравнении для радикала HO_2 , концентрация которого обозначена переменной u , первый член соответствует их образованию со скоростью p за счёт поступления радикалов H из высокотемпературного слоя, главным образом, через реакцию $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ с нулевой энергией активации. Второй член в уравнении (6.1a) соответствует рекомбинации радикала HO_2 через реакции HO_2 и H с невысокой энергией активации [39]. Скорость реакции рекомбинации описывается законом Аррениуса с энергией активации E . Аналогичный член также присутствует в уравнении для температуры θ . В уравнении (6.1b) добавлен линейный член $s(\theta - \theta_0)$, описывающий релаксацию температуры к равновесному значению и вызванный диффузией тепла через слой. Множитель γ учитывает отношение характерных времен, проявляющееся в результате редукции и безразмеривания исходной кинетической схемы.

Для того, чтобы в системе горения возникали диссипативные (ячеистые) структуры при наличии диффузии, число Льюиса должно быть меньше единицы. Как известно [89], для развития тьюринговской неустойчивости нужно, чтобы переменная, играющая роль активатора, диффундировала медленнее, чем другая — ингибитор. Таким образом, роль активатора играет температура θ , а ингибитора — радикалы HO_2 (переменная u). Исходя из этого, потребуем, чтобы меньше единицы было отношение коэффициентов диффузии $D = D_\theta/D_u < 1$. Модель (6.1) относится к реакционно-диффузионному типу, в которой для демонстрации нетривиального поведения, в частности, возникновения диссипативных структур, необходимо, чтобы изоклина активаторной переменной — в данном случае θ — была немонотонной. Это имеет место, когда $E > 4\theta_0$. На рисунке 6.1 изображены изоклины первого уравнения $u_1(\theta) = \frac{p}{m} \exp(E/\theta)$ и второго уравнения $u_2(\theta) = \frac{s}{m}(\theta - \theta_0) \exp(E/\theta)$. Их точка пересечения, стационар системы, имеет координаты $(\theta_{st}, u_{st}) = (\theta_0 + \frac{p}{s}, \frac{p}{m} \exp(E/(\theta_0 + \frac{p}{s})))$ и находится на средней, неустойчивой ветви изоклины.

Проведём линейный анализ уравнений (6.1) и найдем область параметров, отвечающую достаточным и необходимым условиям для диффузионной неустойчивости и возникновения тьюринговских структур. Для этого линеаризуем систему этих уравнений вблизи стационара (θ_{st}, u_{st}) и определим следующую матрицу \mathbf{A} :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} f_u & f_\theta \\ g_u & g_\theta \end{pmatrix}_{u_{st}, \theta_{st}} = \begin{pmatrix} -m \exp(-E/\theta_{st}) & -pE/\theta_{st}^2 \\ \gamma m \exp(-E/\theta_{st}) & \gamma(pE/\theta_{st}^2 - s) \end{pmatrix},$$

где f и g обозначают реакционные части уравнений (6.1) для u и θ , а нижние индексы соответствуют дифференцированию по соответствующей переменной. Дисперсионное уравнение для имеющейся матрицы принимает вид:

$$\left| \mathbf{I}\lambda - \mathbf{A} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & D \end{pmatrix} k^2 \right| = 0$$

или

$$\lambda^2 + \lambda[k^2(1 + D) - (f_u + g_\theta)] + Dk^4 - (Df_u + g_\theta)k^2 + f_u g_\theta - f_\theta g_u = 0, \quad (6.2)$$

где $\lambda(k^2)$ — собственные числа задачи. Для возникновения диссипативной неустойчивости необходимо выполнение условия $\text{Re}(\lambda(k^2)) > 0$ в некотором ненулевом диапазоне волновых чисел k . Соответствующие условия образования

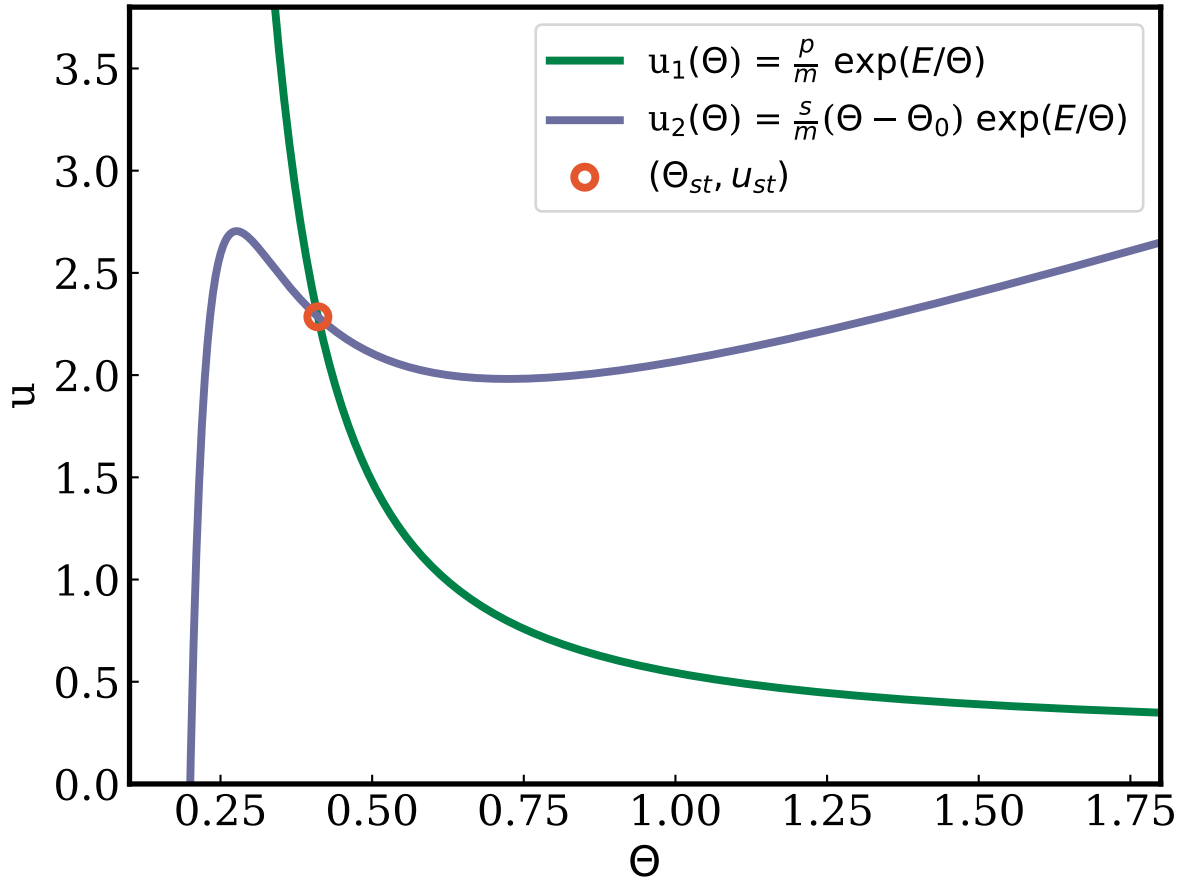


Рисунок 6.1 — Фазовый портрет системы уравнений (6.1). Изоклина первого уравнения: $u_1(\theta) = \frac{p}{m} \exp(E/\theta)$, второго уравнения — $u_2(\theta) = \frac{s}{m}(\theta - \theta_0) \exp(E/\theta)$. Стационарная точка: $(\theta_{st}, u_{st}) = (\theta_0 + \frac{p}{s}, \frac{p}{m} \exp(E/(\theta_0 + \frac{p}{s})))$. Немонотонность одной из изоклин и расположение стационара на средней неустойчивой ветви являются необходимыми, но недостаточными условиями для образования структур в нашем случае.

диссипативных структур в двухкомпонентной системе хорошо известны (см. напр. [89]). Применительно к нашей задаче они приобретают вид:

$$f_u g_\theta - f_\theta g_u > 0, \quad (6.3a)$$

$$f_u + g_\theta < 0, \quad (6.3б)$$

$$Df_u + g_\theta > 0, \quad (6.3в)$$

$$(Df_u + g_\theta)^2 - 4D(f_u g_\theta - f_\theta g_u) > 0. \quad (6.3г)$$

Условие (6.3a) выполняется в нашем случае всегда, поскольку единственная стационарная точка модели не может быть седлом.

Модель, представленная уравнениями (6.1), допускает большой набор варьируемых параметров. Зафиксируем часть из них: $E = 1.0$, $\theta_0 = 0.2$, $\gamma = 0.25$,

$m = 1.2$, $D = D_\theta/D_u = 0.02$. Таким образом, в нашем случае, оставлены свободными только два параметра системы: p — скорость рекомбинации радикала из первого уравнения (6.1a) и s — поперечный коэффициент диффузии из второго уравнения (6.1б). На рисунке 6.2 показаны области параметров в координатах (p, s) , отражающие соотношения (6.3), а именно:

1. Из критериев (6.3б) и (6.3в) следует, что элементы матрицы A на главной диагонали — f_u и g_θ — должны иметь противоположные знаки, что в свою очередь определяет положение стационарной точки на средней, неустойчивой ветви изоклины $u_2(\theta)$ на рисунке 6.1. Это соответствует области внутри синей границы на рисунке 6.2.
2. Соотношение (6.3г) гарантирует наличие неустойчивых пространственных мод. При этом свободный член квадратного уравнения (6.2) отрицателен в некотором диапазоне волновых чисел, что гарантирует существование в этом диапазоне положительного собственного числа $\lambda(k^2)$. Соответствующая этому область находится внутри зелёной границы на рисунке 6.2. Заметим, что между зелёной и синей границами, несмотря на то, что стационар находится на неустойчивой ветви, система ещё сохраняет свою устойчивость.
3. Требование (6.3б) на след матрицы A гарантирует, наряду с условием (6.3а) (выполняющимся тождественно), что в отсутствие диффузии стационарная точка устойчива. Соответствующая область лежит вне оранжевой границы на рисунке 6.2. При нарушении этого условия будет иметь место бифуркация Пуанкаре-Андропова-Хопфа, приводящая к автоколебаниям.

Таким образом, объединив все вышеперечисленные условия, определяется область параметров (p, s) внутри зеленой границы, за исключением оранжевой области. Множество значений p и s вместе с прочими зафиксированными параметрами системы (6.1), полностью отвечает требованию тьюринговской неустойчивости, что должно обеспечить образование диссипативных структур. Чтобы исследовать особенности возникающих структур, были выбраны несколько точек, отмеченные на рисунке 6.2, для которых было проведено численное моделирование.

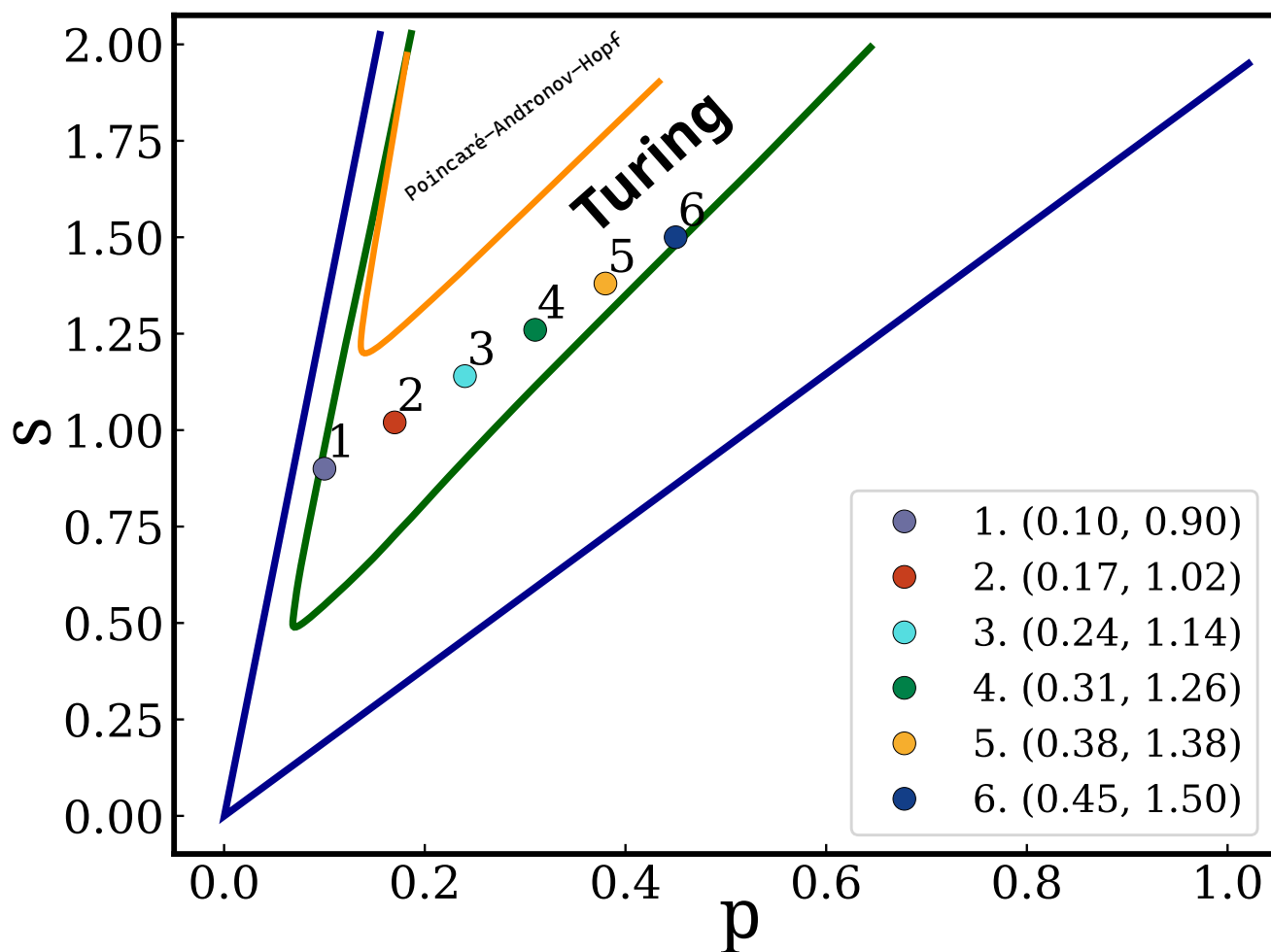


Рисунок 6.2 — Области параметров, отвечающие набору условий (6.3). Внутри синей области стационарная точка находится на средней ветви изоклины. Внутри зеленой области выполняются условия тюринговской неустойчивости. Внутри оранжевой области состояние системы отвечает бифуркации Пуанкаре-Андронova-Хопфа. В области между зеленой и оранжевой границами выбран ряд точек, и для соответствующих наборов параметров был проведен численный счет модели (6.1). Результаты представлены на рисунке 6.4.

6.2 Результаты численного моделирования

Для проведения численного моделирования системы (6.1) внутри квадратной области Ω со стороной r в качестве граничных условий были использованы нулевые потоки по всем переменным на всех границах области:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} = 0,$$

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{n}} \right|_{\partial \Omega} = 0,$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области Ω . Оператор Лапласа имеет вид $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. Численные эксперименты проводились в квадратной области Ω со стороной $r = 100$ с пространственным шагом $\delta x = \delta y = 0.1$ и шагом по времени $\delta t = 0.01$. Начальное условие для системы (6.1) (u^0, θ^0) задано в виде случайного шума во всей рассматриваемой области. Система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных решалась с помощью разделения по физическим процессам. Такое разделение предполагает, что реакционная часть уравнений считается методом Рунге-Кутты четвёртого порядка [102; 103], а диффузионная часть — методом Peaceman-Rachford ADI [101]. Подробности численной схемы в Приложении В.

Точки на параметрической плоскости (p, s) на рисунке 6.2, для которых были проведены расчеты, выбраны таким образом, чтобы равномерно заполнить широкую область параметров, что позволило продемонстрировать различные виды получаемых структур. На рисунке 6.3а показаны изоклины для каждого случая, обозначенные одним цветом, где видно, как по мере роста параметров p и s стационар (точка пересечения) смещается вдоль средней ветви N -образной изоклины. На рисунке 6.3б показаны дисперсионные кривые $\text{Re}(\lambda(k^2))$, соответствующие тем же значениям параметров p и s . Видно, что для каждого набора существует область значений волновых чисел k , при которых собственное значение $\lambda(k^2)$, определяемое в задаче на линейную устойчивость, является действительным положительным числом, то есть стационарные состояния теряют устойчивость по отношению к тьюринговского типа неустойчивости.

Результаты численного моделирования системы (6.1) представлены на рисунке 6.4 при постоянном наборе параметров: $E = 1.0$, $\theta_0 = 0.2$, $\gamma = 0.25$,

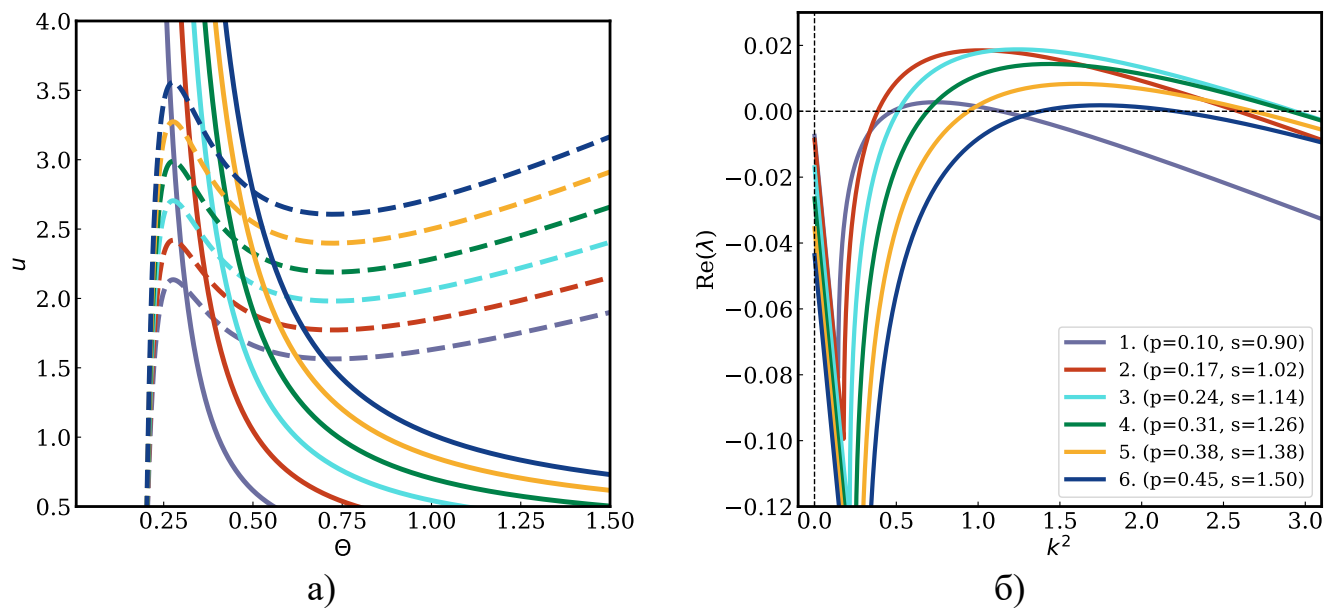


Рисунок 6.3 — а) Изоклины и б) дисперсионные кривые $\text{Re}(\lambda)$ для выбранных точек из параметрической области (p, s) на рисунке 6.2.

$m = 1.2$, $D = D_\theta/D_u = 0.02$. Вычисления проводились до тех пор, пока картина не принимала вид, сохраняющийся на протяжении долгого времени. На рисунке 6.4 А параметры (p, s) соответствуют точке 1 на рисунке 6.2 и принимают значения $p = 0.1$ и $s = 0.9$. Фрагмент 6.4 Б соответствует точке 2 с координатами $(p, s) = (0.17, 1.02)$, фрагмент В — точке 3 $(p, s) = (0.24, 1.14)$, фрагмент Г — точке 4 $(p, s) = (0.31, 1.26)$, фрагмент Д — точке 5 $(p, s) = (0.38, 1.38)$, фрагмент Е — точке 6 $(p, s) = (0.45, 1.50)$.

Можно заметить, что при движении в параметрической области (p, s) слева направо, что соответствует перемещению стационарной точки вдоль неустойчивого участка изоклины $\partial\theta/\partial t = 0$ от её максимума до минимума, как показано на рисунках 6.1 и 6.3а, меняется вид получаемых структур. Сначала структуры организуются в виде “горячих” ячеек на “холодном” фоне на фрагментах 6.4 А и 6.4 Б. Это наблюдается, когда точка пересечения изоклин $u_1(\theta)$ и $u_2(\theta)$ находится в верхней части неустойчивой ветви. С ростом температуры θ , когда точка пересечения изоклин смещается в нижнюю часть ветви, характер структур становится инвертированным, а именно, имеет вид “холодных” ячеек на “горячем” фоне, как на фрагменте Е. В области параметров, при которых стационар располагается в средней части неустойчивой ветви изоклины, наблюдаются лабиринтные или полосные структуры, как на фрагменте Г, которые являются переходными от одного предельного случая к другому. В промежуточных состояниях получаются такие конфигурации системы, когда пятна или ячейки и полосы сосуществуют, фраг-

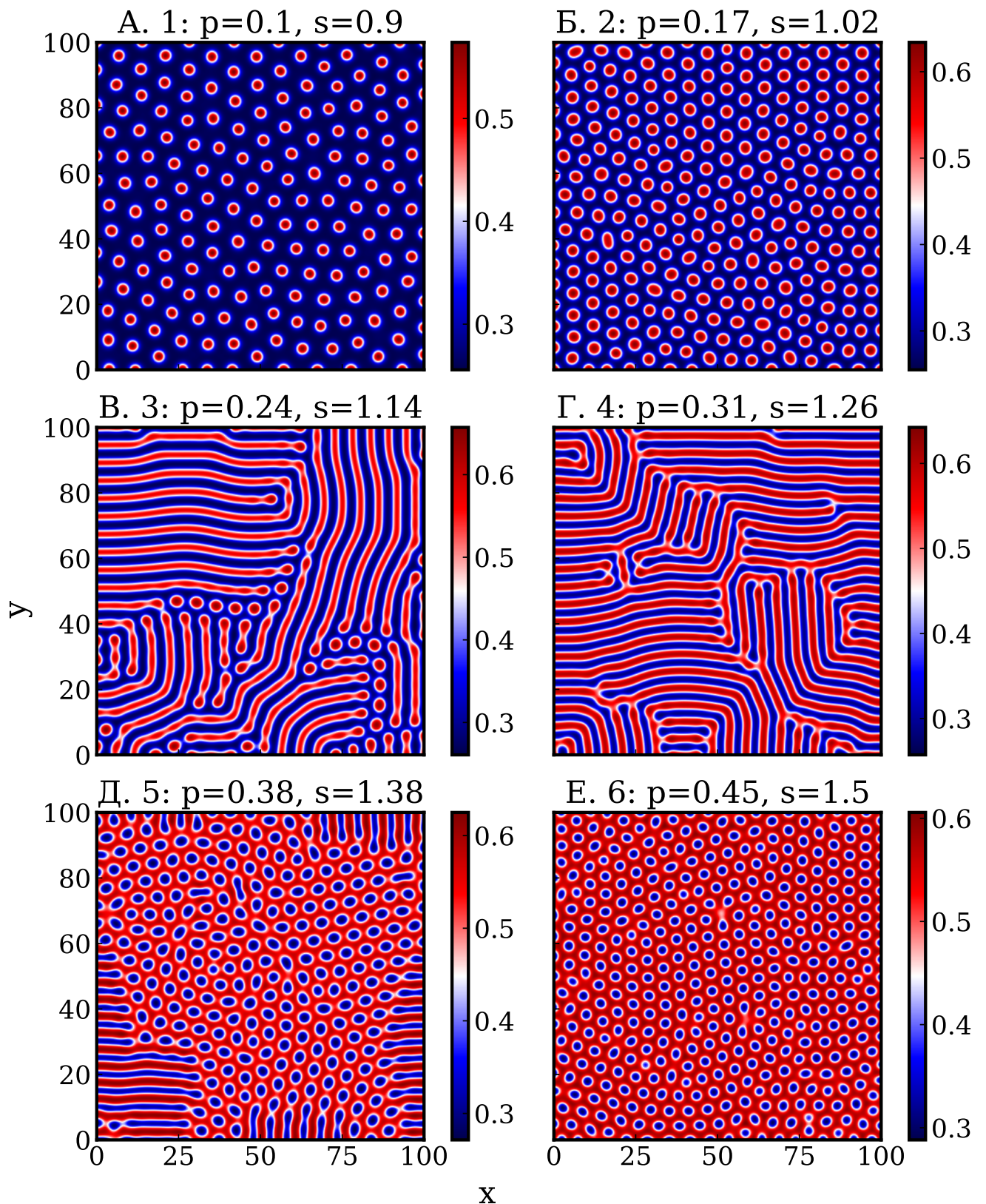


Рисунок 6.4 — Структуры Тьюринга, полученные в результате численного моделирования системы (6.1). На фрагментах показано распределение переменной $\theta(x,y)$. Красный и синий цвета соответствуют высоким и низким значениям θ . Нумерация фрагментов соответствует точкам, отмеченным на рисунках 6.2 и 6.3.

менты В и Д, что приводит к долгому, по сравнению с остальными результатами, дрейфу структур в плоскости и их превращению из одного вида в другой. Структуры, представленные на рисунках 6.4 (А, Б, Г, Е), как ячеистые, так и лабиринтные, приходят к устойчивому стационарному состоянию за время, не превышающее 2000 безразмерных единиц. В промежуточных же режимах, представленных на рисунках 6.4 (В, Д), эволюция структур — дробление полос на ячейки и обратный процесс — продолжается даже после 4000 единиц безразмерного времени, что может говорить о том, что в этих случаях в принципе не возникает стационарного состояния.

Таким образом, в результате численного моделирования было показано, что в полученной области параметров можно наблюдать возникновение тьюринговских структур. Структуры имеют вид как пятен, так и полос, в зависимости от того, в каком месте изоклины находится стационар.

6.3 Заключение шестой главы

В данной главе продемонстрировано, что используя редуцированную модель, основанную на детальной схеме окисления водорода, возможно описать формирование двумерных ячеистых структур на фронте волны горения. Модель по своей структуре аналогична модели Сальникова [113], предложенной им в 40-х годах прошлого века для объяснения осцилляций в процессах горения, однако в отличие от последней, она учитывает реальные химические процессы в пламени. Было показано, что нелинейно-волновые структуры могут формироваться в лидирующей — низкотемпературной — зоне фронта горения, где доминирующим процессом является формирование и рекомбинация гидропероксильных радикалов. В рамках полученной модели, описывающей динамику радикалов и поля температуры в низкотемпературном слое фронта, проведен параметрический анализ условий возникновения неустойчивости Тьюринга. Численное интегрирование модельных уравнений для параметров, соответствующих возникновению этого типа неустойчивости, показало, что возможно формирование структур различной морфологии: горячие ячейки, полосатые структуры и холодные ячейки.

Заключение

Данная работа посвящена разработке подхода к объяснению механизмов формирования сложных пространственных структур, возникающих на движущемся фронте реакции и применению этого подхода для исследования диффузионно-тепловых неустойчивостей.

1. Разработан новый подход к созданию моделей, способных объяснить образование сложных пространственно-временных структур, возникающих на фронте распространяющейся волны реакции. Такой подход отражает иерархическую организацию системы, учитывающий разделение её на взаимосвязанные подсистемы: одна отвечает за формирование волнового фронта, другая — за возникновение автоволновых и тьюринговских структур на нём.
2. В ходе численных расчетов с использованием классических феноменологических моделей продемонстрировано, что включение параметрической связи между подсистемами позволяет не только воспроизвести автоволновые и тьюринговские структуры, но и определить критические условия их образования в зависимости от скорости движения и толщины фронта.
3. Впервые путём редукции детальной кинетической модели выделен ключевой блок, ответственный за формирование автоволновых структур при высоком давлении. Анализ модели выявил критическую зависимость образования структур от давления, а также механизмы их формирования, связанные с реакционно-диффузионными процессами в низкотемпературной зоне фронта.
4. Сопоставление количественных характеристик спиральных волн на фронте горения водород-воздушной смеси, полученных численно, с экспериментальными данными продемонстрировало хорошее соответствие, при этом величины шага спирали практически совпали, а частота её вращения в модели оказалась несколько ниже, чем в эксперименте.
5. Продемонстрировано, что для набора параметров, соответствующего другим экспериментальным условиям, модель способна также описать возникновение диссипативных и хаотических структур на фронте горения.

Список литературы

1. *Zaikin A., Zhabotinsky A.* Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system // *Nature*. — 1970. — Т. 225, № 5232. — С. 535.
2. *Zhabotinsky A. M.* A history of chemical oscillations and waves // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. — 1991. — Т. 1, № 4. — С. 379—386.
3. *Vanag V. K., Epstein I. R.* Segmented spiral waves in a reaction-diffusion system // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2003. — Т. 100, № 25. — С. 14635—14638.
4. *Walgraef D.* Spatio-temporal pattern formation: with examples from physics, chemistry, and materials science. — Springer Science & Business Media, 2012.
5. *Mendez V., Fedotov S., Horsthemke W.* Reaction-transport systems: mesoscopic foundations, fronts, and spatial instabilities. — Springer Science & Business Media, 2010.
6. *Cross M. C., Hohenberg P. C.* Pattern formation outside of equilibrium // *Reviews of modern physics*. — 1993. — Т. 65, № 3. — С. 851.
7. *Epstein I. R., Pojman J. A.* An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos. — Oxford University Press, 1998.
8. *Karsenti E.* Self-organization in cell biology: a brief history // *Nature reviews Molecular cell biology*. — 2008. — Т. 9, № 3. — С. 255.
9. Self-organization in biological systems. Т. 7 / S. Camazine [и др.]. — Princeton University Press, 2003.
10. *Bayliss A., Matkowsky B. J.* Bifurcation, pattern formation and chaos in combustion. — Springer, 1991.
11. *Sivashinsky G. I.* Instabilities, Pattern Formation, and Turbulence in Flames // *Annual Review of Fluid Mechanics*. — 1983. — Т. 15, № 1. — С. 179—199.
12. *Volpert A. I., Volpert V. A.* Traveling-wave Solutions of Parabolic Systems with Discontinuous Nonlinear Terms // *Nonlinear Anal.* — Oxford, UK, UK, 2002. — Apr. — Т. 49, № 1. — С. 113—139.

13. *Ju Y., Maruta K.* Microscale combustion: Technology development and fundamental research // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2011. — T. 37, № 6. — С. 669—715.
14. *Liesegang R.* Ueber einige Eigenschaften von Gallerten // *Naturwissenschaftliche Wochenschrift*. — 1896. — T. 11, № 30. — С. 353—362.
15. *Merzhanov A., Borovinskaya I.* Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds // *Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimiya*. — 1972. — T. 204, № 2. — С. 366—369.
16. *Sivashinsky G.* Diffusional-thermal theory of cellular flames // *Combustion Science and Technology*. — 1977. — T. 15, № 3/4. — С. 137—145.
17. *Matkowsky B., Sivashinsky G.* Propagation of a pulsating reaction front in solid fuel combustion // *SIAM Journal on Applied Mathematics*. — 1978. — T. 35, № 3. — С. 465—478.
18. *Matkowsky B. J., Olagunju D. O.* Propagation of a pulsating flame front in a gaseous combustible mixture // *SIAM Journal on Applied Mathematics*. — 1980. — T. 39, № 2. — С. 290—300.
19. *Landau L.* On the theory of slow combustion // *JETP*. — 1946. — T. 14, № 6. — С. 240—245.
20. *Joulin G., Sivashinsky G.* Influence of Momentum and Heat Losses on the Large-Scale Stability of Quasi-2D Premixed Flames // *Combustion Science and Technology*. — 1994. — T. 98, № 1—3. — С. 11—23.
21. *Buckmaster J.* Stability of the Porous Plug Burner Flame // *SIAM Journal on Applied Mathematics*. — 1983. — T. 43, № 6. — С. 1335—1349.
22. *Gubernov V., Bykov V., Maas U.* Hydrogen/air burner-stabilized flames at elevated pressures // *Combustion and Flame*. — 2017. — T. 185. — С. 44—52.
23. Appearance of target pattern and spiral flames in radial microchannels with CH₄-air mixtures / S. Kumar [и др.] // *Physics of fluids*. — 2008. — T. 20, № 2. — С. 024101.
24. *K. Scott S., Wang J., Showalter K.* Modelling studies of spiral waves and target patterns in premixed flames // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1997. — T. 93, вып. 9. — С. 1733—1739.

25. *Pearlman H. G., Ronney P. D.* Near-limit behavior of high-Lewis number premixed flames in tubes at normal and low gravity // *Physics of Fluids*. — 1994. — T. 6, № 12. — С. 4009—4018.
26. *Pearlman H. G., Ronney P. D.* Self-organized spiral and circular waves in premixed gas flames // *The Journal of Chemical Physics*. — 1994. — T. 101, № 3. — С. 2632—2633.
27. *Pearlman H.* Excitability in high-Lewis number premixed gas combustion // *Combustion and Flame*. — 1997. — T. 109, № 3. — С. 382—398.
28. *Gololobov I. M., Granovskii E. A., Gostintsev Y. A.* Two combustion modes at the limit of luminous flame propagation // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. — 1981. — T. 17, № 1. — С. 22—26.
29. *Jomaas G., Bechtold J., Law C.* Spiral waves in expanding hydrogen–air flames: Experiment and theory // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2007. — T. 31, № 1. — С. 1039—1046.
30. *Jomaas G., Law C. K.* Observation and regime classification of pulsation patterns in expanding spherical flames // *Physics of Fluids*. — 2010. — T. 22, № 12. — С. 124102.
31. Investigation on laminar flame propagation of n-butanol/air and n-butanol/O₂/He mixtures at pressures up to 20 atm / G. Wang [и др.] // *Combustion and Flame*. — 2018. — T. 191. — С. 368—380.
32. Rotating and Modulated Rotating States of Cellular Flames / M. Gorman [и др.] // *Combustion Science and Technology*. — 1994. — T. 98, № 1—3. — С. 25—35.
33. *Gorman M., El-Hamdi M., Robbins K. A.* Chaotic Dynamics Near The Extinction Limit of a Premixed Flame on a Porous Plug Burner // *Combustion Science and Technology*. — 1994. — T. 98, № 1—3. — С. 47—56.
34. *Kurdyumov V. N., Sánchez—Sanz M.* Influence of radiation losses on the stability of premixed flames on a porous-plug burner // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2013. — T. 34, № 1. — С. 989—996.
35. *Margolis S. B.* Bifurcation Phenomena in Burner-Stabilized Premixed Flames // *Combustion Science and Technology*. — 1980. — T. 22, № 3/4. — С. 143—169.

36. *Jomaas G., Law C. K.* Observation and regime classification of pulsation patterns in expanding spherical flames // *Physics of Fluids*. — 2010. — T. 22, № 12. — C. 124102.
37. *Tse S. D., Zhu D., Law C. K.* Optically accessible high-pressure combustion apparatus // *Review of scientific instruments*. — 2004. — T. 75, № 1. — C. 233—239.
38. *Maas U., Warnatz J.* Ignition processes in hydrogen-oxygen mixtures // *Combustion and Flame*. — 1988. — T. 74, № 1. — C. 53—69.
39. *Stahl G., Warnatz J.* Numerical investigation of time-dependent properties and extinction of strained methane and propane-air flamelets // *Combustion and Flame*. — 1991. — T. 85, № 3. — C. 285—299.
40. Intrinsic instability of different fuels spherically expanding flames: A review / F. Oppong [и др.] // *Fuel Processing Technology*. — 2022. — T. 234. — C. 107325.
41. *Sánchez A. L., Williams F. A.* Recent advances in understanding of flammability characteristics of hydrogen // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2014. — T. 41. — C. 1—55.
42. *Sivashinsky G. I.* Diffusional-Thermal Theory of Cellular Flames // *Combustion Science and Technology*. — 1977. — T. 15, № 3/4. — C. 137—145.
43. Onset of cellular instabilities in spherically propagating hydrogen-air premixed laminar flames / F. Liu [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2012. — T. 37, № 15. — C. 11458—11465 ; — Hydrogen Enriched Methane.
44. Research on cellular instabilities in outwardly propagating spherical hydrogen-air flames / Z.-Y. Sun [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2012. — T. 37, № 9. — C. 7889—7899.
45. Experimental investigation of cell generation in an expanding spherical hydrogen-air flame front / N. Dentsel [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2023.
46. Structure Of Flame Balls At Low Lewis-number (SOFBALL): preliminary results from the STS-83 space flight experiments / P. D. Ronney [и др.] // *AIAA Journal*. — 1998. — T. 36. — C. 1361—1368.
47. Detailed numerical simulation of flame ball structure and dynamics / M.-S. Wu [и др.] // *Combustion and Flame*. — 1999. — T. 116, № 3. — C. 387—397.

48. *Wu F., Jomaas G., Law C. K.* An experimental investigation on self-acceleration of cellular spherical flames // *Proceedings of the Combustion Institute.* — 2013. — T. 34, № 1. — С. 937—945.
49. Self-acceleration of cellular flames and laminar flame speed of syngas/air mixtures at elevated pressures / Y. Xie [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2016. — Т. 41, № 40. — С. 18250—18258.
50. *Okafor E. C., Nagano Y., Kitagawa T.* Experimental and theoretical analysis of cellular instability in lean H₂-CH₄-air flames at elevated pressures // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2016. — Т. 41, № 15. — С. 6581—6592.
51. Experimental investigation on the onset of cellular instabilities and acceleration of expanding spherical flames / W. Kim [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2017. — Т. 42, № 21. — С. 14821—14828.
52. *Bauwens C., Bergthorson J. M., Dorofeev S. B.* Experimental investigation of spherical-flame acceleration in lean hydrogen-air mixtures // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2017. — Т. 42, № 11. — С. 7691—7697.
53. Experimental study on self-acceleration in expanding spherical hydrogen-air flames / W. Kim [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2018. — Т. 43, № 27. — С. 12556—12564.
54. *Joulin G., Clavin P.* Linear stability analysis of nonadiabatic flames: diffusional-thermal model // *Combustion and Flame.* — 1979. — Т. 35. — С. 139—153.
55. *Christiansen E., Law C.* Pulsating instability and extinction of stretched premixed flames // *Proceedings of the Combustion Institute.* — 2002. — Т. 29, № 1. — С. 61—68.
56. *Christiansen E. W., Stephen D. T., Law C. K.* A computational study of oscillatory extinction of spherical diffusion flames // *Combustion and Flame.* — 2003. — Т. 134, № 4. — С. 327—337.
57. Period doubling and chaotic transient in a model of chain-branching combustion wave propagation / V. Gubernov [и др.] // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* — 2010. — Т. 466, № 2121. — С. 2747—2769.

58. *Kurdyumov V., Gubernov V.* Combustion waves in narrow samples of solid energetic material: Chaotic versus spinning dynamics // *Combustion and Flame*. — 2021. — T. 229. — C. 111407—111407.
59. *Kurdyumov V. N., Gubernov V. V.* Dynamics of combustion waves in narrow samples of solid energetic material: Impact of radiative heat losses on chaotic behavior and dynamical extinction phenomenon // *Combustion and Flame*. — 2020. — T. 219. — C. 349—358.
60. *Christiansen E., Sung C., Law C.* Pulsating instability in near-limit propagation of rich hydrogen/air flames // *Symposium (International) on Combustion*. — 1998. — T. 27, № 1. — C. 555—562.
61. *Christiansen E. W., Law C. K., Sung C. J.* Steady and pulsating propagation and extinction of rich Hydrogen/Air Flames at elevated pressures // *Combustion and Flame*. — 2001. — T. 124. — C. 35—49.
62. *Goyal G., Maas U., Warnatz J.* Simulation of the Behavior of rich hydrogen-air flames near the flammability limit // *Combust. Sci. and Tech.* — 1995. — T. 105. — C. 183—193.
63. *Carter N. R., Cherian M. A., Dixon-Lewis G.* Flames near rich flammability limits with particular reference to hydrogegen-air and similar systems // *Numerical methods in Laminar Flame Propagation: A GAMM Workshop*. — Vieweg, 1982. — C. 182—191.
64. *Kailasanath K., Ganguly K., Patnaik G.* Dynamics of flames near the rich-flammability limit of hydrogen-air mixtures // *Prog. in Astronautics and Aeronautics*. T. 151. — Washington DC : AIAA, 1993. — C. 247—262.
65. *He L., Clavin P.* Premixed Hydrogen-Oxygen Flames. Part I: Flame Structure Near the Flammability Limits // *Combustion and Flame*. — 1993. — T. 93. — C. 391—407.
66. *He L., Clavin P.* Premixed Hydrogen-Oxygen Flames. Part II: Quasi-isobaric Ignition Near the Flammability Limits // *Combustion and Flame*. — 1993. — T. 93. — C. 408—420.
67. Stability of rich laminar hydrogen-air flames in a model with detailed transport and kinetic mechanisms / A. Korsakova [и др.] // *Combustion and Flame*. — 2016. — T. 163. — C. 478—486.

68. *Jomaas G., Bechtold J., Law C.* Spiral waves in expanding hydrogen–air flames: Experiment and theory // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2007. — T. 31, № 1. — С. 1039—1046.
69. *Margolis S. B.* Bifurcation phenomena in burner-stabilized premixed flames // *Combustion Science and Technology*. — 1980. — T. 22, № 3/4. — С. 143—169.
70. *Gubernov V., Bykov V., Maas U.* Hydrogen/air burner-stabilized flames at elevated pressures // *Combustion and Flame*. — 2017. — T. 185. — С. 44—52.
71. Diffusive–thermal oscillations of rich premixed hydrogen–air flames in a microflow reactor / T. Miroschnichenko [и др.] // *Combustion Theory and Modelling*. — 2016. — T. 20, № 2. — С. 313—327.
72. Analysing the stability of premixed rich hydrogen–air flame with the use of two-step models / V. V. Gubernov [и др.] // *Combustion and flame*. — 2013. — T. 160, № 6. — С. 1060—1069.
73. *Sánchez A. L., Carpio J., Williams F. A.* Unexpected performance of systematically derived one-step chemistry in describing rich hydrogen-air pulsating flames // *Combustion and Flame*. — 2022. — T. 241. — С. 112068.
74. The effect of Soret diffusion on stability of rich premixed hydrogen–air flames / A. Korsakova [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2016. — T. 41, № 39. — С. 17670—17675.
75. *Bykov V., Gubernov V. V., Maas U.* Mechanisms performance and pressure dependence of hydrogen/air burner-stabilized flames // *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*. — 2018. — T. 13, № 6. — С. 51.
76. *Gubernov V., Bykov V., Maas U.* The effect of dilution on the diffusive-thermal instability of the rich premixed hydrogen deflagration // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2019. — T. 44, № 21. — С. 11153—11160.
77. *Glazyrin S., Blinnikov S., Dolgov A.* Flame fronts in Type Ia supernovae and their pulsational stability // *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. — 2013. — T. 433, № 4. — С. 2840—2849.
78. *Fisher R. A.* The wave of advance of advantageous genes // *Annals of eugenics*. — 1937. — T. 7, № 4. — С. 355—369.

79. *Kolmogorov A., Petrovskii I., Piskunov N.* A study of the equation of diffusion with increase in the quantity of matter, and its application to a biological problem // *Moscow University Bulletin of Mathematics*. — 1937. — Т. 1. — С. 1—25.
80. *Skellam J. G.* Random dispersal in theoretical populations // *Biometrika*. — 1951. — Т. 38, № 1/2. — С. 196—218.
81. *Canosa J.* On a nonlinear diffusion equation describing population growth // *IBM Journal of Research and Development*. — 1973. — Т. 17, № 4. — С. 307—313.
82. *Malchow H., Petrovskii S. V., Venturino E.* Spatiotemporal patterns in ecology and epidemiology: theory, models, and simulation. — Chapman, Hall/CRC, 2007.
83. *Murray J. D.* *Mathematical biology: I. An introduction*. Т. 17. — Springer Science & Business Media, 2007.
84. *Maini P. K., McElwain D. S., Leavesley D. I.* Traveling wave model to interpret a wound-healing cell migration assay for human peritoneal mesothelial cells // *Tissue engineering*. — 2004. — Т. 10, № 3/4. — С. 475—482.
85. *Mathematical theory of combustion and explosions / Y. Zeldovich [и др.]*. — 1985.
86. *Dynamics of turbulence spreading in magnetically confined plasmas / Ö. Gürçan [и др.]* // *Physics of plasmas*. — 2005. — Т. 12, № 3.
87. *Davidson R.* *Methods in nonlinear plasma theory*. — Elsevier, 2012.
88. *Epstein J. M., Axtell R.* *Growing artificial societies: social science from the bottom up*. — Brookings Institution Press, 1996.
89. *Murray J. D.* *Mathematical biology: II: spatial models and biomedical applications*. Т. 18. — Springer, 2003.
90. *Hodgkin A. L., Huxley A. F.* A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve // *The Journal of physiology*. — 1952. — Т. 117, № 4. — С. 500.
91. *FitzHugh R.* *Mathematical models of threshold phenomena in the nerve membrane* // *The bulletin of mathematical biophysics*. — 1955. — Т. 17, № 4. — С. 257—278.

92. *Nagumo J., Arimoto S., Yoshizawa S.* An active pulse transmission line simulating nerve axon // *Proceedings of the IRE.* — 1962. — Т. 50, № 10. — С. 2061—2070.
93. *Nekorkin V. I., Shchapin D. S., Dmitrichev A. S.* Complex wave dynamics of ensemble of neuron-like elements with complex threshold excitation // *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics.* — 2007. — Т. 15, № 1. — С. 3—22.
94. *Дмитричев А. С., Некоркин В. И.* Стационарные локализованные структуры активности в двумерном ансамбле модельных нейронов ФитцХью-Нагумо с осцилляторным порогом // *Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика.* — 2008. — Т. 16, № 3. — С. 71—87.
95. Heteroclinic contours and self-replicated solitary waves in a reaction–diffusion lattice with complex threshold excitation / V. Nekorkin [и др.] // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* — 2008. — Т. 237, № 19. — С. 2463—2475.
96. Polymorphic and regular localized activity structures in a two-dimensional two-component reaction–diffusion lattice with complex threshold excitation / V. Nekorkin [и др.] // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* — 2010. — Т. 239, № 12. — С. 972—987.
97. *Field R. J., Noyes R. M.* Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction // *The Journal of Chemical Physics.* — 1974. — Т. 60, № 5. — С. 1877—1884.
98. *Tyson J. J., Fife P. C.* Target patterns in a realistic model of the Belousov–Zhabotinskii reaction // *The Journal of Chemical Physics.* — 1980. — Т. 73, № 5. — С. 2224—2237.
99. *Nicolis G.* Introduction to nonlinear science. — Cambridge University Press, 1995.
100. *Арнольд В. И.* Теория катастроф // *Итоги науки и техники. Серия «Современные проблемы математики. Фундаментальные направления».* — 1986. — Т. 5. — С. 219—277.
101. *Peaceman D. W., Rachford Jr. H. H.* The Numerical Solution of Parabolic and Elliptic Differential Equations // *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics.* — 1955. — Т. 3, № 1. — С. 28—41.
102. *Runge C.* Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen // *Mathematische Annalen.* — 1895. — Т. 46, № 2. — С. 167—178.

103. *Kutta W.* Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen. — Teubner, 1901.
104. *Ge Y., Zhao F., Wei J.* A high order compact ADI method for solving 3D unsteady convection diffusion problems // *Applied and Computational Mathematics*. — 2018. — T. 7, № 1. — C. 1—10.
105. *Maas U., Warnatz J.* Ignition processes in carbon-monoxide-hydrogen-oxygen mixtures // *Symposium (International) on Combustion*. T. 22. — Elsevier. 1989. — C. 1695—1704.
106. *Deuflhard P., Hairer E., Zang J.* One-step and extrapolation methods for differential-algebraic systems // *Numerische Mathematik*. — 1987. — T. 51, № 5. — C. 501—516.
107. *Deuflhard P., Nowak U.* Extrapolation integrators for quasilinear implicit ODEs. — Springer, 1987.
108. *Boivin P., Sánchez A. L., Williams F. A.* Four-step and three-step systematically reduced chemistry for wide-range H₂–air combustion problems // *Combustion and Flame*. — 2013. — T. 160, № 1. — C. 76—82.
109. An explicit reduced mechanism for H₂–air combustion / P. Boivin [и др.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2011. — T. 33, № 1. — C. 517—523.
110. One-step reduced kinetics for lean hydrogen–air deflagration / D. Fernández-Galisteo [и др.] // *Combustion and Flame*. — 2009. — T. 156, № 5. — C. 985—996.
111. Experimental and numerical study on laminar burning velocities and flame instabilities of hydrogen-air mixtures at elevated pressures and temperatures / E. Hu [и др.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2009. — C. 8741—8755.
112. *Maas U., Warnatz J.* Ignition processes in hydrogen oxygen mixtures // *Combustion and Flame*. — 1988. — T. 74, № 1. — C. 53—69.
113. *Sal'nikov I. Y.* On the theory of periodic occurrence of homogeneous chemical reactions. II. Thermokinetic self-oscillatory model // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. — 1949. — T. 23, № 3. — C. 258—272.

Приложение А

Уравнение (4.1) в одномерном распределенном случае, в результате перемасштабирования $t = \tau/k$ и $x = \sqrt{D_g/k}\xi$, принимает следующий вид:

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = g(1-g) + \frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2}. \quad (\text{A.1})$$

Известно, что это уравнение на бесконечности, с граничными условиями $g(-\infty) = 1$, $g(+\infty) = 0$, имеет автомодельное решение $g = g(\xi - V\tau)$, где скорость V зависит от начальных условий, но в любом случае $V \geq 2$. Было проведено численное моделирование уравнения (A.1) на достаточно длинном отрезке с начальным локальным возмущением на левом конце ($g = 0$ везде, кроме небольшой области вблизи левого края, где оно равно единице).

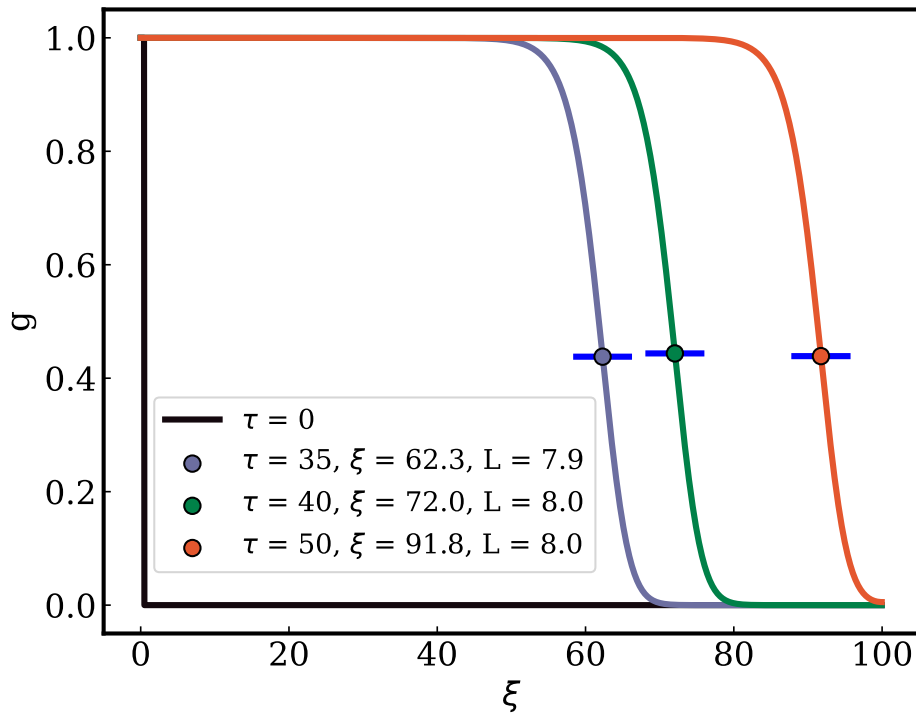


Рисунок А.1 — Автомодельное решение безразмерного уравнения (A.1) с начальным возмущением на левой границе. Цветами обозначены несколько решений в моменты безразмерного времени $\tau = 35, 40, 50$ и точки перегиба для них. Синими горизонтальными линиями показана ширина фронта L .

Через достаточно короткий промежуток времени фронт перешел в автомодельное решение, показанное на рисунке А.1, движущееся дальше со средней скоростью $V \approx 2$, что совпадает с теоретическим значением 2. А что касается

толщины фронта, то она может быть приблизительно оценена снизу по обратной производной g_ξ , рассчитанной в точке перегиба. Ее значение получилось близким к $L = 8$. Таким образом, для имеющего размерность уравнения Фишера-КПП (4.1) получаем, что скорость и толщина фронта движения приблизительно равны $2\sqrt{kD_g}$ и $8\sqrt{D_g/k}$, соответственно.

Также укажем тут, как определяется ширина фронта, попадающая в область неустойчивости, используемая в Главе 4. На рисунке A.2 показано, как из решения для уравнения (A.1) получаются три функции $\alpha(g) = a - b(1 - g)g$ (уравнение связи (4.3)) при $a = 0.3$ и $b = 2.5, 3.0, 4.0$. Из чего можно вычислить безразмерный коэффициент толщины фронта, где $\alpha(g) < \alpha_{кр}$. Эти значения: $L_{2.5} = 3.25$, $L_{3.0} = 4.80$, $L_{4.0} = 6.65$.

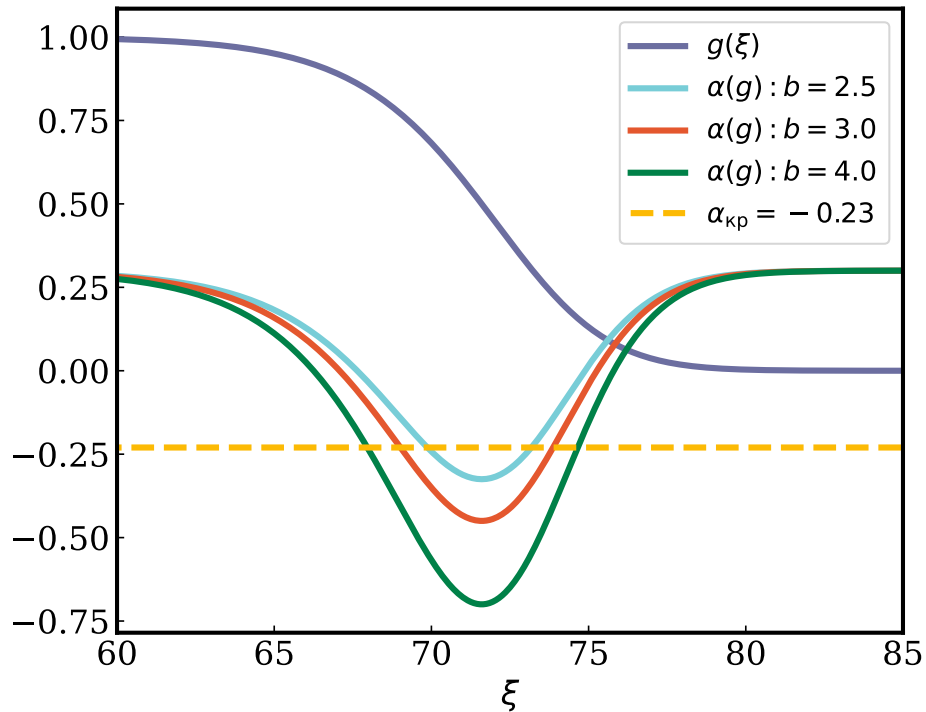


Рисунок A.2 — Сегмент автомодельного решения $g(\xi)$ обезразмеренного уравнения (A.1) и полученные из него графики функций $\alpha(g) = a - b(1 - g)g$. Параметр $a = 0.3$, тогда как b пробегает три значения 2.5, 3.0, 4.0. Функции $\alpha(g)$ пересекают линию критического значения $\alpha = -0.23$.

Приложение Б

Для того, чтобы оценить зависимость скорости и толщины движущегося фронта реакции, рассмотрим следующую кусочно-линейную функцию:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, x) + D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (\text{Б.1})$$

где

$$f(u, x) = \begin{cases} k(u_0 - u) & \text{при } x \in [-\frac{L}{2} - vt, \frac{L}{2} - vt], \\ -ku & \text{при } x < -\frac{L}{2} - vt \text{ и } x > \frac{L}{2} - vt. \end{cases}$$

Ищем автомодельное решение уравнения $u = u(\xi)$, где $\xi = x - vt$. Таким образом получаем следующее уравнение:

$$\begin{aligned} Du''_{\xi\xi} + vu'_\xi + k(u_0 - u) &= 0, & \xi \in [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}], \\ Du'_{\xi\xi} + vu'_\xi - ku &= 0, & \xi < -\frac{L}{2} \text{ и } \xi > \frac{L}{2}. \end{aligned} \quad (\text{Б.2})$$

Собственные значения этого уравнения являются корнями уравнения:

$$D\lambda^2 + v\lambda - k = 0$$

и равны

$$\lambda_1 = \frac{-v + \sqrt{4kD + v^2}}{2D}, \quad \lambda_2 = \frac{-v - \sqrt{4kD + v^2}}{2D}. \quad (\text{Б.3})$$

Общее решение

$$\begin{cases} u = ae^{\lambda_1 \xi} & \text{при } \xi < -\frac{L}{2}, \\ u = be^{\lambda_1 \xi} + ce^{\lambda_2 \xi} & \text{при } \xi \in [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}], \\ u = de^{\lambda_2 \xi} & \text{при } \xi > \frac{L}{2}. \end{cases}$$

Принимая во внимание условие непрерывности для функции u и ее производной, определяем константы a, b, c, d . Таким образом, решение уравнения в интервале $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ имеет вид:

$$u = u_0 \left[1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2(\xi + \frac{L}{2})} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_1(\xi - \frac{L}{2})} \right]. \quad (\text{Б.4})$$

Максимальное значение u в этом интервале достигается в точке $\xi = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)L}{2(\lambda_1 - \lambda_2)}$ и равняется

$$u = u_0 \left[1 - \exp \frac{\lambda_1 \lambda_2 L}{\lambda_1 - \lambda_2} \right] = u_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{kL}{\sqrt{4kD + v^2}} \right) \right]. \quad (\text{Б.5})$$

Из последнего соотношения следует, что толщина L движущегося слоя существенно влияет на значение u , если она меньше $L_0 \approx \sqrt{4kD + v^2}/k$. До тех пор, пока скорость фронта мала, то есть $v \leq 2\sqrt{kD}$, его критическая толщина L_0 не зависит от изначальной и определяется шириной диффузии $2\sqrt{D/k}$ (Б.1); для больших значений v она растёт так, как показано на рисунках 3.6 и 4.4.

Приложение В

Для численного решения двумерных нестационарных реакция-диффузионных уравнений были скомбинированы метод переменных направлений Писмена-Рачфорда (Peaceman-Rachford [101]) и метод Рунге-Кутты 4-го порядка [102; 103]. Несмотря на то, что работе рассматривались двухкомпонентные системы, без потери общности представим схему решения для одной переменной u . Запишем уравнение как

$$\frac{\partial u}{\partial t} = S(u) + D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) u, \quad (\text{B.1})$$

где $S(u)$ — нелинейный реакционный член, а коэффициент диффузии D одинаков во всех направлениях. Начальное условие определено как $u(0, x, y) = u_0(x, y)$ при $(x, y) \in \Omega$, а граничное условие $u(x, y) = g(x, y)$ при $(x, y) \in \partial\Omega$, где Ω — область, а $\partial\Omega$ — её граница. Метод Писмена-Рачфорда предполагает введение промежуточного слоя u^* , с помощью которого уравнение расщепляется по направлениям. Так, решение представляет собой разделение на три этапа:

$$\frac{u^* - u^n}{\delta t/2} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} u^* + D \frac{\partial^2}{\partial y^2} u^n,$$

$$\frac{u^{**} - u^*}{\delta t/2} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} u^* + D \frac{\partial^2}{\partial y^2} u^{**}$$

$$\frac{u^{n+1} - u^{**}}{\delta t} = S(u^{**})$$

Переобозначив набор параметров в виде $\xi = D \frac{\delta t/2}{\delta x^2}$, действуем следующим образом:

1. На первом шаге вычисляем u^* , используя центральную разностную схему для аппроксимации второй производной, записанной в явном виде для y -направления и неявном в x при $\delta x = \delta y$.

$$u^* - u^n = \xi(u_{i-1,j}^* - 2u_{i,j}^* + u_{i+1,j}^*) + \xi(u_{i,j-1}^n - 2u_{i,j}^n + u_{i,j+1}^n)$$

или

$$-\xi u_{i-1,j}^* + (1 + 2\xi)u_{i,j}^* - \xi u_{i+1,j}^* = \xi u_{i,j-1}^n + (1 - 2\xi)u_{i,j}^n + \xi u_{i,j+1}^n.$$

2. На втором шаге вычисляется u^{**} при явной схеме в x направлении и неявной в y .

$$u^{**} - u^* = \xi(u_{i-1,j}^* - 2u_{i,j}^* + u_{i+1,j}^*) + \xi(u_{i,j-1}^{**} - 2u_{i,j}^{**} + u_{i,j+1}^{**})$$

или

$$-\xi u_{i,j-1}^{**} + (1 + 2\xi)u_{i,j}^{**} - \xi u_{i,j+1}^{**} = \xi u_{i-1,j}^* + (1 - 2\xi)u_{i,j}^* + \xi u_{i+1,j}^*.$$

3. На финальном шаге, используя решение диффузионной части u^{**} , вычисляем u^{n+1} при помощи метода Рунге-Кутты 4-го порядка:

$$u^{n+1} = u^{**} + \frac{\delta t}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

$$k_1 = f(t^n, u^{**}),$$

$$k_2 = f\left(t^n + \frac{\delta t}{2}, u^{**} + \frac{\delta t}{2}k_1\right),$$

$$k_3 = f\left(t^n + \frac{\delta t}{2}, u^{**} + \frac{\delta t}{2}k_2\right),$$

$$k_4 = f(t^n + \delta t, u^{**} + \delta t k_3).$$

Для решения трехмерных нестационарных уравнений типа реакция-диффузия используется следующая схема. Рассмотрим уравнение:

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \mathbf{S}(\mathbf{f}, t) + \mathbf{D} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial z^2} \right), \quad (\text{B.2})$$

где $\mathbf{f}(x, y, z, t)$ — неизвестный вектор, начальное значение которого определено как

$$\mathbf{f}(x, y, z, 0) = \mathbf{f}_0(x, y, z),$$

а условия нулевого потока задаются как

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{n}} = 0,$$

где \mathbf{n} — внешняя единичная нормаль к границе области, $\mathbf{S}(\mathbf{f}, t)$ — составная вектор-функция, а \mathbf{D} — неотрицательная диагональная матрица диффузии.

Сначала строим компактную неявную схему высокого порядка с переменными направлениями (RHOC ADI) [104] для однородного дифференциального уравнения

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial t} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial x^2} + \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial y^2} + \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{f}}{\partial z^2}. \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{cases} (1 - A_x)\mathbf{f}^{**} = (1 + A_x)(1 + A_y)(1 + A_z)\mathbf{f}^{\tau}, \\ (1 - A_y)\mathbf{f}^* = \mathbf{f}^{**}, \\ (1 - A_z)\mathbf{f}^{\tau+1} = \mathbf{f}^*, \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

где $A_x\mathbf{f} = \frac{\mathbf{D}\delta t}{2}\partial_x^2\mathbf{f} = \frac{\mathbf{D}\delta t}{2}\frac{\mathbf{f}_{x-1} - 2\mathbf{f}_x + \mathbf{f}_{x+1}}{\delta x^2}$, δx шаг по x -направлению, а δt шаг по времени. Такой же вид имеют A_y , ∂_y^2 и A_z , ∂_z^2 ; а \mathbf{f}^{τ} и $\mathbf{f}^{\tau+1}$ соответствуют текущему и следующему шагу по времени.

Затем решается уравнение

$$\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial t} = \mathbf{S}(\mathbf{f}, t)$$

методом Рунге-Кутты 4-го порядка и этот результат (\mathbf{f}_{RK4}) добавляется в виде дополнительного слагаемого в уравнение (B.4). Такой этап добавления является элементом метода разделения на физические процессы.

Наконец, решаем получившиеся уравнения методом прогонки с заданными начальными и учётом граничных условий:

$$\begin{cases} (1 - A_x)\mathbf{f}^{**} = (1 + A_x)(1 + A_y)(1 + A_z)\mathbf{f}^{\tau} + \mathbf{f}_{RK4}^{\tau}, \\ (1 - A_y)\mathbf{f}^* = \mathbf{f}^{**}, \\ (1 - A_z)\mathbf{f}^{\tau+1} = \mathbf{f}^*. \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

Приложение Г

Механизм, который описывает процесс горения водорода, описанный в работах Варнаца [38; 39], состоит из 37 элементарных реакций и представлен в следующей таблице.

	Реакция	A	β	E_a , кДж · моль ⁻¹
1	$O_2 + H \longrightarrow OH + O$	2.00×10^{14}	0.00	70.30
2	$OH + O \longrightarrow O_2 + H$	1.46×10^{13}	0.00	2.08
3	$H_2 + O \longrightarrow OH + H$	5.06×10^4	2.67	26.30
4	$OH + H \longrightarrow H_2 + O$	2.24×10^4	2.67	18.40
5	$H_2 + OH \longrightarrow H_2O + H$	1.00×10^8	1.60	13.80
6	$H_2O + H \longrightarrow H_2 + OH$	4.45×10^8	1.60	77.13
7	$OH + OH \longrightarrow H_2O + O$	1.50×10^9	1.14	0.42
8	$H_2O + O \longrightarrow OH + OH$	1.51×10^{10}	1.14	71.64
9	$H + H + M \longrightarrow H_2 + M$	1.80×10^{18}	-1.00	0.00
10	$H_2 + M \longrightarrow H + OH + M$	6.99×10^{18}	-1.00	436.08
11	$H + OH + M \longrightarrow H_2O + M$	2.20×10^{22}	-2.00	0.00
12	$H_2O + M \longrightarrow H + OH + M$	3.80×10^{23}	-2.00	499.41
13	$O + O + M \longrightarrow O_2 + M$	2.90×10^{17}	-1.00	0.00
14	$O_2 + M \longrightarrow O + O + M$	6.81×10^{18}	-1.00	496.41
15	$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M$	2.30×10^{18}	-0.80	0.00
16	$HO_2 + M \longrightarrow H + O_2 + M$	3.26×10^{18}	-0.80	195.88
17	$HO_2 + H \longrightarrow OH + OH$	1.50×10^{14}	0.00	4.20
18	$OH + OH \longrightarrow HO_2 + H$	1.33×10^{13}	0.00	168.30
19	$HO_2 + H \longrightarrow H_2 + O_2$	2.50×10^{13}	0.00	2.90
20	$H_2 + O_2 \longrightarrow HO_2 + H$	6.84×10^{13}	0.00	243.10
21	$HO_2 + H \longrightarrow H_2O + O$	3.00×10^{13}	0.00	7.20
22	$H_2O + O \longrightarrow HO_2 + H$	2.67×10^{13}	0.00	242.52
23	$HO_2 + O \longrightarrow OH + O_2$	1.80×10^{13}	0.00	-1.70
24	$OH + O_2 \longrightarrow HO_2 + O$	2.18×10^{13}	0.00	230.61
25	$HO_2 + OH \longrightarrow H_2O + O_2$	6.00×10^{13}	0.00	0.00
26	$H_2O + O_2 \longrightarrow HO_2 + OH$	7.31×10^{14}	0.00	303.53
27	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	2.50×10^{11}	0.00	-5.20
28	$OH + OH + M \longrightarrow H_2O_2 + M$	3.25×10^{22}	-2.00	0.00
29	$H_2O_2 + M \longrightarrow OH + OH + M$	2.10×10^{24}	-2.00	206.80
30	$H_2O_2 + H \longrightarrow H_2 + HO_2$	1.70×10^{12}	0.00	15.70
31	$H_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + H$	1.15×10^{12}	0.00	80.88
32	$H_2O_2 + H \longrightarrow H_2O + OH$	1.00×10^{13}	0.00	15.00
33	$H_2O + OH \longrightarrow H_2O_2 + H$	2.67×10^{12}	0.00	307.51
34	$H_2O_2 + O \longrightarrow OH + HO_2$	2.80×10^{13}	0.00	26.80
35	$OH + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O$	8.40×10^{12}	0.00	84.09
36	$H_2O_2 + OH \longrightarrow H_2O + HO_2$	5.40×10^{12}	0.00	4.20
37	$H_2O + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + OH$	1.63×10^{13}	0.00	132.71