

催化反应中的Hopf分岔现象*

刘曾荣 林 常

(安徽大学, 1983年7月13日收到)

摘 要

本文讨论催化反应的局部温度波动(Flickering)现象中的Hopf分岔点受周期小扰动的影响, 得到的结果可望为反应参数的选择提供依据。

一、引 言

催化反应中可观察到局部温度波动现象^{(1),(2)}。Ervin和Luss⁽¹⁾指出: 催化剂表面的温度波动是由于化学反应和通过催化金属丝表面反应的湍流物质的随涨落而引起。一些数值计算和实验结果证实了这点。D. S. Cohen与S. Rosenblat⁽³⁾从浓度扩散和能量守恒出发, 略去纵向热传导后, 得到方程组:

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= \gamma u - \omega v + \varepsilon \delta_1 \sin \omega_0 t + \varepsilon r u \sin \omega_0 t - 2u^3 \\ \frac{dv}{dt} &= \omega u + \gamma v + \varepsilon \delta_2 \sin \omega_0 t + \varepsilon \lambda v \sin \omega_0 t + 2u^2 v \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

其中 u 是关于浓度的无量纲化量, v 是关于温度的无量纲化量 $\gamma, \omega, \delta_1, \delta_2, r, \lambda$ 为常数, ε 为小参数。他们讨论了(1.1)的摄动解。

当 $\varepsilon=0$ 时, (1.1)成为自治系统

$$\frac{du}{dt} = \gamma u - \omega v - 2u^3, \quad \frac{dv}{dt} = \omega u + \gamma v + 2u^2 v \quad (1.2)$$

$\gamma=0$ 是(1.2)的一个分岔点。当 $\gamma<0$ 时, (1.2)有一对实部为负的复共轭本征值, 相平面上的 $(0,0)$ 是稳定的平衡解; 当 $\gamma>0$ 时, (1.2)有一对实部为正的复共轭本征值, $(0,0)$ 是不稳定的平衡解。但 ε 项的存在使分岔点的情形发生变化。

近年来, 开始有人考虑小扰动对分岔点的影响, 例如文[4],[5],[6]。本文讨论 ε 项对(1.2)的分岔点 $\gamma=0$ 的影响, 从而完善了对(1.1)的讨论。

由于催化反应的温度会影响反应的平衡常数、反应速率, 有时也会影响到催化剂性质以及各种副反应的出现, 故而本文的结果可望为选择合理的反应参数提供依据。

* 许政范推荐。

二、非共振区情况

考虑方程组(1.1), 对应的无扰动($\varepsilon=0$)自治系统(1.2)有分岔点 $\gamma=0$. 加上 ε 项作用后, 在非共振区, 即 ω 与 ω_0 相差甚大的情况, 可作如下的摄动展开:

$$u(t) = \varepsilon u_0(t) + \varepsilon^2 u_1(t) + \dots, \quad v(t) = \varepsilon v_0(t) + \varepsilon^2 v_1(t) + \dots \quad (2.1)$$

将(2.1)代入(1.1), 比较 ε 项系数得到:

$$\frac{du_0}{dt} = \gamma u_0 - \omega v_0 + \delta_1 \sin \omega_0 t, \quad \frac{dv_0}{dt} = \omega u_0 + \gamma v_0 + \delta_2 \sin \omega_0 t \quad (2.2)$$

(2.2)的解是:

$$\left. \begin{aligned} u_0 &= A e^{\gamma t} \sin \omega t + B e^{\gamma t} \cos \omega t + C \sin \omega_0 t + D \cos \omega_0 t \\ v_0 &= B e^{\gamma t} \sin \omega t - A e^{\gamma t} \cos \omega t + \left(\frac{C\gamma}{\omega} + \frac{D\omega_0}{\omega} \right) \sin \omega_0 t + \left(\frac{D\gamma}{\omega} - \frac{C\omega_0}{\omega} \right) \cos \omega_0 t + \delta_1 \sin \omega_0 t \end{aligned} \right\} \quad (2.3)$$

其中

$$C = \frac{-(\gamma \delta_1 + \omega \delta_2)(\gamma^2 + \omega^2 - \omega_0^2) + 2\gamma \delta_1 \omega_0^2}{(\gamma^2 + \omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\gamma^2 \omega_0^2},$$

$$D = \frac{[(\gamma^2 + \omega^2 - \omega_0^2)\delta_1 \omega_0 + 2\gamma \omega_0(\gamma \delta_1 + \omega \delta_2)]}{(\gamma^2 + \omega^2 - \omega_0^2)^2 - 4\gamma^2 \omega_0^2}$$

常数 A, B 则由初始条件决定.

从(2.3)得出如下结论:

- 1° 在非共振区, 扰动项的频率及振幅对分岔点 $\gamma=0$ 均无影响;
- 2° 扰动项的作用使得在 $\gamma < 0$ 时的稳定平衡解成为一个迭加在零解之上的振荡解.

三、共振区的情况

在 ω 接近于 ω_0 时, 设

$$\omega_0 = \omega + \varepsilon^{3/2} \alpha \quad (3.1)$$

考察在 $\gamma=0$ 附近, 扰动项的影响, 令 $\gamma = \varepsilon^{2/3} \sigma$, 其中 $\sigma = O(1)$.

引入时间尺度 $t^* = (\omega + \alpha \varepsilon^{2/3})t$, $\tau = \varepsilon^{2/3}t$, 并作摄动展开:

$$\left. \begin{aligned} u(t) &= \varepsilon^{1/3} u_0(t^*, \tau) + \varepsilon^{2/3} u_1(t^*, \tau) + \varepsilon u_2(t^*, \tau) + \dots \\ v(t) &= \varepsilon^{1/3} v_0(t^*, \tau) + \varepsilon^{2/3} v_1(t^*, \tau) + \varepsilon v_2(t^*, \tau) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

以(3.2)代入(1.1), 用多重尺度法, 得到

$$u_0(t^*, \tau) = R(\tau) \cos(t^* + \varphi(\tau)), \quad v_0(t^*, \tau) = R(\tau) \sin(t^* + \varphi(\tau)) \quad (3.3)$$

其中 $R(\tau)$ 和 $\varphi(\tau)$ 满足方程组

$$\frac{dR}{d\tau} = \sigma R - R^3 - \beta \sin \theta, \quad R \frac{d\theta}{d\tau} = -\alpha R - \beta \cos \theta \quad (3.4)$$

其中记 $\beta = \frac{1}{2} \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2}$, $\theta = \varphi - \arctg \frac{\delta_2}{\delta_1}$

不失一般性可以取 $\alpha=1$ (因为限于考虑 β 对分岔点的影响), 且限制 $\beta > 0$, $R > 0$. 此时(3.4)成为自治系统:

$$\frac{dR}{d\tau} = \sigma R - R^3 - \beta \sin \theta, \quad R \frac{d\theta}{d\tau} = -R - \beta \cos \theta \quad (3.5)$$

1. 系统(3.5)的本征值分布

设 (R_0, θ_0) 为(3.5)的平衡点. 令 $R = R_0 + \gamma(\tau)$, $\theta = \theta_0 + \psi(\tau)$, 那么在平衡点附近 $\gamma(\tau)$, $\psi(\tau)$ 满足线性化方程组:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = (\sigma - 3R_0^2)\gamma + R_0\psi, \quad \frac{d\psi}{d\tau} = -\frac{1}{R_0}\gamma + (\sigma - R_0^2)\psi \quad (3.6)$$

(3.6)的本征值是:

$$\lambda = (\sigma - 2R_0^2) \pm \sqrt{R_0^2 - 1}$$

于是得到 σ - R 平面上本征值分布的五个区域 (见图1):

- I. $\lambda_1 = \bar{\lambda}_2$, $\operatorname{Re}\lambda_1 = \operatorname{Re}\lambda_2 < 0$;
- II. $\lambda_1 = \bar{\lambda}_2$, $\operatorname{Re}\lambda_1 = \operatorname{Re}\lambda_2 > 0$;
- III. $\lambda_1 < \lambda_2 < 0$;
- IV. $\lambda_1 < 0 < \lambda_2$;
- V. $0 < \lambda_1 < \lambda_2$.

2. 系统(3.5)的定常解曲线

令(3.5)的右端等于零, 消去 θ 得到 σ - R 平面上以 β 为参数的曲线族:

$$F: R^2(\sigma - R^2)^2 + R^2 - \beta^2 = 0 \quad (3.7)$$

将 σ 看成 R 的函数, 此族曲线分为两枝:

$$F_1: \sigma = R^2 - \sqrt{\frac{\beta^2}{R^2} - 1}$$

$$F_2: \sigma = R^2 + \sqrt{\frac{\beta^2}{R^2} - 1}$$

同样, 本征值分布区域的分界曲线 A 也分为三段

$$A_1: \sigma = 2R^2 \quad (R \leq 1)$$

$$A_2: \sigma = 2R^2 - \sqrt{R^4 - 1} \quad (R \geq 1)$$

$$A_3: \sigma = 2R^2 + \sqrt{R^4 - 1} \quad (R \geq 1)$$

下面讨论曲线 F 与 A 的相对位置.

1° F_1 . 因为在 F_1 上 $\sigma \leq R^2$, 而在 A 上 $\sigma > R^2$, 故 F_1 与 A 没有交点, 它总在区域 I U III 中. 又在 F_1 上

$$\frac{d\sigma}{dR} = 2R + \frac{\beta^2}{R^2 \sqrt{\frac{\beta^2}{R^2} - 1}} > 0$$

故 σ 随 R 单调递增. $R \in [R_0^*, \beta]$, $\sigma \in [0, \beta^2]$, 其中 R_0^* 是方程

$$R^2 = \sqrt{\frac{\beta^2}{R^2} - 1}, \quad \text{即} \quad R^6 + R^2 = \beta^2$$

的唯一正根, 它随 β 单调递增. 于是有:

- a) $\beta < 1$ 时, F_1 完全在区域 I 中;
 b) $1 < \beta < \sqrt{2}$ 时, F_1 从 I 出发到达 III;
 c) $\beta > \sqrt{2}$ 时, F_1 完全在 III 中.

2° F_2 . $R \in (0, \beta)$, 因为 $R = \beta$ 时, $\sigma = \beta^2$, 而 $R \rightarrow 0^+$ 时, $\sigma \rightarrow +\infty$, 所以 F_2 一端在 I U III 中, 另一端在 II 中, 必与 A 相交.

- a) F_2 与 A_1 的相交情况. 交点应当满足

$$2R^2 = R^2 + \sqrt{\frac{\beta^2}{R^2} - 1}$$

即 $R^0 + R^2 = \beta^2$, 可见交点的 R 坐标正是 1° 中的 R_0^* . 由于 A_1 的变化范围 $0 < R \leq 1$, 所以当 $\beta \leq \sqrt{2}$ 时, F_2 与 A_1 有唯一相交点 $(2R_0^{*2}, R_0^*)$; 当 $\beta > \sqrt{2}$ 时, F_2 与 A_1 不相交.

- b) F_2 与 A_2, A_3 的相交情况. 在 F_2 上, 有

$$\frac{d\sigma}{dR} = 2R - \frac{\beta^2}{R^2 \sqrt{\beta^2 - R^2}} = \frac{-3R^4 + 4\sigma R^2 - (\sigma^2 + 1)}{R(\sigma - R^2)}$$

可见:

$$\frac{d\sigma}{dR} \begin{cases} > 0 & 2R^2 - \sqrt{R^4 - 1} < \sigma < 2R^2 + \sqrt{R^4 - 1} \\ = 0 & \Leftrightarrow \sigma = 2R^2 \pm \sqrt{R^4 - 1} \\ < 0 & \sigma > 2R^2 + \sqrt{R^4 - 1} \text{ 或 } \sigma < 2R^2 - \sqrt{R^4 - 1} \end{cases}$$

即 F_2 在 IV 内部递增, 在 IV 外部递减, 它与 A_2, A_3 的交点处有垂直切线. 在交点处

$$4R^3 - 4\beta^2 R^0 + \beta^4 = 0$$

记 $R^2 = k$,

$$f(k) = 4k^2 - 4\beta^2 k + \beta^4, \quad k \in (0, \beta^2)$$

有

$$f'(k) = 4k^2(4k - 3\beta^2)$$

可见

$$\min_{k \in (0, \beta^2)} f(k) = f\left(\frac{3}{4}\beta^2\right) = \beta^4\left(1 - \frac{27}{64}\beta^4\right)$$

所以当 $\beta < \sqrt[4]{64/27}$ 时, $f(k) > 0$, F_2 与 A_2, A_3 没有交点, 它完全在 I U III U II 区中, 并且是递减的; 当 $\beta = \sqrt[4]{64/27}$ 时, 仅在 $R = \sqrt{3}\beta/2$ 处, $f(k) = d\sigma/dR = 0$, 故 F_2 与 A_2 相切 (因为此处的 $\sigma = R^2 + 1/\sqrt{3} < 2R^2$), F_2 仍在 I U III U II 区中, 且是递减的; 当 $\beta > \sqrt[4]{64/27}$ 时, $\min f(k) < 0$, 而 $f(0) = f(\beta^2) = \beta^4 > 0$, 故有且仅有 $R_1 \in (1, \sqrt{3}\beta/2), R_2 \in (\sqrt{3}\beta/2, \beta)$, 适合 $d\sigma/d\beta = 0$. 即 F_2 与 A_2, A_3 有两个交点, 其中 (σ_2, R_2) 在 A_2 上, 而 (σ_1, R_1) 当 $\sqrt[4]{64/27} < \beta < \sqrt{2}$ 时, 也在 A_2 上, 当 $\beta > \sqrt{2}$ 时, 在 A_3 上 (这是因为 F_2 与直线 $R=1$ 的交点的 σ 坐标是 $1 + \sqrt{\beta^2 - 1}$).

综上所述, 得到 F 曲线的趋势为:

- 1) $0 < \beta < 1$ 时,

$$(0, R_0^*) \underbrace{\nearrow (\beta^2, \beta) \searrow (2R_0^{*2}, R_0^*)}_{\text{I 区}} \underbrace{\searrow (+\infty, 0)}_{\text{II 区}}$$

- 2) $1 < \beta < \sqrt[4]{64/27}$ 时,

$$(0, R_0^*) \underbrace{\nearrow (1 - \sqrt{\beta^2 - 1}, 1) \searrow (\beta^2, \beta)}_{\text{I 区}} \underbrace{\searrow (1 + \sqrt{\beta^2 - 1}, 1) \searrow (2R_0^{*2}, R_0^*)}_{\text{II 区}} \underbrace{\searrow (+\infty, 0)}_{\text{I 区}}$$

- 3) $\sqrt[4]{64/27} < \beta < \sqrt{2}$ 时,

$$(0, R_0^*) \frown (1 - \sqrt{\beta^2 - 1}, 1) \frown (\beta^2, \beta) \frown (\sigma_2, R_2) \frown (\sigma_1, R_1) \frown (1 + \sqrt{\beta^2 - 1}, 1) \frown (2R_0^{*2}, R_0^*) \frown (+\infty, 0)$$

I 区 III 区 IV 区 III 区 I 区

II 区

4) $\beta > \sqrt{2}$ 时,

$$(0, R_0^*) \frown (\beta^2, \beta) \frown (\sigma_2, R_2) \frown (\sigma_1, R_1) \frown (1 + \sqrt{\beta^2 - 1}, 1) \frown (+\infty, 0)$$

III 区 IV 区 V 区 I 区

在 σ - R 平面上, 本征值分布区域, R 以 β 为参数的定常解曲线族见图1.

3. 结果讨论

由图1可看出:

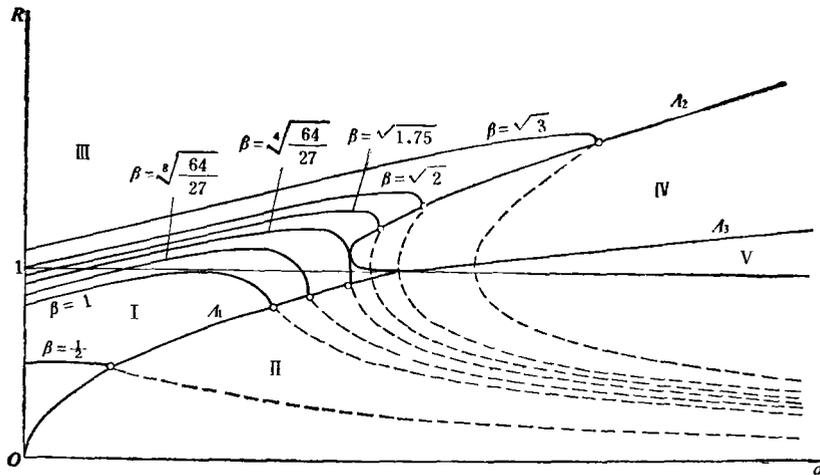


图1 本征值分布区域及F曲线

1) 各区域中奇点的类型

I 区	II 区	III 区	IV 区	V 区
稳定焦点	不稳定焦点	稳定结点	不稳定鞍点	不稳定结点

2) 对于给定 β 的一条 F 曲线, 它与直线 $\sigma = \text{const}$ 的交点就是方程组(3.5)的奇点.

3) 当 $\sigma > \sigma_2$ 时, (3.5) 只有一个不稳定焦点, 由 Bendixson 定理, 知它存在稳定极限圈. (对 $\beta = \sqrt{3}$, $\sigma = 4$ 的计算机计算结果见图2). 故(3.5)的解趋于一个周期解.

4) $\sigma < \sigma_2$ 时, 总有一个稳定结点, 对多个参数值的计算结果表明此时不存在极限圈, 故(3.5)的解趋于一个定常解. 值得注意的是当 $\sqrt{64/27} < \beta < \sqrt{2}$ 时有两个平衡点.

注意到(3.5)的解是迭加在(1.1)的零解上的量级为 $O(\epsilon^{1/3})$ 的扰动解 (3.3) 的振幅及位相, 故(3.3)的解或为周期解、或为概周期解.

这样, 对方程(1.1), 我们有:

1° 由于 ϵ 项的存在, Hopf 分岔点 $\gamma = 0$ 发生 $O(\epsilon^{2/3})$ 的右移. 如记 $\sigma_0 = \max\{2R_0^{*2}, \sigma_2\}$, 由于 σ_0 两侧(3.5)的解结构发生变化 (从定常解变为周期解), 故可以认为相应的 $\gamma_0 = \sigma_0 \epsilon^{2/3}$ 是个分岔点. β 越大, 分岔点右移越多.

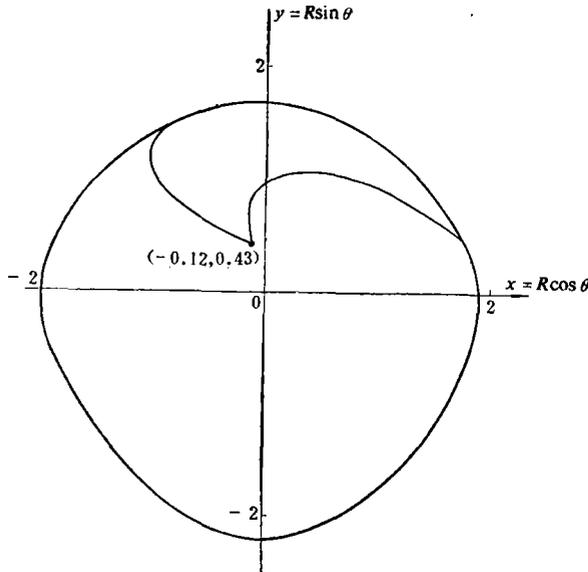


图2 系统(3.5)的极限环 ($\beta = \sqrt{3}, \sigma = 4$)

2° $\gamma < \gamma_0$ 时, (1.1)的解是量级为 $O(\varepsilon^{1/3})$ 的周期解. 当 $\sqrt{64/27} < \beta < \sqrt{2}$ 时可能有两个平衡的周期解.

3° $\gamma > \gamma_0$ 时, (1.1)的解是量级为 $O(\varepsilon^{1/3})$ 的概周期解.

可见在周期小扰动作用下, 在 $\gamma = O(\varepsilon^{2/3})$ 的范围内, (1.1)的解将稳定在 $(0, 0)$ 附近.

4° 对取定 β , $\max R = \beta$, 这是催化反应中应该加以考虑的参数.

本文中有关计算机计算的工作是由魏锡荣老师完成的, 写作中得到许政范教授的鼓励, 谨向两位老师表示深切的谢意.

参 考 文 献

- [1] Ervin, M. A. and D. Luss, Temperature fluctuations (flickering) of catalytic wires and gauzes-I, Theoretical investigation, *Chem. Eng. Soc.*, 27 (1972), 339—346.
- [2] Aris, R., *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Vol I, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- [3] Cohen, D. S. and S. Rosenblat, Flickering and thermal flicker waves on catalytic wires and gauzes in chemical reactions, *SIAM, J. Appl. Math.*, 39(1980), 463—474.
- [4] Rosenblat, S. and D. S. Cohen, Periodically perturbed bifurcation I. Simple bifurcation, *Studies in Appl. Math.*, 63, (1980), 1—23.
- [5] Rosenblat, S. and D. S. Cohen, Periodically perturbed bifurcation II. Hopf bifurcation, *Studies in Appl. Math.*, 64, (1981) 143—175.
- [6] Kath, W. L., Resonance in periodically perturbed Hopf bifurcation, *Studies in Appl. Math.*, 65 (1981), 95—112.

Hopf Bifurcation Phenomenon in Catalytic Reaction

Liu Zheng-rong Lin Chang

(Anhui University, Anhui)

Abstract

In this paper, we intend to discuss Hopf bifurcation phenomenon under the effect of the periodic small perturbation on local temperature fluctuations (flickering) phenomenon of catalytic reaction. With the obtained results, we expect to provide basis for selecting reaction parameters.