



MSC 80A30

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ СТОХАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ БИНАРНОЙ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. СИЛЬНО АСИММЕТРИЧНЫЙ СЛУЧАЙ

Фам Минь Туан, Ю.П. Вирченко

Белгородский государственный университет,
ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия, e-mail: virch@bsu.edu.ru

Аннотация. Изучается стохастическая модель бинарной автокаталитической химической реакции на основе уравнений химической кинетики со стохастически возмущенными параметрами, в которой возмущение описывается обобщенным случайным процессом белого шума. Исследуется стационарная плотность распределения первого порядка случайного процесса, описывающего эволюцию концентрации одного из компонентов реакции. С качественной точки зрения исследуется критическая поверхность в трехпараметрическом пространстве термодинамических параметров состояния смеси, при пересечении которой происходит индуцированный шумом фазовый переход в стохастической системе, то есть перестройка унимодальной плотности распределения в бимодальную. Развита теория возмущений в случае сильного превосходства концентрации одного катализатора на концентрацией другого. Она позволяет вычислить приближенно фазовые диаграммы при малых значениях параметра, характеризующего такую асимметрию.

Ключевые слова: химическая реакция, стохастическая модель, фазовый переход, бифуркация, плотность распределения, критическая поверхность, теория возмущений.

1. Введение. В работе [1] была рассмотрена стохастическая модель химической кинетики, исследовавшаяся ранее в [2, 3] и описывающая протекание автокаталитических химических реакций определенного типа между двумя реагентами с учетом их термодинамических флуктуаций. В рамках этой модели эволюция во времени относительной доли \tilde{x}_t концентраций реагентов описывается посредством стохастического дифференциального уравнения

$$d\tilde{x}_t = [\alpha - \tilde{x}_t + \lambda\tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t)] dt + \sigma\tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t)d\tilde{w}_t, \quad (1)$$

со свободными параметрами модели $\lambda \in \mathbb{R}$, $\sigma > 0$, $\alpha \in [0, 1]$ и с мультипликативным белым шумом $d\tilde{w}_t/dt$. Стохастический дифференциал $d\tilde{w}_t$ в этом уравнении понимается по Стратоновичу. Таким образом, эволюция системы представляет собой неоднородный диффузионный марковский случайный процесс в пространстве относительных концентраций. Этот процесс обладает финальной плотностью распределения $p(x)$ для случайной величины \tilde{x}_t , которая, в зависимости от значений трех параметров $\langle \lambda, \sigma^2, \alpha \rangle$ модели является либо унимодальной, либо бимодальной. Финальная плотность определяется явной формулой [1]

$$p(x) = \frac{A}{x(1-x)} \left(\frac{x}{1-x} \right)^\beta \exp \left\{ \frac{2}{\sigma^2} \left(\frac{\alpha-1}{1-x} - \frac{\alpha}{x} \right) \right\}, \quad (2)$$



$$A = \frac{1}{2} \exp \left\{ \frac{2}{\sigma^2} + \beta \ln \sqrt{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \right\} \left[K_{-\beta} \left(-\frac{4}{\sigma^2} \sqrt{\alpha(1-\alpha)} \right) \right]^{-1},$$

где $K_{-\beta}(\cdot)$ – модифицированная функция Бесселя второго рода с показателем $(-\beta)$ и $\beta = 2(2\alpha + \lambda - 1)/\sigma^2$. Переход от унимодальной плотности к бимодальной происходит на некотором двумерном многообразии Σ в пространстве параметров $\langle \lambda, \sigma^2, \alpha \rangle$, которое называется *критической поверхностью*. Такой переход физически трактуется как динамический фазовый переход в смеси химических реагентов. Уравнение для критической поверхности находится из условия равенства пулю производных $p'(x) = 0$, что эквивалентно уравнению

$$S(x) \equiv \alpha - x + \lambda x(1-x) - \frac{\sigma^2}{2} x(1-x)(1-2x) = 0, \quad (3)$$

и $p''(x) = 0$. При этом совместное решение такой системы уравнений для концентрации x обязано находиться на интервале $[0, 1]$.

В работе [1] было показано, что критическая поверхность Σ в пространстве наборов параметров $\langle \lambda, \sigma^2, \alpha \rangle$, при пересечении которой в пространстве параметров происходит фазовый переход, определяется уравнением

$$P(\lambda, \sigma^2, \varepsilon) \equiv \lambda^4 + \lambda^2 \left(1 - 5\sigma^2 - \sigma^4/2 \right) - \lambda \varepsilon (9\sigma^4 + 18\sigma^2 - 4\lambda^2) - 4\sigma^2 \left(1 - \sigma^2/4 \right)^3 - 27\sigma^4 \varepsilon^2 = 0, \quad (4)$$

где $\varepsilon = \alpha - 1/2 \in [-1/2, 1/2]$. Кроме того, в работе [1] было показано, что параметры критической поверхности, удовлетворяющие этому уравнению, должны, дополнительно, обладать свойством

$$|G(\lambda, \sigma^2, \varepsilon)| \leq 1, \quad G(\lambda, \sigma^2, \varepsilon) \equiv \frac{4\lambda(1 + 2\sigma^2) + 36\varepsilon\sigma^2}{4\lambda^2 + 3\sigma^4 - 12\sigma^2}.$$

Если ввести функции $G_{\pm}(\lambda, \sigma^2, \varepsilon) = (1 \pm G(\lambda, \sigma^2, \varepsilon))\Delta$

$$\Delta = 4\lambda^2 + 3\sigma^4 - 12\sigma^2,$$

то это условие переписывается в более простом виде

$$G_+(\lambda, \sigma^2, \varepsilon)G_-(\lambda, \sigma^2, \varepsilon) \geq 0,$$

так, что допустимая область для расположения точек бифуркации представляет собой объединение областей \mathfrak{G}_{\pm} , границами которых являются соответственно гиперболы

$$G_{\pm}(\lambda, \sigma^2, \varepsilon) \equiv (2\sigma^2 + 1 \pm 2\lambda)^2 - (\sigma^2 + 2(4 \mp 9\varepsilon))^2 + 4(4 \mp 9\varepsilon)^2 - 1 = 0.$$

На это обстоятельство не было обращено должного внимания в предшествующих работах [2, 3]. По этой причине, критическая поверхность Σ является, вообще говоря, только одной связной частью поверхности, определяемой уравнением (4).



В настоящем сообщении мы разрабатываем метод вычисления фазовых диаграмм термодинамически равновесного состояния системы химических реагентов при значениях параметра α , близких к краям своей физически естественной области изменения, то есть к 0 и 1. Ввиду симметрии поверхности относительно одновременной замены $\alpha \Leftrightarrow 1 - \alpha$ и $\lambda \Leftrightarrow -\lambda$, нам достаточно изучить только окрестность точки $\alpha = 0$.

2. Вырожденный случай. Рассмотрим сечение критической поверхности в вырожденных случаях при $\varepsilon = \mp 1/2$.

Теорема 1. Сечение поверхности Σ с полуплоскостью $\{(\lambda, \sigma^2, \varepsilon = -1/2) : \lambda \in \mathbb{R}, \sigma^2 > 0\}$ ($\{(\lambda, \sigma^2, \varepsilon = 1/2) : \lambda \in \mathbb{R}, \sigma^2 > 0\}$) состоит из (двукратной) полупрямой $\lambda_0^{(-)} = 1 + \sigma^2/2$ ($\lambda_0^{(+)} = -(1 + \sigma^2/2)$), $\sigma^2 \geq 1$ и кривых $\lambda_*^{(-)} = (-\sigma^2 \pm 4\sigma)/2$ ($\lambda_*^{(+)} = (\sigma^2 \pm 4\sigma)/2$), $\sigma^2 \geq 1$, для которых общими с цилиндром точками являются соответственно $\lambda = \pm 3/2$, $\sigma^2 = 1$.

□ Уравнение (4) при значениях $\varepsilon = \pm 1/2$

$$\lambda^4 + \lambda^2 \left(1 - 5\sigma^2 - \sigma^4/2\right) \mp \lambda(9\sigma^4 + 18\sigma^2 - 4\lambda^2)/2 - 4\sigma^2 \left(1 - \sigma^2/4\right)^3 - 27\sigma^4/4 = 0$$

допускает явное разложение на множители

$$\left(\lambda \pm (1 + \sigma^2/2)\right)^2 \left(\lambda^2 \mp \sigma^2\lambda + \sigma^2(\sigma^2 - 16)/4\right) = 0$$

и поэтому – точное алгебраическое выражение всех решений, которые являются вещественными, представляется следующим образом.

При $\varepsilon = -1/2$ список решений состоит из двукратного решения $\lambda_0^{(-)} = 1 + \sigma^2/2$, то есть представляет собой «удвоенную» прямую, и решений

$$\lambda_*^{(-)} = (-\sigma^2 \pm 4\sigma)/2,$$

которые представляет собой кривую, составленную из двух полубесконечных ветвей (так как $\sigma^2 \geq 0$) с единственной общей (концевой) точкой при $\lambda = 3/2$, $\sigma^2 = 1$, то есть оба решения склеиваются в этой точке в единую гладкую кривую, на которой λ изменяется от $-\infty$ до 2 (в точке $\lambda = 2$ функция $\lambda_*^{(-)}$ достигает максимума).

Точно также, при $\varepsilon = 1/2$ список решений состоит из «удвоенной» прямой $\lambda_0^{(+)} = -(1 + \sigma^2/2)$ и решений

$$\lambda_*^{(+)} = (+\sigma^2 \pm 4\sigma)/2.$$

Они составляют в единую гладкую кривую, для которой λ принимает значения из $[-2, \infty)$ ($(-3/2, 1)$ – точка склейки двух полубесконечных ветвей). ■

Естественно, что в обоих случаях кривые, определяемые теоремой, находятся вне эллипса $\Delta = 4\lambda^2 + 3\sigma^4 - 12\sigma^2 = 0$. Это проверяется подстановкой выражения для $\lambda_*^{(\pm)}$ в уравнение для эллипса, что приводит к неравенству $\Delta = 4\sigma^2(\sigma \pm 1)^2 \geq 0$. Таким образом, кривые имеют каждая по две точки касания с эллипсом: при $\sigma = 0$, $\lambda = 0$ и $\sigma = 1$, $\lambda = \mp 3/2$.



3. Теория возмущений. Нашей задачей является изучение критической поверхности вблизи предельных значений $\varepsilon = \pm 1/2$. Принимая во внимание симметрию критической поверхности, мы изучим только случай $\varepsilon = -1/2$ ($\alpha = 0$).

Покажем сначала, что изучение сечений поверхности, то есть кривых $\lambda(\sigma^2)$, при постоянном, но малом значении α посредством разложения в ряд по полуцелым степеням α невозможно.

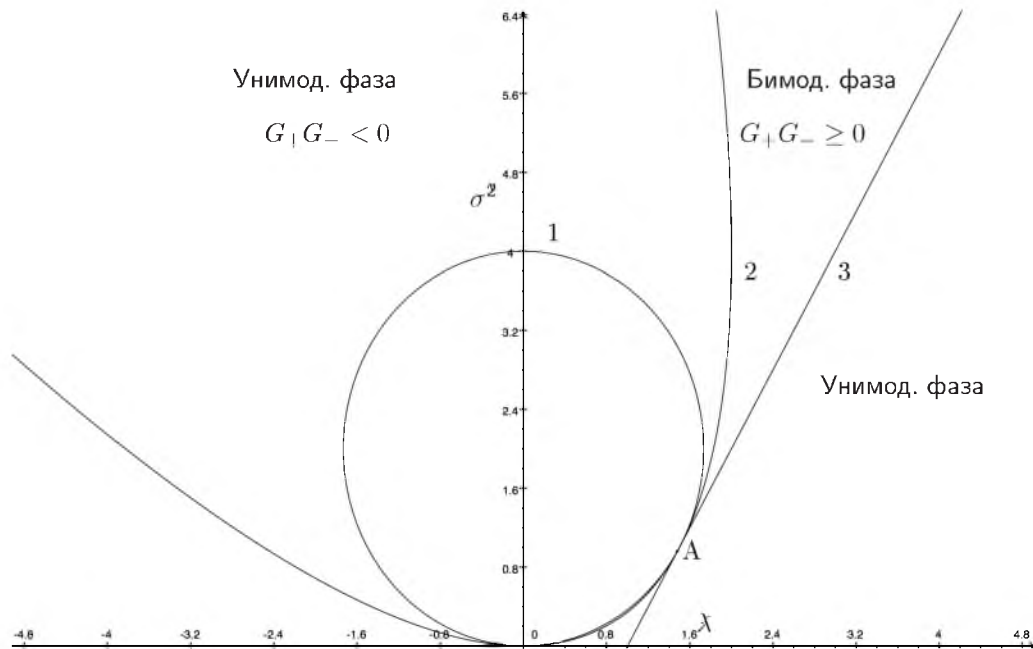


Рис. 1. В плоскости $\langle \lambda, \sigma^2 \rangle$ при $\varepsilon = -1/2$ изображены: 1 – эллипс, ограничивающий расположение кривой раздела фаз; 2 – параболы $\lambda_*^{(-)}$, «сшитые» в точке $A = (3/2, 1)$ и расположенные полностью вне эллипса; 3 – двойная прямая $\lambda_0^{(-)}$.

Произведем подстановку $\varepsilon = -1/2 + \alpha$ в уравнение (4) $P(\lambda, \sigma^2, -1/2 + \alpha) = 0$. Будем искать решение в виде разложения $\lambda(\sigma^2) = \lambda_0(\sigma^2) + \alpha^{1/2}\lambda_1(\sigma^2) + \alpha\lambda_2(\sigma^2) + O(\alpha^{3/2})$, где $\lambda_0(\sigma^2) = 1 + \sigma^2/2$ – одна из ветвей решения этого уравнения ($\lambda_0^{(-)}$) при $\alpha = 0$. В результате, получаем

$$P(\lambda_0(\sigma^2), \sigma^2, -1/2) = 0, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0, \sigma^2, -1/2} = 0,$$

(так как прямая $\lambda_0(\sigma^2)$ двойная) и

$$P = \alpha \left(\frac{\partial P}{\partial \varepsilon} \right)_{\lambda_0, \sigma^2, -1/2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda_0, \sigma^2, -1/2} [\alpha \lambda_1^2 + 2\alpha^{3/2} \lambda_1 \lambda_2] + \\ + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \lambda^3} \right)_{\lambda_0, \sigma^2, -1/2} \alpha^{3/2} \lambda_1^3 + \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \lambda \partial \varepsilon} \right)_{\lambda_0, \sigma^2, -1/2} \alpha^{3/2} \lambda_1 + o(\alpha^{3/2})$$



или, после подстановки явных выражений для частных производных, имеем

$$P = -\alpha(\lambda_0(9\sigma^4 + 18\sigma^2 - 4\lambda_0^2) - 27\sigma^4) + (\sigma^2 - 1)^2[\alpha\lambda_1^2 + 2\alpha^{3/2}\lambda_1\lambda_2] + 2(\sigma^2 + 1)\alpha^{3/2}\lambda_1^3 - 6\alpha^{3/2}(\sigma^2 - 1)(\sigma^2 + 2)\lambda_1.$$

Слагаемые порядка α дают выражение $\lambda_1^2(\sigma^2) = 4(\sigma^2 - 1)$ при $\sigma^2 \neq 1$. Баланс слагаемых порядка $\alpha^{3/2}$ дает уравнение

$$(\sigma^2 - 1)^2\lambda_2 + (\sigma^2 + 1)\lambda_1^2 - 3(\sigma^2 - 1)(\sigma^2 + 2) = 0,$$

что с учетом явного выражения для $\lambda_1(\sigma^2)$, дает

$$\lambda_2(\sigma^2) = \frac{2 - \sigma^2}{\sigma^2 - 1}.$$

Мы видим, что в первом приближении появляется расщепление $\lambda_1(\sigma^2) = \pm 2\sqrt{\sigma^2 - 1}$, однако, уже в следующем приближении появляется малый знаменатель вблизи точки $\sigma^2 = 1$, что делает теорию возмущений неприменимой. Если произвести расчет, выбрав в качестве нулевого приближения другую ветвь ($\lambda_*^{(-)}$) из числа тех, которые слипаются в точке $\langle 3/2, 1 \rangle$, $\lambda_0(\sigma^2) = (-\sigma^2 + 4\sigma)/2$, то для $\lambda_1(\sigma^2)$ получим уравнение $4\sigma^3(\sigma - 1)^3 + (\sigma^2 - 1)^2\lambda_1^2(\sigma^2) = 0$, у которого нет решения при $\sigma^2 > 1$ (интересующая нас часть кривой, которая является границей раздела фаз, расположена в полуплоскости с $\sigma^2 > 1$), что делает неприменимой теорию возмущений уже в первом приближении.¹⁾

В связи с описанной выше невозможностью построения теории возмущений посредством прямого разложения в ряд по полупеллым степеням, мы применим другой подход для изучения поведения границы раздела фаз. Совершим подстановку

$$\lambda = (3 + u + v)/2, \quad \sigma^2 = 1 + v - u \tag{5}$$

так, что уравнение (4) принимает вид

$$u^2(v^2 + 4u) + \alpha\{36u^2 + 6uv(u + v - 3) - 4(u^3 + v^3)\} - 27\alpha^2(1 + v - u)^2 = 0,$$

а уравнение эллипса в этих переменных, $u^2 + v^2 - uv + 3u = 0$. Теперь, чтобы произвести расщепление, подберем правильный масштаб изменения переменных u, v в окрестности точки $\langle 0, 0 \rangle$ при $\alpha \rightarrow 0$. Для этого произведем замену $u \rightarrow \alpha^a u, v \rightarrow \alpha^b v$, где $a > 0, b > 0$ постоянные показатели

$$\alpha^{2(a+b)}u^2v^2 + 4\alpha^{3a}u^3 + 36\alpha^{2a+1}u^2 + 6\alpha^{2a+b+1}vu^2 + 6\alpha^{2b+a+1}uv^2 - 18\alpha^{a+b+1}uv - 4\alpha^{3a+1}u^3 - 4\alpha^{3b+1}v^3 - 27\alpha^2(1 + v - u)^2 = 0.$$

¹⁾Заметим, что на наличие сложности при построении теории возмущений указывает уже то, что при $\varepsilon = -1/2$ имеется пересечение оси $\sigma^2 = 0$, а при $\varepsilon \neq -1/2$ такого пересечения нет, так как уравнение для точек пересечения $\lambda^4 + \lambda^2 + 4\varepsilon\lambda^3 = 0$ имеет единственное решение $\lambda = 0$. Следовательно части прямых $\pm(\sigma^2/2 + 1)$, которые расположены при $\sigma^2 < 1$ должны бифуркационным образом деформироваться так, чтобы их точки пересечения с $\sigma^2 = 0$ исчезли.



Для нахождения правильного вида асимптотики, нужно разбить все имеющиеся наименьшие показатели степеней $2a + 2b$, $3a$, $2a + 1$, $a + b + 1$, $3b + 1$, 2 у переменной α на группы так, чтобы имела группа, но крайней мере, из двух слагаемых, с одинаковыми минимальными значениями степеней. Это возможно сделать единственным способом $a = 2/3$, $b = 1/3$. В результате, приравнивая коэффициент при минимальной степени величины α , равной 2 , имеем

$$4(u^3 - v^3 - 27) + (uv - 9)^2 = 0. \quad (6)$$

При $v \rightarrow \infty$ неявная функция $u(v)$ не может быть ограниченной, так как, в противном случае, получаем противоречие. Поэтому имеются асимптотики кривой $u(v) \rightarrow \infty$ при $v \rightarrow \infty$. Возможны следующие случаи: $u \sim v^2$, $u \sim v^{1/2}$. Они следуют из сравнения слагаемых со старшими степенями u^2v^2 , u^3 и v^3 и из соображений компенсации слагаемых с наибольшими показателями степени. Рассмотрим оба случая. Положим $u = av^2 + f$. Подстановка с удержанием главных степеней v^6 , которые должны исчезать, дает условие $a = -1/4$. После этого находим $f = -2/v + o(v^{-1})$, как главное поправочное слагаемое. Второй случай с показателем $1/2$ получается сразу из соображений симметрии $v = u^2/4 + 2/u + o(u^{-1})$.

Общий вид кривой, определяемой уравнением (6), на плоскости $\langle u, v \rangle$ показан на рис. 2, где расположены сверху вниз вдоль оси v обе ее связные компоненты и кубическая парабола, ограничивающая кривую снизу. Такой ее вид обусловлен следующим качественным анализом.

Кривая переходит сама в себя при растяжении $\alpha^{-2/3}$ вдоль оси u и $\alpha^{-1/3}$ вдоль оси v . Кроме того, она расположена выше кубической параболы $v^3 - u^3 + 27 = 0$ на рис. 2.²⁾ Заметим, что кривая симметрична относительно замены $u \Rightarrow -v$.

Проверим кривую (6) на самопересечение. В случае наличия самопересечения должен существовать, но крайней мере, двукратный корень относительно u при фиксированном v ,

$$Q(u) = 4u^3 + u^2v^2 - 4v^3 - 18uv - 27 \equiv 4(u^3 - v^3 - 27) + (uv - 9)^2 = 0.$$

Используя алгоритм Евклида для этого полинома и его производной по u , $Q'(u)/2 = 6u^2 + uv^2 - 9v$ находим остаток (результат применения алгоритма) в виде $(v^3 - 27)^3/81$. Следовательно, единственная точка, в которой самопересечение возможно, определяется точкой при $v = 3$.

Далее, кривая имеет точки пересечения с диагональю $u = -v$. Наличие таких точек позволяет сделать заключение о ее двухсвязности. Совершая подстановку $u = -v$ в уравнение, получаем $(u - 1)(u + 3)^3 = 0$, то есть имеется трехкратный корень $u = -3$, $v = 3$, и поэтому точка $\langle -3, 3 \rangle$ является особой, а также корень $u = 1$, $v = -1$.

²⁾Заметим, что $uv = 9 \pm 2\sqrt{27 + v^3 - u^3}$. Тогда при обращении в нуль подкоренного выражения происходит смена знака в формуле, определяющей кривую. При этом та ветвь кривой, для которой такое положение реализуется, касается в точках указанного изменения знака кубической параболы.

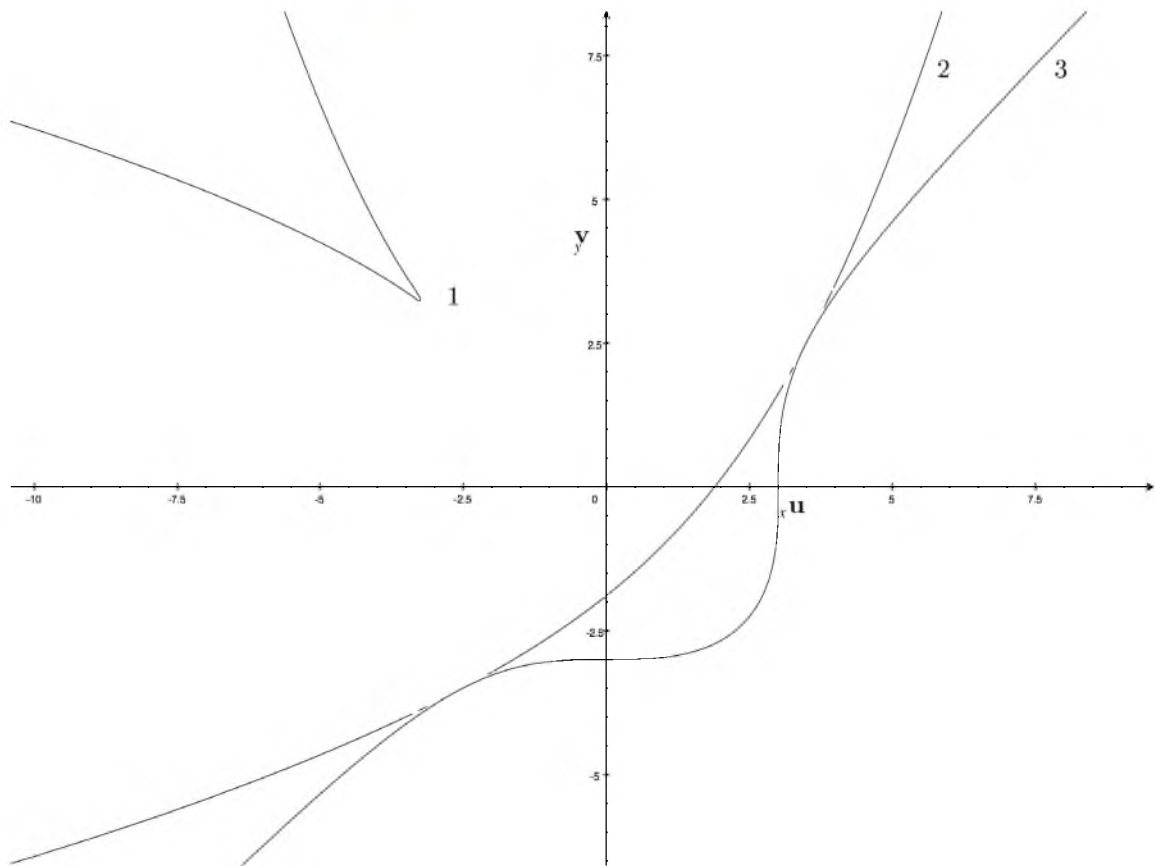


Рис. 2. В плоскости $\langle u, v \rangle$ изображены: 1 – ветвь двухсвязной кривой (6), содержащая «касп» и описывающая участок границы раздела фаз; 2 – нефизическая ветвь кривой (6); 3 – кубическая парабола, касающаяся нефизической ветви в точках $u = 3[(1 \pm \sqrt{5})/2]^{1/3}$, которые находятся как совместные решения системы $uv = 9, u^3 - v^3 = 27$.

В точке $\langle 1, -1 \rangle$ кривая пересекает трансверсально диагональ $v = -u$, так как в этой точке невозможно ее самопересечение. Это указывает на то, что кривая двухсвязна. Если бы она была односвязна, то дуги кривой, связанные с этим пересечением диагонали, при их продолжении, ввиду симметрии кривой относительно диагонали, должны соединиться с продолжением дуги кривой, проходящей через точку $\langle -3, 3 \rangle$, то есть иметь, по крайней мере, две точки таких соединений. Если соединение состоит в том, что указанные продолжения кривой переходят друг в друга, то кривая должна быть заключена в ограниченной области плоскости, а это, как указано выше, невозможно. Если же соединение происходит посредством самопересечения — пересечения двух ветвей кривой, то это невозможно, так как такое самопересечение может реализоваться только в точке $\langle -3, 3 \rangle$ на диагонали. Таким образом, отрезок дуги, пересекающий диагональ в $\langle 1, -1 \rangle$, лежит на части кривой, несвязанной с дугой, которой принадлежит точка $\langle -3, 3 \rangle$.

Точка $\langle -3, 3 \rangle$ лежит на одной из ветвей двухсвязной кривой. Исследуем поведение



кривой на этой ее связной части в окрестности этой особой точки и тип возникающей при этом особенности. С этой целью перейдем к полярным координатам с центром в точке $\langle -3, 3 \rangle$, то есть произведем в уравнении замену $u \Rightarrow u-3$ и $v \Rightarrow v+3$. В результате, получаем следующее

$$u^2v^2 + (u-v)(4(u^2+v^2) + 10uv) = 27(u+v)^2,$$

а затем положим $u = \rho \cos \varphi$, $v = \rho \sin \varphi$. Тогда, после деления уравнения на ρ^2 , имеем

$$\frac{1}{4}\rho^2 \sin^2 2\varphi + \rho(\cos \varphi - \sin \varphi)(4 + 5 \sin 2\varphi) - 27(1 + \sin 2\varphi) = 0. \quad (7)$$

Квадратное уравнение дает два решения

$$\rho = \frac{2}{\sin^2 2\varphi} \left[(\sin \varphi - \cos \varphi)(4 + 5 \sin 2\varphi) \pm (2(2 + \sin 2\varphi))^{3/2} \right], \quad (8)$$

но истинному решению соответствует только знак (+), так как только в этом случае, ввиду отрицательности последнего слагаемого в уравнении, выражение в правой части (8) положительно. Так как решение с $\rho(\varphi) > 0$ единственно, то в исследуемой точке реализуется особенность типа «касп», так как при наличии самопересечения в этой точке, должно быть, но меньшей мере, два решения $\rho(\varphi)$. Заметим, что характер особенности при $\rho \rightarrow \infty$ удастся выяснить только при учете слагаемого, пропорционального ρ^2 , так как свободный член $\sim (1 + \sin 2\varphi)$ уравнения обращается в ноль при $\varphi = -\pi/4, 3\pi/4$.

Найденные значения углов определяют возможные направления подхода кривой к особой точке $\varphi \rightarrow -\pi/4, 3\pi/4$ (отвечающей кратному решению) при $\rho \rightarrow 0$. Для исследования того, какое из них реализуется на самом деле, введем отклонения $\psi = \varphi + \pi/4$ и $\psi = \varphi - 3\pi/4$ и изучим поведение решений уравнения в окрестности угла $\psi = 0$ в обоих случаях. Так как

$$\sin 2\varphi = -1 + 2\psi^2 + o(\psi^2), \quad \cos \varphi - \sin \varphi = \mp\sqrt{2} \pm \frac{\sqrt{2}}{2}\psi^2 + o(\psi^2),$$

где верхние знаки в этой формуле соответствуют $\varphi = 3\pi/4$, а нижние $-\varphi = -\pi/4$, то подстановка этих асимптотических при $\psi \rightarrow 0$ выражений в уравнение (7) с удержанием в нем только главных при $\psi \rightarrow 0$ слагаемых дает

$$\rho^2 \pm 4\sqrt{2}\rho - 216\psi^2 + o(\psi^2) = 0.$$

Отсюда следует, что при знаке (+) получается $\rho(\varphi) = 27\sqrt{2}\psi^2 + o(\psi^2)$. При знаке (-) имеется только одна возможность получить решение $\rho(\varphi)$, обращающееся в ноль при $\psi = 0$. Но оно, ввиду требования неотрицательности $\rho(\varphi)$, дает только лишь изолированное значение $\psi = 0$, то есть такой функции не существует. Тогда получаем, что кривая $\rho(\varphi)$ может подходить к кратной точке только под углом $\varphi = 3\pi/4$, то есть кратная точка не является точкой самопересечения кривой. Следовательно, в кратной точке реализуется особенность кривой в виде «каспа».



Вернемся теперь к исходным переменным λ, σ^2 на изученной нами связной части кривой. Учитывая все проделанные замены переменных в процессе перехода к кривой, описываемой формулой (8), находим

$$\lambda = \frac{1}{2} [3(1 + \alpha^{1/3} - \alpha^{2/3}) + \alpha^{1/3} \rho \sin \varphi - \alpha^{2/3} \rho \cos \varphi],$$

$$\sigma^2 = 1 + 3(\alpha^{1/3} + \alpha^{2/3}) + \alpha^{1/3} \rho \sin \varphi - \alpha^{2/3} \rho \cos \varphi$$

с функцией $\rho(\varphi)$, определяемой (7). Эти формулы параметрически задают приближенно, с точностью до $\alpha^{2/3}$, кривую раздела фаз при малых значениях α . Заметим, что эти выражения для λ, σ^2 при $\varphi = 3\pi/4$ удовлетворяют уравнению эллипса с той точностью, с которой они получены. Таким образом, проблемы, возникшие при построении прямого разложения по полумелким степеням α связаны с неправильным выбором шкалы асимптотического разложения вблизи $\alpha = 0$.

Если перейти к исходным переменным по другой связной части в точке пересечения диагонали $\langle 1, -1 \rangle$, то получим, что $\sigma^2 = 1 - \alpha^{1/3} - \alpha^{2/3}(1 + o(1))$. Таким образом, на этой связной части $\sigma^2 < 1$, и поэтому она не описывает кривую раздела фаз в нашей физической задаче, на которой должно выполняться обратное неравенство для σ^2 .

Литература

1. Фам Минь Туан, Вирченко Ю.П. Анализ стохастической модели химической кинетики бинарной автокаталитической реакции // Belgorod State University Scientific Bulletin Mathematics & Physics. – 2013. – 12(155);31. – С.183-185.
2. Хорстхемке В., Лефевр Р. Индуцированные шумом переходы: Теория и применение в физике, химии и биологии / Пер. с англ. / М.: Мир, 1987. – 400 с.
3. Arnold L., Horsthemke W., Lefever R. White and coloured external noise and transition phenomena in nonlinear systems // Zs. Phys. – 1978. – В29. – Р.367-373.
4. Фам Минь Туан, Вирченко Ю.П. Анализ фазовой диаграммы в стохастической модели химической кинетики бинарной циклической реакции // Belgorod State University Scientific Bulletin Mathematics & Physics. – 2013. – 26 (169);33. – С.57-63.

CRITICAL SURFACE INVESTIGATION OF CHEMICAL STOCHASTIC MODEL OF BINARY AUTOCATALYTIC REACTION.

LARGE ASYMMETRIC CASE

Pham Minh Tuan, Yu.P. Virchenko

Belgorod State University,
Pobedy Str., 85, Belgorod, 308015, Russia, e-mail: virch@bsu.edu.ru.

Abstract. The stochastic model of binary chemical reaction is studied on the basis of chemical kinetics equations with stochastically perturbed parameters. The perturbation is described by generalized random process named "white noise". The stationary probability distribution density depended on relative concentration is investigated. The critical surface in the three thermodynamical parameter space of the mixture state is observed qualitatively. The noise induced phase transition in the stochastic system is under consideration. At this the reconstruction of unimodal distribution density into the bimodal one is occurred at intersection of the critical surface. In the case of the large overcoming of the one component concentration over the other concentration component the perturbation theory is developed. It permits to calculate approximately critical surface at small values of parameter that characterizes such an asymmetry.

Key words: chemical reaction, stochastic model, distribution density, phase transition, bifurcation, critical surface, perturbation theory.