

ВЛИЯНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИОННО-ДИФфуЗИОННОГО ФРОНТА

*В. П. Шкилев**

*Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
03164, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 15 сентября 2008 г.

В рамках модели случайных блужданий по узлам неоднородной решетки рассмотрено влияние микроскопической неоднородности среды на скорость реакционно-диффузионного фронта. Показано, что на неоднородной решетке скорость фронта может быть значительно выше, чем на однородной с тем же средним временем пребывания частицы в узле. Увеличение скорости обусловлено смещением распределения частиц по узлам разного типа в сторону узлов с малыми временами пребывания. Величина смещения зависит от скорости химической реакции: чем выше скорость, тем больше смещение. Скорость фронта также существенным образом зависит от механизма реакции, а именно, от того, каким образом распределяются по узлам разных типов вновь образующиеся частицы.

PACS: 05.60.Cd, 05.40.Fb, 82.40.-g

1. ВВЕДЕНИЕ

Распространяющиеся реакционно-диффузионные фронты встречаются в физике, химии, биологии и других областях [1–4]. Изучению этого явления посвящено большое число исследований, начиная с пионерских работ Колмогорова, Петровского, Пискунова (КПП) [5] и Фишера [6]. Большинство этих исследований касается фронтов в однородных средах. Однако в реальных системах всегда в том или ином виде присутствует неоднородность, поэтому актуальной задачей является изучение влияния неоднородности среды на свойства реакционно-диффузионного фронта.

Учитывать неоднородность среды при рассмотрении проблемы распространяющихся фронтов стали относительно недавно [7–10]. При этом, как правило, используются уравнения для однородной среды, а неоднородность моделируется путем введения в параметры этих уравнений (коэффициент диффузии, скорость конвективного переноса и константу скорости реакции) зависимостей от пространственных координат. Такой подход применим в тех случаях, когда масштаб неоднородностей существенно

превышает длину элементарного скачка, совершаемого диффундирующей частицей. Однако, если масштаб неоднородностей сравним с длиной скачка, то уравнения должны быть другими, так как в этом случае диффузия часто проявляет аномальные свойства.

Имеются работы, в которых для описания реакционно-диффузионного фронта используются уравнения с дробными производными и другие уравнения, полученные в рамках модели случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ) [11–15]. Эти уравнения, в принципе, могут описывать процессы в средах с мелкомасштабными неоднородностями, однако феноменологический характер этих уравнений не позволяет применять их для изучения влияния структуры неоднородной среды на свойства фронта.

В данной работе для описания движения фронта в микроскопически неоднородной среде используется локально-неравновесная модель диффузии [16, 17]. Эта модель устанавливает связь между параметрами уравнений и структурой среды, что дает возможность исследовать влияние микроскопических неоднородностей среды на скорость реакционно-диффузионного фронта. Конкретные урав-

*E-mail: shkilev@ukr.net

нения, с помощью которых в работе вычисляется скорость фронта, совпадают с уравнениями, ранее использовавшимися для этой цели в рамках модели СБНВ. Химические превращения моделируются таким образом, чтобы получающиеся уравнения обобщали уравнение КПП на случай неоднородной среды. Цель работы заключается в получении ответов на следующие вопросы. 1) Каков механизм влияния микроскопических неоднородностей на скорость фронта? 2) Каков характер этого влияния: приводит неоднородность к уменьшению скорости, или к ее увеличению? 3) Какова степень этого влияния? В частности, может ли неоднородность, которая не проявляется в чистом диффузионном процессе, проявляться при распространении реакционно-диффузионного фронта? В разд. 1 приводится эвристический вывод диффузионных уравнений, учитывающих химические превращения. В разд. 2 формулируются модели распространяющегося фронта. В разд. 3 описывается методика вычисления скорости фронта. В разд. 4 приводятся результаты расчетов. Раздел 5 содержит выводы.

2. ВЫВОД ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНЫХ УРАВНЕНИЙ ДИФФУЗИИ-РЕАКЦИИ

Будем вести рассуждения на примере необратимой бимолекулярной реакции. Предположим, что по узлам неоднородной решетки блуждают частицы двух типов: A и B . Если две частицы разных типов оказываются в двух соседних узлах решетки, то они могут вступать в реакцию с образованием частиц других типов, которые не оказывают влияния на рассматриваемый процесс. Найдем уравнения, описывающие изменение со временем концентрации частиц типа A . Исходные микроскопические уравнения, описывающие блуждания частиц типа A по узлам неоднородной решетки, запишем в виде

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = -zW_n P_n + \sum_m W_m P_m - \sum_m kQ_{nm}, \quad (1)$$

где P_n — вероятность того, что узел n занят частицей типа A ; W_n — скорость, с которой частицы типа A переходят из узла n в один из соседних узлов; Q_{nm} — совместная вероятность того, что в узле n находится частица типа A , а в узле m — частица типа B ; z — координационное число решетки; k — константа скорости реакции. При записи этого уравнения использованы следующие предположения: каждый узел решетки имеет z соседей; частицы совершают скачки только в соседние узлы решетки; веро-

ятность перехода в любой из соседних узлов одинакова (это предположение соответствует модели случайных ловушек); для различных узлов скорость совершения скачков различна; в химическую реакцию могут вступать только частицы, расположенные в соседних узлах; скорость химической реакции для всех пар узлов одинакова.

Пусть имеется N различных типов узлов, характеризующихся значениями скоростей перехода W_i , $i = 1, 2, \dots, N$. Предположим, что замкнутое описание процесса диффузии-реакции можно получить в терминах концентраций частиц, расположенных в узлах разных типов. Чтобы получить уравнения для этих концентраций, усредним уравнение (1) по различным реализациям неоднородной среды. Усреднять будем по таким конфигурациям, для которых в точке r находится узел фиксированного типа. Усредненное уравнение представим в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_i^A(r)}{\partial t} = & -zW_i \theta_i^A(r) + \sum_{j=1}^N d_{ij} z W_j \times \\ & \times \int \theta_j^A(r') \lambda_{ij}(|r-r'|) dr' - \\ & - k z \theta_i^A(r) \sum_{j=1}^N d_{ij} \int \theta_j^B(r') \lambda_{ij}(|r-r'|) dr', \quad (2) \end{aligned}$$

где $\theta_i^A(r)$ — усредненная вероятность заполнения узла i -го типа в точке r (если не рассматривать исключительные случаи [18], то эту величину можно отождествить со степенью заполнения узлов i -го типа, равную числу частиц, расположенных в узлах i -го типа в пределах элементарного физического объема, деленному на число узлов i -го типа в пределах этого объема); d_{ij} — вероятность того, что рядом с узлом i -го типа находится узел j -го типа (далее будем считать, что узлы разных типов расположены хаотическим образом, поэтому $d_{ij} = \alpha_j$, где α_j — доля узлов j -го типа среди узлов решетки); $\lambda_{ij}(|r'-r|) dr'$ — вероятность того, что узел j -го типа, соседний с узлом i -го типа, расположенным в точке r , находится в элементе объема dr' в окрестности точки r' . Поскольку среда предполагается макроскопически однородной и изотропной, вероятность λ_{ij} зависит не от координат точек r и r' по отдельности, а только от расстояния между ними (далее будем считать, что решетка является периодической, так что функции λ_{ij} фактически не зависят от типов узлов, т. е. $\lambda_{ij}(x) = \lambda(x)$). Вероятность Q_{nm} , усредненная по различным парам узлов i -го и j -го типов, записана в приближении среднего поля в виде произведения

усредненных концентраций $\theta_i^A(r)\theta_j^B(r')$. Тип частиц обозначен верхним индексом.

Далее стандартным путем осуществляем переход к континуальному пределу. Разложим функции $\theta_j(r')$ в ряд в окрестности точки r :

$$\begin{aligned} \theta_j(r') = & \theta_j(r) + \frac{\partial\theta_j(r)}{\partial x}(x' - x) + \frac{\partial\theta_j(r)}{\partial y}(y' - y) + \\ & + \frac{\partial\theta_j(r)}{\partial z}(z' - z) + \frac{\partial^2\theta_j(r)}{\partial x \partial y}(x' - x)(y' - y) + \\ & + \frac{\partial^2\theta_j(r)}{\partial x \partial z}(x' - x)(z' - z) + \frac{\partial^2\theta_j(r)}{\partial z \partial y}(z' - z)(y' - y) + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\theta_j(r)}{\partial x^2}(x' - x)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\theta_j(r)}{\partial y^2}(y' - y)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\theta_j(r)}{\partial z^2}(z' - z)^2 + \dots, \quad (3) \end{aligned}$$

где x', y', z' — компоненты вектора r' . Подставляя эти разложения в уравнение (2), получим с точностью до членов более высокого порядка

$$\begin{aligned} \frac{\partial\theta_i^A(r)}{\partial t} = & -zW_i\theta_i^A(r) + \\ & + \sum_{j=1}^N \alpha_j z W_j \{ \theta_j^A(r) + a^2 \Delta \theta_j^A(r) \} - \\ & - zk\theta_i^A(r) \sum_{j=1}^N \alpha_j \{ \theta_j^B(r) + a^2 \Delta \theta_j^B(r) \}, \quad (4) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} a^2 = & \frac{1}{2} \int (x - x')^2 \lambda(|r - r'|) dr' = \\ = & \frac{1}{2} \int (y - y')^2 \lambda(|r - r'|) dr' = \\ = & \frac{1}{2} \int (z - z')^2 \lambda(|r - r'|) dr', \quad (5) \end{aligned}$$

Δ — оператор Лапласа. Члены с частными производными первого порядка и со смешанными производными исчезают в силу симметрии функции $\lambda(|r - r'|)$.

Введем вместо степеней заполнения концентрации частиц, расположенных в узлах разных типов: $\rho_i = \theta_i \alpha_i \rho^m$, где ρ^m — количество узлов в единице объема среды. Тогда уравнения (4) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho_i^A(t, r)}{\partial t} = & -\nu_i \rho_i^A(t, r) + \alpha_i F^A(t, r) - \\ & - K \rho_i^A(t, r) \rho^B(t, r), \quad (6) \end{aligned}$$

где

$$F^A = \sum_{j=1}^N \nu_j \{ \rho_j^A + a^2 \Delta \rho_j^A \}, \quad \nu_i = zW_i,$$

$$K = zk/\rho^m, \quad \rho^B = \sum_{i=1}^N \rho_i^B,$$

ρ^B — общая концентрация частиц типа B . При переходе от уравнений (4) к (6) мы пренебрегли членом $a^2 \Delta \theta_j^B$ по сравнению с членом θ_j^B . Суммируя уравнения (6), получим выражение для общей концентрации частиц типа A :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho^A(t, r)}{\partial t} = & a^2 \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta \rho_j^A(t, r) - \\ & - K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r). \quad (7) \end{aligned}$$

Формулы для концентраций частиц типа B будут иметь аналогичный вид. Вид уравнений для концентраций вновь образующихся частиц будет зависеть от того, в каких узлах появляются эти частицы. Если частицы типа C (продукт реакции) появляются на месте частиц типа A , и если диффузионные свойства частиц этих двух типов тождественны, то уравнения для частиц типа C будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho_i^C(t, r)}{\partial t} = & -\nu_i \rho_i^C(t, r) + \alpha_i F^C(t, r) + \\ & + K \rho_i^A(t, r) \rho^B(t, r), \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho^C(t, r)}{\partial t} = & a^2 \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta \rho_j^C(t, r) + \\ & + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r). \quad (9) \end{aligned}$$

Если частицы типа C появляются на месте частиц типа B , то уравнения для этих частиц будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho_i^C(t, r)}{\partial t} = & -\nu_i \rho_i^C(t, r) + \alpha_i F^C(t, r) + \\ & + K \rho_i^B(t, r) \rho^A(t, r), \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\rho^C(t, r)}{\partial t} = & a^2 \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta \rho_j^C(t, r) + \\ & + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r). \quad (11) \end{aligned}$$

Если реакционный акт сопровождается сильным энергетическим обменом, то место появления вновь

образующейся частицы может оказаться неопределенным: она может появиться и на месте частицы A , и на месте частицы B , и даже в одном из соседних узлов. В этом случае можно ввести предположение, что тип узла, в котором появляется частица, является случайным. Тогда уравнения будут иметь следующий вид:

$$\frac{\partial \rho_i^C(t, r)}{\partial t} = -\nu_i \rho_i^C(t, r) + \alpha_i F^C(t, r) + \alpha_i K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r), \quad (12)$$

$$\frac{\partial \rho^C(t, r)}{\partial t} = a^2 \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta \rho_j^C(t, r) + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r). \quad (13)$$

Если имеет место последний вариант и при этом реакция обратима ($A + B \leftrightarrow C + D$), то для концентраций частиц типа C будем иметь выражения

$$\frac{\partial \rho_i^C(t, r)}{\partial t} = -\nu_i \rho_i^C(t, r) + \alpha_i F^C(t, r) + \alpha_i K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r) - K_1 \rho_i^C(t, r) \rho^D(t, r), \quad (14)$$

$$\frac{\partial \rho^C(t, r)}{\partial t} = a^2 \sum_{j=1}^N \nu_j \Delta \rho_j^C(t, r) + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r) - K_1 \rho^C(t, r) \rho^D(t, r), \quad (15)$$

где K_1 — константа скорости обратной реакции. Эти формулы эквивалентны уравнениям, полученным в работе [19] в рамках модели СБНВ (см. Приложение).

3. МОДЕЛИ РАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ФРОНТА

Уравнения, описывающие движение реакционно-диффузионного фронта запишем таким образом, чтобы они обобщали уравнение КПП на случай неоднородной среды. Очевидно, однозначного обобщения не существует, так как возможны различные способы распределения источников членов по узлам разных типов. Чтобы исследовать влияние способа распределения на скорость фронта, рассмотрим несколько вариантов уравнений.

Вариант № 1:

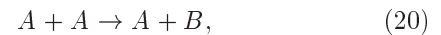
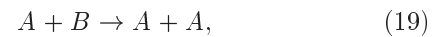
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x^2} + k\rho(1 - \rho), \quad (16)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu_i \rho_i + \alpha_i F + \alpha_i k\rho - k\rho_i \rho \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (17)$$

Эта система уравнений эквивалентна одному уравнению:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial}{\partial x^2} \times \left\{ \int_0^t \Theta(t-t') \rho(x, t') \exp \left[- \int_{t'}^t k\rho(x, t'') dt'' \right] dt' \right\} + k\rho(1 - \rho), \quad (18)$$

рассмотренному в работе [13]. Они соответствуют следующей реакционной схеме (branching-coalescence scheme):



где A — рассматриваемое вещество (верхний индекс у концентрации данного вещества не ставим), а B — вещество, концентрация которого поддерживается постоянной. Реакции (19) соответствует предпоследний член уравнения (17), а реакции (20) — последний член. В данном варианте предполагается, что вновь образующаяся частица A появляется в узле, тип которого является случайным.

Вариант № 2:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x^2} + k\rho(1 - \rho), \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu_i \rho_i + \alpha_i F - k\rho_i + 2\alpha_i k\rho - k\rho_i \rho \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (22)$$

Данный вариант отличается от предыдущего тем, что реакционный акт оказывает влияние не только на пространственное положение вновь образующейся частицы A , но и на положение «старой» частицы A , участвующей в реакционном акте. Реакция (19) здесь представлена в виде двух членов: $-k\rho_i$ и $2\alpha_i k\rho$. Первый член описывает уход частицы A из узла i -го типа, а второй — появление двух частиц A в узлах, тип которых является случайным. Эта система сводится к одному уравнению:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial}{\partial x^2} \left\{ \int_0^t \Theta(t-t') \rho(x, t') \times \right. \\ \left. \times \exp \left[- \int_{t'}^t (k\rho(x, t'') + k) dt'' \right] dt' \right\} + k\rho(1 - \rho), \quad (23)$$

которое отличается от уравнения (18) дополнительным членом в показателе экспоненты. Аналогичное уравнение было рассмотрено в работе [13] под номером (16), но там дополнительный член появился за счет введения дополнительной реакции, здесь же он является результатом переходов частиц между узлами разных типов.

Вариант № 3:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x^2} + k\rho\rho^B, \quad (24)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu_i \rho_i + \alpha_i F + k\rho\rho_i^B \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (25)$$

Эти уравнения соответствуют необратимой автокаталитической конверсии $A + B \rightarrow 2A$. Новая частица A появляется на месте частицы B . Будем рассматривать тот случай, когда суммарная концентрация частиц A и B в каждой точке в ходе процесса остается постоянной, равной ρ^C (далее будем считать, что $\rho^C = 1$). Тогда концентрации частиц B можно исключить и записать уравнения в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x^2} + k\rho(1 - \rho), \quad (26)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nu_i \rho_i + \alpha_i F + k\rho(\rho_i^C - \rho_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (27)$$

Поскольку задача заключается в вычислении асимптотической скорости фронта, которая устанавливается в пределе больших времен, можно считать, что частицы C (множество частиц C равно объединению множеств частиц A и B) распределены по узлам разных типов равновесным образом:

$$\rho_i^C = \frac{\alpha_i / \nu_i}{\sum_{j=1}^N \alpha_j / \nu_j}. \quad (28)$$

Данный вариант был рассмотрен в работе [14] в рамках модели СБНВ.

4. СКОРОСТЬ ФРОНТА

Для вычисления скорости фронта используем метод, основанный на гиперболическом скейлинге и теории Гамильтона–Якоби [11, 12]. Суть метода заключается во введении новых переменных $\bar{x} = \varepsilon x$, $\bar{t} = \varepsilon t$ и новой функции G , связанной с концентрацией соотношением

$$\rho \left(\frac{\bar{x}}{\varepsilon}, \frac{\bar{t}}{\varepsilon} \right) = \exp \left[- \frac{G(\bar{x}, \bar{t})}{\varepsilon} \right]. \quad (29)$$

После подстановки новой функции в уравнение для общей концентрации параметр ε устремляется к нулю. В результате относительно функции G получается уравнение типа Гамильтона–Якоби. После решения этого уравнения положение фронта определяется из условия $G(\bar{x}, \bar{t}) = 0$.

В данном методе реальный профиль концентрации в движущемся фронте заменяется ступенькой. Это видно из соотношения (29). Если ε стремится к нулю, то в области $G(\bar{x}, \bar{t}) > 0$ концентрация будет стремиться к нулю, а в области $G(\bar{x}, \bar{t}) < 0$ — к бесконечности.

В неоднородной среде общая концентрация равна сумме парциальных концентраций. Естественно предположить, что если общая концентрация имеет вид ступеньки, то и каждая парциальная концентрация также будет иметь вид ступеньки. В таком случае парциальные концентрации можно представить в виде

$$\rho_i = \gamma_i \rho = \gamma_i \exp \left[- \frac{G(\bar{x}, \bar{t})}{\varepsilon} \right], \quad (30)$$

где γ_i — постоянные коэффициенты, в сумме дающие единицу. Используя эти соотношения, мы можем применить данный метод определения скорости фронта не к уравнению для общей концентрации, а непосредственно к уравнениям для парциальных концентраций. Это позволит кроме скорости фронта определить также распределение частиц в фронте по узлам разных типов.

Подставляя соотношения (29) и (30) в уравнения (16), (17) и устремляя ε к нулю, получим

$$H = a^2 \sum_{i=1}^N \nu_i \gamma_i p^2 + k, \quad (31)$$

$$\gamma_i H = -\nu_i \gamma_i + \alpha_i U + \alpha_i k \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (32)$$

где

$$H = - \frac{\partial G}{\partial \bar{t}}, \quad p = \frac{\partial G}{\partial \bar{x}}, \quad U = (1 + a^2 p^2) \sum_{i=1}^N \nu_i \gamma_i.$$

Из уравнения (32) следует, что доля частиц, находящихся в узлах i -го типа, выражается следующим образом:

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i}{\nu_i + H} \frac{1}{\hat{\Psi}(H)}, \quad (33)$$

где

$$\hat{\Psi}(H) = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i + H}.$$

Подставляя соотношение (33) в (31), получим уравнение

$$H = a^2 p^2 \hat{\Theta}(H) + k, \quad (34)$$

где

$$\hat{\Theta}(H) = \frac{\hat{\psi}(H)}{\hat{\Psi}(H)}, \quad \hat{\psi}(H) = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i \nu_i}{\nu_i + H}.$$

Данное выражение с точностью до обозначений совпадает с уравнением (13) из работы [13]. Это подтверждает справедливость предположения (30) относительно парциальных концентраций.

Скорость фронта определяется соотношением [11, 12]

$$V = \frac{H^*}{p^*}, \quad (35)$$

где p^* и H^* находятся путем решения уравнений (34) и (36):

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{H}{p}. \quad (36)$$

Варианты №2 и №3 будут отличаться от варианта №1 тем, что вместо уравнения (34) мы будем иметь уравнение

$$H = a^2 p^2 \hat{\Theta}(H + k) + k \quad (37)$$

и уравнение

$$H = a^2 p^2 \left\{ \hat{\Theta}(H) - \frac{k}{H} [\hat{\Theta}(H) - \hat{\Theta}(0)] \right\} + k. \quad (38)$$

Последнее уравнение с точностью до обозначений совпадает с уравнением (17) из работы [14] (в [14] величина, соответствующая $\hat{\Theta}(0)$, равна нулю).

Обычно при описании диффузионных процессов используется гипотеза о локальном равновесии, которая означает, что частицы распределяются по узлам разных типов равновесным образом:

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i}{\nu_i} \frac{1}{\xi}, \quad (39)$$

где

$$\xi = \sum_{i=1}^N \frac{\alpha_i}{\nu_i}$$

— среднее время пребывания частицы в узле. Подставляя соотношение (39) в (31), получим формулу, соответствующую модели КПП для однородной среды:

$$H = \frac{a^2 p^2}{\xi} + k. \quad (40)$$

Скорость фронта, вычисленная с помощью этого уравнения, будет далее использоваться в качестве базы для сравнения.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном разделе приводятся результаты расчетов для некоторых конкретных функций распределения узлов по временам пребывания (время пребывания связано с частотой соотношением $\tau = 1/\nu$). Для заданной функции распределения рассчитывались три скорости фронта, соответствующие трем, рассмотренным выше механизмам реакций, при различных значениях константы скорости химической реакции k . Кроме того для сравнения, с помощью уравнения (40) вычислялась скорость фронта для однородной среды. Использовались функции распределения двух видов: непрерывная функция распределения

$$\alpha(\tau) = \frac{A}{c + \tau} \quad \text{при} \quad \tau_{min} < \tau < \tau_{max}, \quad (41)$$

$$\alpha(\tau) = 0 \quad \text{при} \quad \tau > \tau_{max}, \quad \tau < \tau_{min},$$

где c — параметр, $A = 1/\ln((c + \tau_{max})/(c + \tau_{min}))$ — нормировочный множитель, а также функция распределения, соответствующая среде с двумя типами узлов

$$\alpha(\tau) = \sum_{i=1}^2 \alpha_i \delta(\tau - \tau_i). \quad (42)$$

Расчеты показали, что для этих двух видов функций распределения, в принципе, можно получить сколь угодно большое отношение скорости фронта в неоднородной среде к скорости фронта в однородной среде. Для этого необходимо, чтобы распределение было достаточно широким ($\tau_{max} \gg \tau_{min}$) и одновременно с этим было сильно асимметричным ($\alpha(\tau_{max}) \ll \alpha(\tau_{min})$).

На рис. 1–3 представлены результаты расчетов для среды с распределением узлов по временам пребывания вида (41) со следующими значениями параметров: $\tau_{min} = 1$, $\tau_{max} = 10^4$, $c = 0.667$ ($\alpha(\tau_{min})/\alpha(\tau_{max}) = 10^4$).

На рис. 1 показано влияние величины скорости химической реакции на распределение частиц по узлам разных типов. При малых скоростях реакции

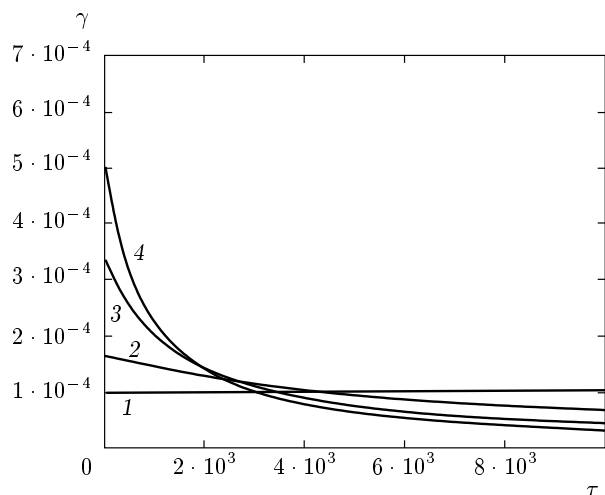


Рис. 1. Распределения частиц по узлам разных типов, вычисленные по формуле (33), при разных значениях скорости химической реакции: 1 — равновесное распределение (вычислено по формуле (39)), 2 — $k = 0.1/\xi$, 3 — $k = 0.5/\xi$, 4 — $k = 1/\xi$

распределение практически не отличается от равновесного, но с ростом скорости реакции частицы все больше смещаются в сторону узлов с малыми временами пребывания. Именно вследствие этого скорость фронта в неоднородной среде отличается от скорости в однородной среде. В однородной среде подвижность частиц не зависит от скорости химической реакции. В неоднородной же среде средняя подвижность частиц (равная $\sum_{i=1}^N \nu_i \gamma_i$) с ростом скорости химической реакции растет вследствие увеличения доли частиц, находящихся в узлах с малыми временами пребывания. При скорости химической реакции, стремящейся к нулю, она соответствует равновесному распределению частиц (39) и равна обратному среднему времени пребывания $1/\xi$, а при скорости химической реакции, стремящейся к бесконечности, соответствует хаотическому распределению $\gamma_i = \alpha_i$ и равна среднему значению частоты $\sum_{i=1}^N \nu_i \alpha_i$.

На рис. 2 представлены скорости фронта. При малых скоростях химической реакции скорость фронта в неоднородной среде практически совпадает со скоростью фронта в однородной среде с тем же средним временем пребывания частицы в узле, однако при больших скоростях химической реакции заметно превышает ее. Наибольшую величину имеет скорость, соответствующая варианту № 2, а наименьшую — скорость, соответствующая варианту № 3. Это объясняется тем, что в варианте

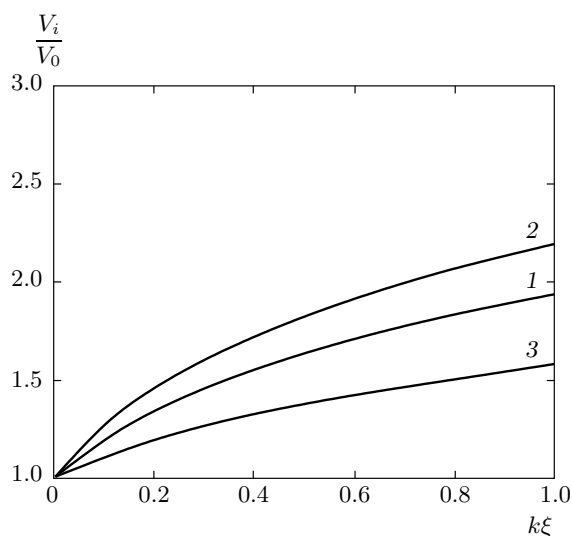


Рис. 2. Скорости фронта: 1 — V_1/V_0 , 2 — V_2/V_0 , 3 — V_3/V_0 ; V_{1-3} — скорости фронта соответственно для вариантов № 1, № 2, № 3, $V_0 = 2\sqrt{a^2 k/\xi}$ — скорость фронта для однородной среды

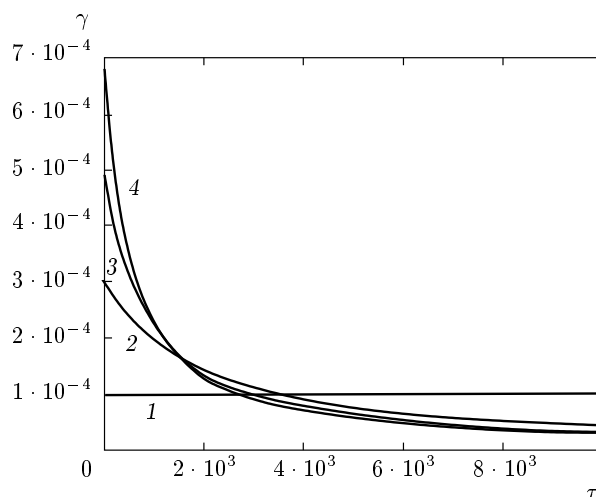


Рис. 3. Распределения частиц по узлам разных типов для разных вариантов при $k = 1/\xi$: 1 — равновесное распределение, 2 — вариант № 3 $\left(\gamma_i = \frac{\alpha_i}{\nu_i + H} \frac{1}{\hat{\Psi}(H)} \left(1 - \frac{k}{H}\right) + \frac{\alpha_i}{\nu_i} \frac{k}{\xi H}\right)$, 3 — вариант № 1 $\left(\gamma_i = \frac{\alpha_i}{\nu_i + H} \frac{1}{\hat{\Psi}(H)}\right)$, 4 — вариант № 2 $\left(\gamma_i = \frac{\alpha_i}{\nu_i + H + k} \frac{1}{\hat{\Psi}(H + k)}\right)$

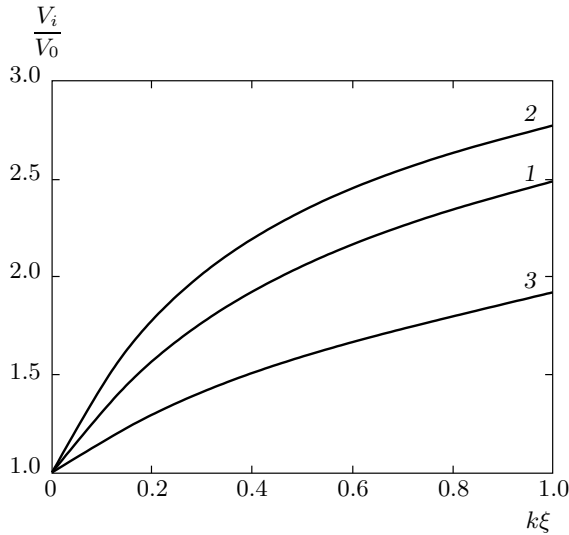


Рис. 4. Скорости фронта для среды с двумя типами узлов при $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 100$, $\alpha_1 = 0.85$, $\alpha_2 = 0.15$:
 1 — V_1/V_0 , 2 — V_2/V_0 , 3 — V_3/V_0

№ 2 химическая реакция в наибольшей степени возмущает распределение частиц по узлам разных типов, в результате чего оно, как видно на рис. 3, в наибольшей степени отличается от равновесного. В варианте № 3, наоборот, химическая реакция в наименьшей степени возмущает распределение.

На рис. 4 показаны результаты для среды с двумя типами узлов. Этот пример позволяет показать, что скорость фронта в неоднородной среде может существенно отличаться от скорости фронта в однородной среде, в том числе и в тех случаях, когда диффузионный процесс в данной неоднородной среде не проявляет аномальных свойств. При использованных в этом примере значениях параметров α_i , τ_i характерное время установления равновесного распределения частиц по узлам разных типов ($\tau = \tau_1 \tau_2 / \xi$ [16, 17]) равно 6.3. За это время среднеквадратичное смещение частиц ($\langle r^2 \rangle = 2a^2 / \xi (\tau + (b - 1)\tau [1 - \exp(-1)])$), где $b = \xi(\alpha_1 \nu_1 + \alpha_2 \nu_2)$ [16, 17] достигает величины $7.1a^2$, которая является малой в макроскопическом смысле. Отсюда можно сделать вывод о том, что процесс диффузии в данной среде не будет проявлять существенных аномальных свойств. Вместе с тем, как видно на рис. 4, скорость фронта заметно отличается от скорости в однородной среде.

6. ВЫВОДЫ

В данной работе вычислена скорость реакционно-диффузионного фронта в рамках модели, обо-

щующей уравнение КПП на случай микроскопически неоднородной среды. Показано, что фактическая скорость фронта в микроскопически неоднородной среде всегда превышает скорость, вычисленную с помощью обычного уравнения реакции-диффузии, основанного на гипотезе о локальном равновесии. Причина заключается в том, что химическая реакция нарушает локально-равновесное распределение частиц по узлам разных типов таким образом, что доля частиц, находящихся в узлах с малыми временами пребывания, увеличивается, а доля частиц, находящихся в узлах с большими временами пребывания, уменьшается. Как следствие, средняя подвижность частиц увеличивается и вместе с ней увеличивается скорость фронта. Степень нарушения локального равновесия зависит как от величины скорости химической реакции, так и от специфических особенностей элементарного реакционного акта. Таким образом, для правильного предсказания скорости реакционно-диффузионного фронта в данной микроскопически неоднородной среде недостаточно знания коэффициента диффузии и скорости химической реакции. Помимо этого необходимо располагать информацией о микроскопической структуре среды и о механизмах химических превращений.

При моделировании экологических процессов часто сталкиваются с ситуацией, когда реальная скорость реакционно-диффузионного фронта оказывается выше той, которую предсказывает уравнение КПП при использовании независимо найденных коэффициента диффузии и константы скорости реакции [20]. Результаты данной работы указывают на микроскопическую неоднородность среды как на одну из возможных причин такого несоответствия.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Интегрируя уравнения (14), сведем систему уравнений (14), (15) к двум уравнениям

$$\begin{aligned} \rho^C(t, r) = & \rho^{C0}(r) \Phi(t, r) \exp \left(- \int_0^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) + \\ & + \int_0^t \Psi(t - t') \exp \left(- \int_{t'}^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) \times \\ & \times G(t', r) dt', \quad (\text{П.1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^C(t, r)}{\partial t} = & \\ = a^2 \Delta \left[\rho^{C0}(r) \varphi(t, r) \exp \left(- \int_0^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) + \right. & \\ \left. + \int_0^t \psi(t-t') \exp \left(- \int_{t'}^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) G(t', r) dt' \right] + & \\ + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r) - K_1 \rho^C(t, r) \rho^D(t, r), & \quad (\text{П.2}) \end{aligned}$$

где $G(t, r) = F(t, r) + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r)$,

$$\Psi(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \exp(-\nu_i t), \quad (\text{П.3})$$

$$\Phi(t, r) = \sum_{i=1}^N \beta_i(r) \exp(-\nu_i t),$$

$$\psi(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i \nu_i \exp(-\nu_i t), \quad (\text{П.4})$$

$$\varphi(t, r) = \sum_{i=1}^N \beta_i(r) \nu_i \exp(-\nu_i t),$$

$\beta_i(x) = \rho_i^{C0}(r) / \rho^{C0}(r)$ — параметры, определяющие распределение частиц по узлам разных типов в начальный момент времени.

(Дальнейшие преобразования в основном совпадают с аналогичными преобразованиями в работе [19].) Умножая уравнение (П.1) на $\exp \left(\int_0^t K_1 \rho^D(y, t) dy \right)$, получим

$$\begin{aligned} \rho^C(t, r) \exp \left(\int_0^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) = \rho^{C0}(x) \Phi(t, r) + & \\ + \int_0^t \Psi(t-t') \exp \left(\int_0^{t'} K_1 \rho^D(y, r) dy \right) \times & \\ \times G(t', r) dt'. & \quad (\text{П.5}) \end{aligned}$$

Совершая над этим соотношением преобразование Лапласа по переменной t , получим

$$\begin{aligned} L \left[\rho^C(t, r) \exp \left(\int_0^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) \right] = & \\ = \rho^{C0}(r) \hat{\Phi}(s, r) + & \\ + \hat{\Psi}(s) L \left[\exp \left(\int_0^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right) G(t, r) \right]. & \quad (\text{П.6}) \end{aligned}$$

Преобразование Лапласа функции $f(t)$ здесь обозначается либо как $L[f(t)]$, либо как $\hat{f}(s)$, где s — переменная Лапласа. Умножая это соотношение на $\hat{\Psi}(s)$, деля его на $\hat{\Psi}(s)$ и совершая затем обратное преобразование Лапласа, получим

$$\begin{aligned} \int_0^t \Theta(t-t') \rho^C(t', r) \exp \left(\int_0^{t'} K_1 \rho^D(y, r) dy \right) dt' = & \\ = \rho^{C0}(r) L^{-1} [\Theta(s) \hat{\Phi}(s, r)] + & \\ + \int_0^t \psi(t-t') \exp \left(\int_0^{t'} K_1 \rho^D(y, r) dy \right) \times & \\ \times G(t', r) dt', & \quad (\text{П.7}) \end{aligned}$$

где $\Theta(t)$ — функция, которая в пространстве изображений Лапласа представляется в виде $\hat{\Theta}(s) = \hat{\Psi}(s) / \hat{\Psi}(s)$. Умножая соотношение (П.7) на $\exp \left(- \int_0^t K_1 \rho^D(y, r) dy \right)$ и подставляя его в (П.2), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^C(t, r)}{\partial t} = a^2 \Delta \left\{ \int_0^t \Theta(t-t') \rho^C(t', r) \times \right. & \\ \times \exp \left[- \int_{t'}^t K_1 \rho^D(t'', r) dt'' \right] dt' \Big\} + & \\ + K \rho^A(t, r) \rho^B(t, r) - K_1 \rho^C(t, r) \rho^D(t, r) + & \\ + a^2 \Delta \left\{ \left[\varphi(t, r) - L^{-1} [\hat{\Theta}(s) \hat{\Phi}(s, r)] \right] \times \right. & \\ \times \rho^{C0}(r) \exp \left(\int_0^t -K_1 \rho^D(y, r) dy \right) \Big\}. & \quad (\text{П.8}) \end{aligned}$$

Если в начальный момент времени частицы распределены по узлам разных типов случайным образом, т. е. если $\beta_i(r) = \alpha_i$, то последний член, зависящий от начального распределения частиц по узлам разных типов, будет тождественно равен нулю.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. C. Cross and P. C. Hohenberg, Rev. Mod. Phys. **65**, 851 (1993).
2. *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, ed. by R. J. Field and M. Burger, Wiley, New York (1985).

3. J. D. Murray, *Mathematical Biology II: Spatial Models and Biomedical Applications*, Springer, New York (2003).
4. W. van Saarloos, *Phys. Rep.* **386**, 29 (2003).
5. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов, *Бюл. МГУ, Математика и механика* **1**, Вып. 6, 1 (1937).
6. R. A. Fisher, *Ann. Eugen.* **7**, 355 (1937).
7. V. Mendez, J. Fort, H. G. Rotstein, and S. Fedotov, *Phys. Rev. E* **68**, 041105 (2003).
8. J. Xin, *SIAM Rev.* **42**, 161 (2000).
9. N. Kinezaki, K. Kawasaki, and N. Shigesada, *Popul. Ecol.* **48**, 263 (2006).
10. M. El Smaily, *Eur. J. Appl. Math.* **19**, 393 (2008).
11. S. Fedotov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 926 (2001).
12. S. Fedotov and V. Mendez, *Phys. Rev. E* **66**, 030102(R) (2002).
13. A. Yadav, S. Fedotov, V. Mendez, and W. Horsthemke, *Phys. Lett. A* **371**, 374 (2007).
14. D. Froemberg, H. Schmidt-Martens, I. M. Sokolov, and F. Sagues, *Phys. Rev. E* **78**, 011128 (2008).
15. J. Fort and V. Mendez, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 895 (2002).
16. В. П. Шкилев, *Хим. физика* **24**, № 6, 85 (2005).
17. В. П. Шкилев, *ЖЭТФ* **128**, 655 (2005).
18. M. Kawasaki, T. Odagaki, and K. W. Kehr, *Phys. Rev. B* **67**, 134203 (2003).
19. A. Yadav and W. Horsthemke, *Phys. Rev. E* **74**, 066118 (2006).
20. A. Hastings, K. Cuddington, K. F. Davies et al., *Ecology Lett.* **8**, 91 (2005).