

Belousov-Zhabotinsky 反应体系中的 波与稳定性

郑 久 仁

(中国科学技术大学)

霍 裕 平

(中国科学院等离子体物理研究所)

1982 年 4 月 21 日收到

提 要

我们在 Oregonator 模型的基础上,取速率常数 k 、理想配比系数 f 及波数 k 为参变量,首先讨论了 B-Z 反应体系的稳定性,并得到了下列各量的表达式:空间周期结构的临界速率常数 k_c^* 、短波临界波数 k_s^* 与长波临界波数 k_L^* ,时空周期结构的临界速率常数 $\bar{k}_c^*$ 及临界波数 $\bar{k}_c$ 等。而后,我们给出了 B-Z 反应体系的临界频率 λ_c ,讨论了体系在临界状态附近的行为,并得到了触发波速度 u_T 及相位波速度 u_P 的表达式。本文的结论是,在一定条件下,不搅拌的 B-Z 反应体系能在临界状态附近呈现稳定的波群或者波包,触发波是均匀体系中的波包,相位波是有微小梯度的非均匀体系中的波包。 $u_T = 2\eta D \bar{k}_c$, D 为 HBrO_2 的扩散系数, η 为 $[\text{H}^+]$ 的缓变函数(在实验观测范围内, $\eta \approx 0.1$); $u_P = v$, v 为相速度。

一、引 言

在金属离子催化下,溴酸根离子氧化和溴化有机酸的化学反应,通常叫做 Belousov-Zhabotinsky 反应。Belousov 和 Zhabotinsky^[1,2] 先后发现和证实,在适当搅拌的情况下,以铈离子 Ce^{3+} - Ce^{4+} 或其它某些金属离子为催化剂和指示剂的这种反应,能呈现随时间变化而改变类似于无阻尼周期振荡的现象。1969 年,Busse^[3] 在不搅拌的情况下有微小浓度梯度的 B-Z 反应体系中观测到层状周期结构。接着, Kopell 和 Howard^[4] 等证明,这是一种起因于振荡周期 $T(r)$ 在空间上连续变化的波,后来把这类波叫做相位波 (phase wave)。波速度很小,其数值可表示为 $u = 1/mT'(r)$ 。1970 年, Zaikin 和 Zhabotinsky^[5] 在不搅拌的情况下以 Ferriin-Ferriin (Fe^{2+} - Fe^{3+}) 为催化剂和指示剂的 B-Z 反应体系中,观测到了另一种波,叫做触发波 (trigger wave)。这是在均匀的、厚约 2mm 的橙红色溶液中,呈现出的一种连续向外扩大的蓝色的圆形环带,环带很窄,传播速度恒定。速度数值约为 0.1—0.2 mm/s,这与具体条件有关。Winfree^[6,7] 研究了特别适合于出现这种行波的条件以及多种波形。Field 和 Noyes^[8,22] 则发现,触发波的速度与 $[\text{H}^+]^{1/2}[\text{BrO}_3^-]^{1/2}$ 有如下线性关系:

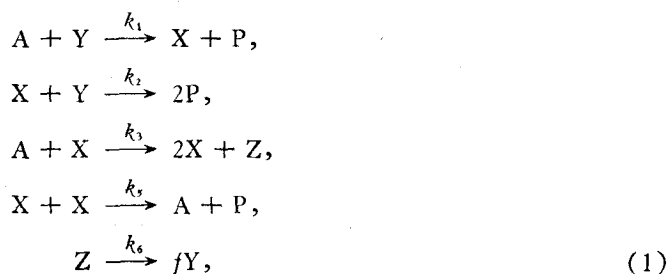
$$u(\text{mm/min}) = -0.832 + 27.87[\text{H}^+]^{1/2}[\text{BrO}_3^-]^{1/2}.$$

自从七十年代初以来, Field, Körös 和 Noyes 等人^[9-11]相继讨论了 B-Z 反应的化学机制 (FKN 机制). 1974 年, Field 和 Noyes^[12] 用一个简化模型 (Oregonator 模型) 阐明了 B-Z 反应的时间振荡行为. 关于触发波及相位波, 都有许多的讨论^[13-22].

B-Z 反应体系既呈现出时间振荡、又呈现出空间振荡(波动), 是能够反映复杂生物体系及其它多种体系振荡行为的一个简单实例, 有着重要的意义. 为了能深入理解 B-Z 反应体系的振荡行为, 首先有必要系统地讨论这一体系的稳定性, 这是本文的主要任务. Field 和 Troy^[21] 曾通过引进波速 u 作为第三个参变量, 初步讨论了 B-Z 反应体系空间振荡(波动)的稳定性. 本文引进波数 k 作为第三个参变量, 首先讨论了 B-Z 反应体系中呈现空间周期结构及时空周期结构的临界条件, 给出空间周期结构及时空周期结构的临界速率常数和临界波数. 而后, 本文又给出 B-Z 反应体系的临界频率、触发波速度及相位波速度, 讨论了这两种波的性质.

二

Oregonator 模型的化学反应式为



式中 $A = \text{BrO}_3^-$, $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = 2\text{Fe}^{3+}$ (或 2Ce^{4+} 等), P 为惰性产物. 速率常数 $k_1 = k_{R1}[\text{H}^+]^2$, $k_2 = k_{R2}[\text{H}^+]$, $k_3 = k_{R7}[\text{H}^+]$, $k_5 = k_{R10}$, $k_{R1} = 2.10 \text{ M}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{R2} = 2.00 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{R7} = 1.00 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{R10} = 4.00 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; k_6 与 f 可变^[11].

反应扩散方程为

$$\begin{aligned} \partial X / \partial t &= k_3 A X + k_1 A Y - 2k_5 X^2 - k_2 X Y + D_1 \nabla^2 X, \\ \partial Y / \partial t &= -k_1 A Y + f k_6 Z - k_2 X Y + D_2 \nabla^2 Y, \\ \partial Z / \partial t &= k_3 A X - k_6 Z + D_3 \nabla^2 Z, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 A 及 X , Y 与 Z 为相应组元的浓度, D_1 , D_2 及 D_3 则分别为相应组元的扩散系数. 本文取 $A = 0.229 \text{ M}^{[8]}$, 取 D_1 为 $1.80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{[8]}$, $D_2 \leq 10^{-4} D_1$, $D_3 = 0.05 D_1$. 此方程组的均匀定态解为

$$\begin{aligned} X_0([\text{H}^+], A, f) &= k_1 A h / k_2 = k_{R1}[\text{H}^+] A h(f) / k_{R2}, \\ Y_0(A, f) &= k_3 A (1 + f - qh) / 2k_2 = k_{R7} A (1 + f - qh(f)) / 2k_{R2}, \\ Z_0([\text{H}^+], A, f, k_6) &= wh / k_3 k_6 = k_{R1} k_{R7} A^2 [\text{H}^+] h(f) / k_{R2} k_6, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 $q = 2k_1 k_5 / k_2 k_3 = 8.40 \times 10^{-6}$, $p = [(1 - f - q)^2 + 4(1 + f)q]^{1/2}$, $h = (1 - f - q + p) / 2q$, $w = k_1 k_3 A^2$.

在均匀定态解 X_0 , Y_0 及 Z_0 附近, 把反应扩散方程线性化. 令 $X = X_0 + x$, $Y = Y_0 +$

$y, Z = Z_0 + z$, 可得如下线性反应扩散方程:

$$\begin{aligned}\partial x / \partial t &= (k_3 A - 4k_5 a_1 - k_2 a_2)x + (k_1 A - k_2 a_1)y + D_1 \nabla^2 x, \\ \partial y / \partial t &= -k_2 a_2 x - (k_1 A + k_2 a_1)y + f k_6 z + D_2 \nabla^2 y, \\ \partial z / \partial t &= k_3 A x - k_6 z + D_3 \nabla^2 z,\end{aligned}\quad (4)$$

式中 $a_1 \equiv X_0, a_2 \equiv Y_0, a_3 \equiv Z_0$.

我们讨论一维平面波解. 在 $kr \gg 1$ 时, 所有的讨论自动适合于二维圆环波形或三维球面波形大距离渐近解的情形. 令 x, y 及 $z \sim \exp(-\lambda t + ikr)$, 这里 λ 为圆频率, k 为波数, 可得如下特征值方程:

$$\begin{vmatrix} \lambda + f_{11} & f_{21} & 0 \\ f_{21} & \lambda + f_{22} & f_{32} \\ f_{13} & 0 & \lambda + f_{33} \end{vmatrix} = 0, \quad (5)$$

式中

$$\begin{aligned}f_{11} &= k_3 A - 4k_5 a_1 - k_2 a_2 - D_1 k^2, \\ f_{12} &= -k_2 a_2, \quad f_{13} = k_3 A, \\ f_{21} &= k_1 A - k_2 a_1, \quad f_{22} = -k_1 A - k_2 a_1 - D_1 k^2, \\ f_{32} &= f k_6, \quad f_{33} = -k_6 - D_3 k^2.\end{aligned}$$

取

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= f_{11} + f_{22} + f_{33}, \\ \alpha_2 &= (f_{11} + f_{22})f_{33} + f_{11}f_{22} - f_{12}f_{21}, \\ \alpha_3 &= (f_{11}f_{22} - f_{12}f_{21})f_{33} + f_{13}f_{21}f_{32},\end{aligned}$$

则特征值方程的根(或根的实部)均为正的充要条件如下:

$$\alpha_1 < 0, \quad \alpha_3 < 0 \quad \text{及} \quad \alpha_1 \alpha_2 - \alpha_3 < 0 \quad (6)$$

因为

$$\begin{aligned}4k_5 a_1 + k_2 a_2 - k_3 A &= [(f-1)k_3 A + 6k_5 a_1]/2 > 0 \quad \text{对} \quad f \geq 1 \\ &= [(f-1+3q)k_3 A + 3k_1 k_5 A(h-1)]/2 > 0 \\ &\quad \text{对} \quad 1 > f > 1-3q \\ &= (1-f-3q+3p)k_3 A/4 > 0 \quad \text{对} \quad f \leq 1-3q,\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}f_{11} &= -(4k_5 a_1 + k_2 a_2 - k_3 A + D_1 k^2) < 0, \\ \alpha_1 &< 0.\end{aligned}\quad (7)$$

α_2 的符号, 由 $[H^+]$, A , f 及 k 的数值决定; 在 $k=0$ 时, $\alpha_3 < 0$; 在 $k \neq 0$ 时, α_3 的符号也决定于 $[H^+]$, A , f 及 k 的数值.

下面, 取理想配比系数 f 、波数 k 及速率常数 k_6 为参变量, 并在三维参量空间 (f, k, k_6) 中描述我们所得到的结果. 体系具有空间周期结构时, 本征值 λ 至少有一个为零, 其余本征值的实部则大于零. 这样, 由 (5)–(7) 式, 体系具有空间周期结构的临界条件决定于 $\alpha_3 = 0$ 与 $\alpha_1 \alpha_2 - \alpha_3 \leq 0$, 也就是决定于 $\alpha_3 = 0$ 与 $\alpha_2 \geq 0$. 取

$$\begin{aligned}e_1 &= w[2qh^2 + (q-1)h + f], \\ e_2 &= e_1 + wf(h-1) = wpf,\end{aligned}$$

$$e_3 = k_1 A D_1 (h + 1) + k_3 A D_2 (3qh + f - 1)/2.$$

由 $\alpha_3 = 0$, 得空间周期结构的临界速率常数 k_6^c

$$k_6^c([H^+], A, f, k) = -(e_1 + e_3 k^2 + D_1 D_2 k^4) D_3 k^2 / (e_2 + e_3 k^2 + D_1 D_2 k^4). \quad (8)$$

对给定的 $[H^+]$ 及 A , $k_6 = k_6^c(f, k)$ 是空间周期结构的临界曲面(曲面 S), 见图 1. 在曲面上方稳定, 在曲面下方不稳定.

在 $k_6^c = 0$ 时, 或者 $k = 0$, 或者 $D_1 D_2 k^4 + e_3 k^2 + e_1 = 0$. 不难证明, $e_2 + e_3 k^2 + D_1 D_2 k^4 > 0$. 因而由 $k_6^c \geq 0$ 可以断言, 在临界范围内, 波数 k 的取值有一个上限, 即 k 的短波临界值 k_s^c :

$$k_s^c([H^+], A, f) = (-e_3 + \sqrt{e_3^2 - 4e_1 D_1 D_2}) / 2D_1 D_2. \quad (9)$$

对给定的 $[H^+]$ 及 A , 曲线 $k = k_s^c(f)$ 为曲面 S 与平面 $k_6 = 0$ 的交线, 见图 1 (曲线 AFE) 与图 2 (曲线 1).

由 $\alpha_3 = 0$ 与 $\alpha_2 \geq 0$ 得

$$D_1^2 D_2^2 k^8 + 2e_3 D_1 D_2 k^6 + \beta_1 k^4 + \beta_2 k^2 + e_1 e_2 \geq 0, \quad (10)$$

式中,

$$\beta_1 = e_3^2 - e_1(-D_1 D_2 + D_2 D_3 + D_3 D_1) + e_2(D_1 D_2 + D_2 D_3 + D_3 D_1),$$

$$\beta_2 = e_3(e_1 + e_2) + e_4 D_3(e_2 - e_1),$$

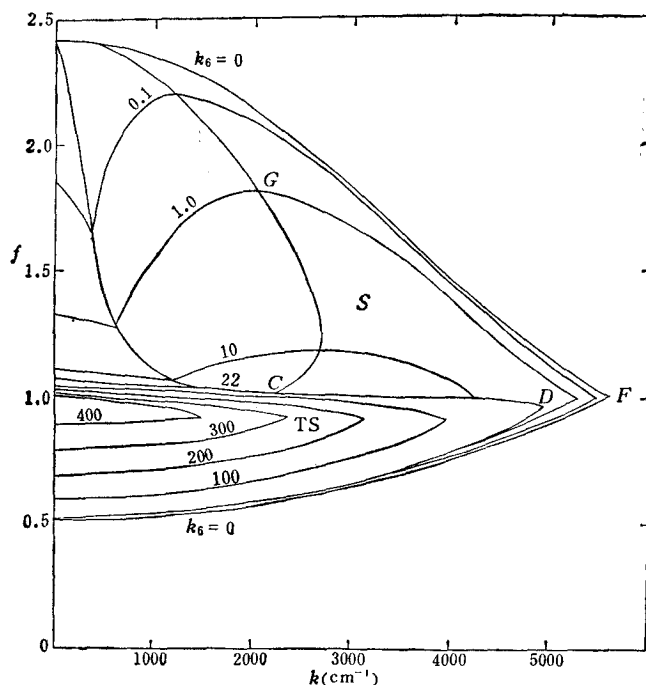


图 1 B-Z 反应体系的临界曲面(等值线图)

曲面 S 为空间周期结构的临界曲面; 曲面 TS 为时空周期结构的临界曲面. 在曲面上方稳定, 在曲面下方不稳定. 曲线 $ACDE$ 为两个曲面的交线(曲线 STS), 点 $C(1.010, 2194, 21.97)$ 为该曲线上的最高点; 曲线 AGC 为 S 曲面的脊; 曲线 AFE 为曲面 S 与平面 $k_6 = 0$ 的交线.

($A = 0.229$ M, $[H^+] = 0.25$ N, $D_1 = 1.80 \times 10^{-3}$ cm²/s, $D_2 \leq 10^{-4} D_1$, $D_3 = 0.05 D_1$. 以下各图同此)

$$e_4 = k_1 A + k_2 a_1 + 4k_5 a_1 + k_2 a_2 - k_3 A.$$

又由 $e_1 = 0$ (这与 $\tilde{k}_6^c = 0$ 对应), 即由

$$2qh^2 + (q-1)h + f = 0 \quad (11)$$

可得 f 的两个临界值: $f_1^c = 0.50002513$, $f_2^c = 1 + \sqrt{2}^{[12]}$. 在这两个 f 值所限定的临界范围内, $e_1 < 0$. 这样, 注意到 $e_2 > 0$, 按 (10) 式可以断言, 除非 $e_1 = 0$, k 不能取零值. k 必定不小于某一确定值——长波临界波数 k_L^c . 这是在临界范围内, 波数 k 取值的下限. (10) 式取等号 (这时 $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$) 是决定长波临界波数 k_L^c 的方程. 在 $e_3 \gg 2D_1 D_2 k^2$ 时, 有

$$k_L^c([H^+], A, f) = (-\beta_2 + \sqrt{\beta_2^2 - 4\beta_1 e_1 e_2}) / 2\beta_1. \quad (12)$$

用 $k_{6L}^c(f)$ 表示 k_6^c 在长波临界波数 k_L^c 处的数值. 对于给定的 $[H^+]$ 及 A , 曲线 $k = k_L^c(f)$ 见图 2 的曲线 2, 曲线 $k_6 = k_{6L}^c(f)$ 见图 3 的曲线 2.

在 $[H^+]$, A 及 f 给定后, k_6^c 随 k 变化而改变, 并有极大值 $k_{6\max}^c$. k_6^c 取极大值时的波数 $k_{\max}^c$ 由下式决定:

$$D_1^2 D_2^2 k^8 + 2e_3 D_1 D_2 k^6 + \beta k^4 + 2e_2 e_3 k^2 + e_1 e_2 = 0, \quad (13)$$

式中 $\beta = e_3^2 + (3e_2 - e_1)D_1 D_2$. 在 $D_3 = D_2 = D_1$ 时, $k_{\max}^c = k_L^c$. 在 $e_3 \gg 2D_1 D_2 k^2$ 时,

$$k_{\max}^c([H^+], A, f) = (-e_2 e_3 + \sqrt{e_3^2 e_3^2 - \beta e_1 e_2}) / \beta. \quad (14)$$

对于给定的 $[H^+]$ 与 A , 方程组 $k_6 = k_6^c(f, k)$, $\partial k_6^c(f, k) / \partial k = 0$ 给定曲面 S 的脊, 见图 1 的曲线 AGC ; 曲线 $k = k_{\max}^c(f)$ 是曲面 S 的脊在平面 $k_6 = 0$ 上的射影, 见图 2 的曲线

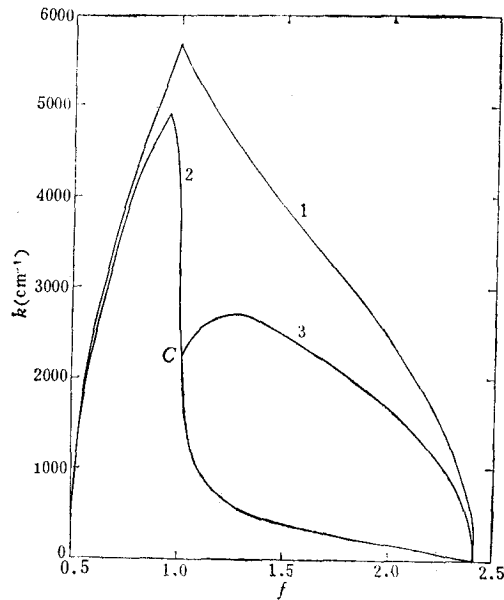


图 2 临界波数曲线

曲线 1 为短波临界波数曲线 $k = k_S^c(f)$, 是曲线 S 与平面 $k_6 = 0$ 的交线; 曲线 2 为长波临界波数曲线 $k = k_L^c(f)$, 这是曲线 STS 在平面 $k_6 = 0$ 上的投影; 曲线 3 为曲面 S 的脊, (曲线 AGC) 在平面 $k_6 = 0$ 上的投影.

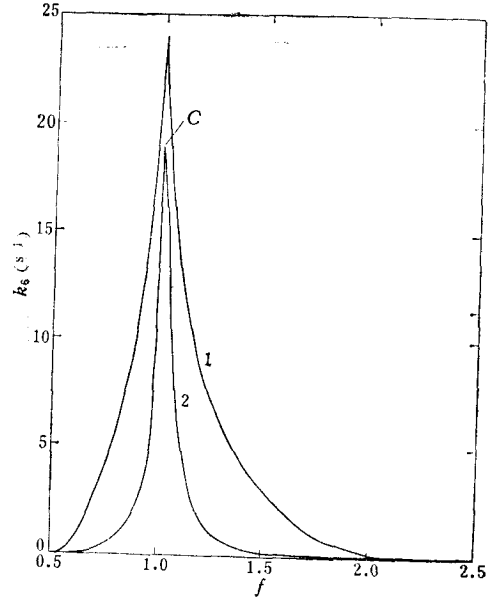


图 3 临界速率常数曲线 (1)

曲线 1 为曲线 $k_6 = k_{6\max}^c(f)$, 这是曲面 S 的脊 (曲线 AGC) 在平面 $k_6 = 0$ 上的投影; 曲线 2 为曲线 $k_6 = k_{6L}^c(f)$, 这是曲线 STS (曲线 $ACDE$) 在平面 $k_6 = 0$ 上的投影.

3; 曲线 $k_6 = k_{6\max}^c(f)$ 是曲面 S 的脊在平面 $k = 0$ 上的射影, 见图 3 的曲线 1.

三

体系具有时间及时空周期结构时, 在本征值 λ 中, 至少有一个 λ 的实部为零, 其余 λ 的实部大于零. 这样, 体系的时间及时空周期性临界条件, 决定于 $\alpha_1\alpha_2 - \alpha_3 = 0$ 与 $\alpha_3 \leq 0$, 亦即 $\alpha_1\alpha_2 - \alpha_3 = 0$ 与 $\alpha_2 \geq 0$. 取

$$\beta_3 = e_4 + (D_1 + D_2 + 2D_3)k^2 - wf(h-1)/[e_4 + (D_1 + D_2)k^2],$$

$$\beta_4 = e_1 + (e_3 + e_4D_3)k^2 + (D_1D_2 + D_2D_3 + D_3D_1 + D_3D_3)k^4,$$

由 $\alpha_1\alpha_2 - \alpha_3 = 0$, 可得时空周期结构的临界速率常数 $\tilde{k}_6^c$

$$\tilde{k}_6^c([H^+], A, f, k) = (-\beta_3 + \sqrt{\beta_3^2 - 4\beta_4})/2. \quad (15)$$

对于给定的 $[H^+]$ 及 A , $k_6 = k_6^c(f, k)$ 为时空周期结构的临界曲面 (曲面 TS), 见图 1. 在曲面上方稳定, 在曲面下方不稳定.

在 $k = 0$ 时, $\tilde{k}_6^c$ 取极大值,

$$\tilde{k}_{6\max}^c([H^+], A, f) = [-e_4^2 + wf(h-1) + \sqrt{[e_4^2 - wf(h-1)]^2 - 4e_1e_4^2}]/2e_4. \quad (16)$$

对于给定的 $[H^+]$ 及 A , 曲线 $k_6 = \tilde{k}_{6\max}^c(f)$ 为曲面 TS 与平面 $k = 0$ 的交线, 见图 1 与图 4.

对于时空周期结构, 波数 k 值的上限 (下限为 $k = 0$), 即临界波数 $\tilde{k}_c$ 决定于 $\alpha_1\alpha_2 - \alpha_3 = 0$ 与 $\alpha_3 = 0$, 即决定于 $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$, 因此 $\tilde{k}_c = k_c^c$.

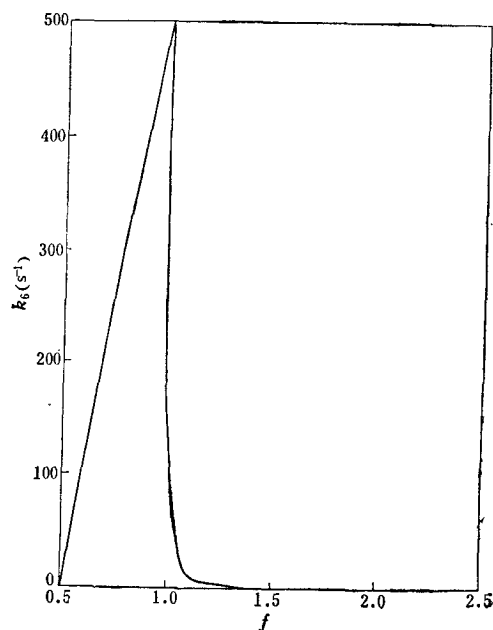


图 4 临界速率常数曲线 (2)

曲线为 $k_6 = \tilde{k}_{6\max}^c(f)$, 这是曲面 TS 与平面 $k = 0$ 的交线

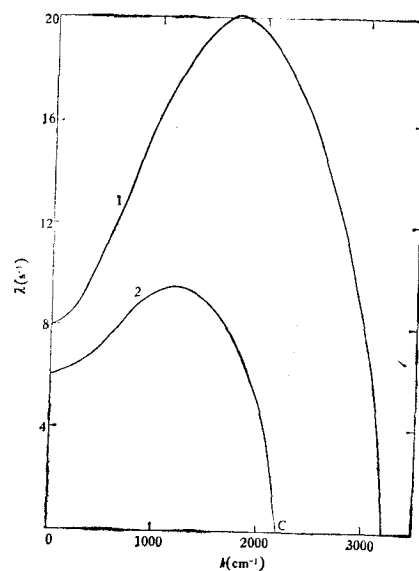


图 5 临界频率曲线

曲线 $\lambda = \lambda_c(k)$. 曲线 1, $f = 1.00$; 曲线 2, $f = 1.01$. 在点 C, 波数 $k = \tilde{k}_c$, 频率 $\lambda = 0$

两个临界曲面的交线——曲线 STS (见图 1 的曲线 $ACDE$) 由如下方程组确定:

$$k_6 = k_6^c(f, k), \quad k_6 = \tilde{k}_6^c(f, k). \quad (17)$$

显然, 此方程组与 $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ 等同. 因此, 在曲线 STS 处, 临界频率 $\lambda_c = 0$, 波数 $k = \tilde{k}_c = k_L^c$. 这样, 对于给定的 $[H^+]$ 及 A , 曲线 $k = k_L^c(f)$ 为曲线 STS 在平面 $k_6 = 0$ 上的投影, 曲线 $k_6 = k_{6L}^c(f)$ 为曲线 STS 在平面 $k = 0$ 上的投影.

在 A 与 $[H^+]$ 的任一取值下, B-Z 反应体系都有一个相应的临界曲面 (由曲面 S 与曲面 TS 构成). 在 $[H^+]$ 从 $0.01 N$ 变到 $1.00 N$ 时, 曲面形状大致不变; 给定 $[H^+]$, 改变 A , 情况类同. 点 C 为曲线 STS 上的最高点 (见图 1—图 3), 在 $[H^+]$ 取值为 $0.16 N$ 和 $0.49 N$ 时, 点 C 的坐标分别为 $(1.007, 2422, 21.68)$ 和 $(1.017, 1842, 21.23)$. 在 $[H^+] = 0.25 N$ 时, 点 C 的坐标为 $(1.01, 2194, 21.97)$. 波数 k 的单位为 cm^{-1} , 速率常数 k_6 的单位为 s^{-1} .

在讨论临界状态附近的行为之前, 先给出行波的临界频率 λ_c . 体系处在时空周期性临界状态时, 特征值方程为

$$(\lambda - \lambda_1)(\lambda - i\lambda_c)(\lambda + i\lambda_c) = 0. \quad (18)$$

与 (5) 式比较, 可得

$$\lambda_c([H^+], A, f, k) = \sqrt{e_1 + e_4 \tilde{k}_6^c + [e_3 + (D_1 + D_2) \tilde{k}_6^c + e_4 D_3] k^2 + (D_1 D_2 + D_2 D_3 + D_3 D_1) k^4}. \quad (19)$$

对于给定的 $[H^+]$, A 及 f , 曲线 $\lambda = \lambda_c(k)$ 见图 5 (对曲线 1, $f = 1.00$; 对曲线 2, $f = 1.01$). 在临界波数 $\tilde{k}_c$ 处, 频率 λ_c 降到 0. 在 $k = 0$ 时 (或者在 $4k_5 a_1 + k_2 a_2 - k_3 A \gg D_1 k^2$, $k_1 A + k_2 a_1 \gg D_2 k^2$ 及 $k_6 \gg D_3 k^2$ 时, 扩散项的作用远远小于反应项的作用, 可以忽略), 有

$$\lambda_c^0([H^+], A, f) = \sqrt{e_1 + e_4 \tilde{k}_{6\max}^c}. \quad (20)$$

在临界状态下, 行波的相速度 $v = \lambda_c/k$. 对于给定的 A 与 $[H^+]$, 在点 C 附近及远离点 C 处的 v 与 k 的关系见图 6. 点 C 为曲线 STS 上的最高点, 这里 $\tilde{k}_6^c$ 最大, $\tilde{z}_0$ 最小, 并且 $(\partial k/\partial f)_{STS}$ 很大, 因而能在一个很大的波数范围内, 同时出现处在临界状态附近的 k 波. 由图 6 可见, 在给定条件下, 在点 C 附近, v 随 k 的变化缓慢, 换句话说, 色散小, 因而在点 C 附近, 既能较容易地同时激发起大量 k 波, 而且, 由这些 k 波还能形成稳定的波群或者波包. 在远离点 C 的地方, 由于色散大, 同时激发起的各 k 波很快弥散, 不能形成稳定波群. 波包的速度为群速度 $u = \partial \lambda/\partial k$. 由图 5 可以看出, 在给定条件下, 在点 C 附近, 群速度, 也即曲线 $\lambda = \lambda_c(k)$ 的斜率变化缓慢. 因此, 可以用曲线 $\lambda = \lambda_c(k)$ 在点 C 处的斜率, 代表波包的速度.

注意到 $k_1 = k_{R1}[H^+]^2$, $k_2 = k_{R2}[H^+]$, $k_3 = k_{R7}[H^+]$, 并取 $d_2 = D_2/D_1$, $d_3 = D_3/D_1$, $r = (d_2 + d_3)(1 + d_3)/4$, 可得

$$e_1 = k_{R1} k_{R7} [2qh^2 - (1 - q)h + f] A^2 [H^+]^3 \equiv l_1 A^2 [H^+]^3,$$

$$e_2 = k_{R1} k_{R7} p h A^2 [H^+]^3 \equiv l_2 A^2 [H^+]^3,$$

$$e_3 = [d_2 k_{R7} (3qh + f - 1) + 2k_{R1} (h + 1) [H^+]] A D_1 [H^+]/2 \equiv m_1 A D_1 [H^+],$$

$$e_4 = [k_{R7} (3qh + f - 1) + 2k_{R1} (h + 1) [H^+]] A [H^+]/2 \equiv m_2 A [H^+].$$

于是有

$$\begin{aligned}\tilde{k}_c &= \sqrt{(-m_4 + \sqrt{m_4^2 - 4l_1l_2m_3[H^+]})/2m_3} \sqrt{A[H^+]/D_1} \\ &\equiv \gamma \sqrt{A[H^+]/D_1},\end{aligned}\quad (21)$$

式中

$$m_3 = 2d_2l_1 + (d_2 + d_3 + d_2d_3)(l_2 - l_1) + m_1^2/[H^+],$$

$$m_4 = (l_2 + l_1)m_1 + d_3(l_2 - l_1)m_2.$$

波包速度 u_T 为

$$\begin{aligned}u_T &\equiv -\lim_{\lambda \rightarrow 0} \partial\lambda/\partial k \\ &= 2\eta D_1 \tilde{k}_c,\end{aligned}\quad (22)$$

式中

$$\eta = \sqrt{4m + (1 + d_2)n + (d_2 + d_3 + d_2d_3)},$$

$$\begin{aligned}m &= -[m_2 + (1 + d_2)\gamma^2]\{(n_2n_4^2 - n_1n_4n_5 + n_5^2)/n_3^2 \\ &\quad + (n_1 - n_3)(1 + d_2)^2(l_2 - l_1)[H^+]/8[m_2 + (1 + d_2)\gamma^2]^3 + r\}/n_3,\end{aligned}$$

$$n = (n_1r_4 - 2n_5)/n_3 - n_4,$$

$$n_1 = m_2 + (1 + d_2 + 2d_3)\gamma^2 - (l_2 - l_1)[H^+]/[m_2 + (1 + d_2)\gamma^2],$$

$$n_2 = l_1[H^+] + (m_1 + d_3m_2)\gamma^2 + 4r\gamma^4,$$

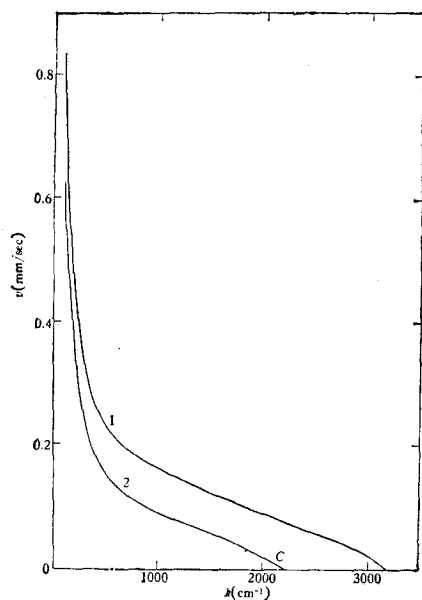


图 6 相速度曲线

曲线 1, $f = 1.00$; 曲线 2, $f = 1.01$

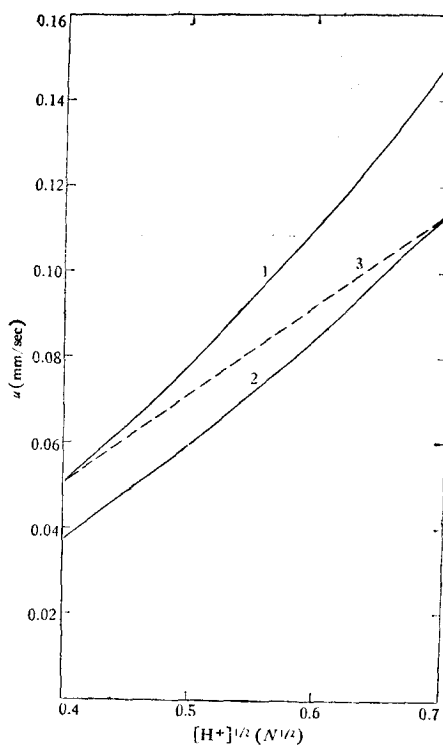


图 7 群速度曲线

曲线 1, $f = 1.007$; 曲线 2, $f = 1.017$;
曲线 3 (虚线) 一般地代表波包速度 u_T 与
 $[H^+]^{1/2}$ 之间的关系

$$\begin{aligned}
 n_3 &= \sqrt{n_1^2 - 4n_2}, \\
 n_4 &= d_3 + (1 + d_2)\{1 + (l_2 - l_1)[H^+]/[m_2 + (1 + d_2)r^2]\}/2, \\
 n_5 &= (m_1 + d_3m_2 + 8r\gamma^2)/2,
 \end{aligned}$$

(22) 式亦可写成

$$u_T = 2\zeta \sqrt{AD_1[H^+]}. \quad (23)$$

式中 $\zeta = \gamma\eta$, ζ 与 A 无关, 因此 $u_T \sim \sqrt{A}$. 在取 $D_1 = 1.80 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, $D_2 \leq 10^{-4}D_1$, $D_3 = 0.05D_1$ 时, u_T 随着 $[H^+]^{1/2}$ 从 0 逐渐增加, u_T 在开始时缓慢增加, 而后几乎是直线上升, 在极大值附近变化较缓, 再后则以很快的速度直线下降, 一直降到零. 在图 7 中, 曲线 1 与 $f = 1.007$ 对应, 曲线 2 与 $f = 1.017$ 对应, 曲线 3 (虚线) 可代表波包速度 u_T 与 $[H^+]^{1/2}$ 间的关系. 在图 7 中, 波包速度计算值与触发波速度观测值的偏差, 大约在百分之三十以内.

四

这里讨论在不搅拌的情况下, 但有微小梯度的非均匀 B-Z 反应体系中的波动, 即讨论相位波. 这里可以是溴酸根离子浓度有微小梯度, 或者是氢离子浓度或溶液温度有微小梯度, 因而速率常数有微小梯度等. 如前所述, B-Z 反应体系的临界频率 λ_c^0 或临界周期 T_c^0 是随溴酸根离子浓度及速率常数变化而改变的 (当然, 还与影响 f 的因素有关). 我们假定满足“小相位梯度”条件, 即 $|d^2\lambda_c/dr^2| \ll (d\lambda_c/dr)^2/\lambda_c$ 或 $|d^2T_c/dr^2| \ll (dT_c/dr)^2/T_c$ (这里以及下面, 均省略了 λ_c^0 的上角标“0”). 另外, 上述各量随时间的变化也是缓慢的, 可以认为 $t|\partial\lambda_c/\partial t| \ll \lambda_c$, $t|\partial(\partial\lambda_c/\partial r)/\partial t| \ll |\partial\lambda_c/\partial r|$. 这样, 就可以存在“准定态解”. 下面, 我们假定上述各量不随时间变化, 可以存在定态解. 这不会影响结果的有效性.

能呈现相位波的又一条件是, 在反应扩散方程中, 反应项的贡献远远大于扩散项的贡献, 因而这时 (2) 式化为

$$\begin{aligned}
 \partial X/\partial t &= k_3AX + k_1AY - 2k_5X^2 - k_2XY, \\
 \partial Y/\partial t &= -k_1AY + f k_6Z - k_2XY, \\
 \partial Z/\partial t &= k_3AX - k_6Z,
 \end{aligned} \quad (24)$$

式中溴酸根离子浓度 A 或速率常数 k_1 , k_2 , k_3 , k_5 及 k_6 等是位置上的缓变函数. 由 (24) 式, 可以得到局域定态解, 表达式与 (3) 式同. 在这样定态解附近, 把 (24) 式线性化后得

$$\begin{aligned}
 \partial x/\partial t &= (k_3A - 4k_5a_1 - k_2a_2)x + (k_1A - k_2a_1)y, \\
 \partial y/\partial t &= -k_2a_2x - (k_1A + k_2a_1)y + f k_6z, \\
 \partial z/\partial t &= k_3Ax - k_6z.
 \end{aligned} \quad (25)$$

令 x , y 及 $z \sim \exp(-\lambda t)$, 可以得到与 (5) 式类同的特征值方程, 从而得到局域临界频率 $\lambda_c(t)$, 其表达式与 (20) 式类同. 这样, 在 t 足够大时, 波的相速度 v 为

$$\begin{aligned}
 v(r, t) &\approx -\lambda_c(r)/t(d\lambda_c(r)/dr) \\
 &= -2(c_1 + c_4\tilde{k}_6^c)/t(de_1/dr + \tilde{k}_6^c de_4/dr + e_4 d\tilde{k}_6^c/dr), \quad (26)
 \end{aligned}$$

式中我们省略了下角标“max”. 显然, $-i d\lambda_c(r)/dr = k^*$ 是有效波数. 在实验中, 每次观测均须持续一段时间 Δt (即观测结果表明的是时间累积效应), 在这段时间内, 有各种 k^* 波, 构成一个波群. 群速度为

$$\begin{aligned} u_p &= -d\lambda_c/dk^* \\ &= (d\lambda_c/dr)/t[d^2\lambda_c/dr^2 - (d\lambda_c/dr)^2/\lambda_c] \\ &\approx v, \end{aligned} \quad (27)$$

即在频率缓变的条件下, 在有微小梯度的非均匀 B-Z 反应体系中, 若扩散作用可忽略, 则波的群速度等于相速度. 这时, $dv/dk^* = 0$, 无色散, 波群是稳定的.

本文通过引进波数 k 作为第三个参变量, 讨论了 B-Z 反应体系的稳定性, 关于波动的结论是, 在一定条件下, 不搅拌的 B-Z 反应体系能在临界状态附近呈现波包. 在均匀体系中, 触发波呈现的是波包, $u_T = 2\eta D\tilde{k}_c$, D 为亚溴酸的扩散系数, $\tilde{k}_c$ 为临界波数, η 是 $[H^+]$ 的缓变函数, 在实验观测范围内, $\eta \approx 0.1$; 相位波是在有微小梯度的非均匀体系中呈现的波包, $u_p = v$, v 为相速度.

在本文的数值计算中, 中国科学技术大学江建生同志曾给予热忱帮助, 谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] B. P. Belousov, *Ref. Radiats. Med.*, **1953**(1959), 145.
- [2] A. M. Zhabotinsky, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **157**(1964), 392.
- [3] H. G. Busse, *J. Phys. Chem.*, **73**(1969), 750.
- [4] N. Kopell and L. N. Howard, *Science*, **180**(1973), 1171.
- [5] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature (London)*, **255**(1970), 535.
- [6] A. T. Winfree, *Science*, **175**(1972), 634.
- [7] A. T. Winfree, *Science*, **181**(1973), 937.
- [8] R. J. Field and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**(1974), 2001.
- [9] R. J. Field, E. Koros and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(1972), 8649.
- [10] D. Edelson, R. J. Field and R. M. Noyes, *Int. J. Chem. Kin.*, **7**(1975), 417.
- [11] D. Edelson, R. M. Noyes and R. J. Field, *Int. J. Chem. Kin.*, **11**(1979), 155.
- [12] R. J. Field and R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1877.
- [13] N. Kopell and L. N. Howard, *Studies in Appl. Math.*, **52**(1973), 291.
- [14] M. L. Smocs and J. Dretlein, *J. Chem. Phys.*, **59**(1973), 6277.
- [15] P. Ortoleva and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **58**(1973), 5673.
- [16] D. Thoenes, *Nature Phys. Sci.*, **243**(1973), 18.
- [17] J. Tilden, *J. Chem. Phys.*, **63**(1974), 3349.
- [18] A. T. Winfree, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**(1975), 38.
- [19] J. J. Tyson, *J. Chem. Phys.*, **66**(1977), 905.
- [20] E. J. Reusser and R. J. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(1979), 1063.
- [21] R. J. Field and W. C. Troy, *SIAM J. Appl. Math.*, **37**(1979), 561.
- [22] K. Showalter, *J. Phys. Chem.*, **85**(1981), 440.

WAVES AND STABILITY IN THE BELOUSOV-ZHABOTINSKY REACTION SYSTEM

ZHENG JIU-REN

(*University of Science and Technology of China, Hefei*)

HUO YU-PING

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

On the basis of the Oregonator model, we took the rate constant k_s , the stoichiometric coefficient f and the wave number k as the parameters to study the stability of the BZ reaction system. The expressions of the following physical quantities were obtained, they included: the critical rate constant k_s^c of the space periodic structure, its short-wavelength critical wave number k_s^c and long-wavelength critical wave number k_L^c ; the critical rate constant $\tilde{k}_c^c$ of time-space periodic structure and its critical wave number $\tilde{k}_c$ ($\tilde{k}_c = k_L^c$). Then we worked out the critical frequency λ_c of BZ reaction system and analyzed the near-by critical state behavior of the system, whereby we obtained the trigger wave velocity u_T and phase wave velocity u_P . We came to the conclusion that, under certain conditions, the near-by critical state of unstirred BZ reaction system may exhibit a stable wave group, or, a wave packet. The trigger wave is a wave packet in the homogeneous system and the phase wave is a wave packet in the inhomogeneous one with a slight gradient. We have got that $(u_T = 2\eta D \tilde{k}_c)$, where D is the diffusion coefficient of HBrO_2 , η changes slowly with $[\text{H}^+]$ (to the extent of experimental observation, $\eta \approx 0.1$), and $u_P = v$, where v is the phase velocity.