

“十五”国家重点图书出版规划项目

化学振荡 混沌与化学波

HUAXUE ZHENDANG
HUNDUN
YU HUAXUEBO

冯长根 曾庆轩 著



北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十五”国家重点图书出版规划项目

化学振荡

混沌 与 化学波

冯长根 曾庆轩 著

 北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

近 30 年来,化学反应系统中出现的多重定态、振荡、混沌和波等非线性化学动力学现象,引起了各国科学家的广泛关注,在分析此类现象产生的物理化学机理、研究方法及手段等方面,取得了一系列重要的研究成果。化学振荡及混沌等现象的研究目前已成为化学界研究化学动力学的一个重要分支,具有深刻的理论背景和很大的应用价值。

本书主要介绍作者及其同事近年来在此领域的研究成果,以及国际研究的发展状况。其中包括:非线性动力学现象,化学动力学的数学描述及其计算方法,动力学模型的分析,实验研究等。

本书旨在为从事非平衡非线性化学动力学研究的科研人员、高年级大学生和研究生提供一本系统的参考书,以便对非线性现象产生的领域及机制有较深入的认识。本书所提供的数学手段及实验方法,可增强对非线性现象的分析能力,提高国内非线性科学领域的研究水平。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

化学振荡、混沌与化学波/冯长根,曾庆轩著. —北京:北京理工大学出版社,2004. 10

“十五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 7 - 5640 - 0252 - 2

I. 化… II. ①冯… ②曾… III. ①化学振荡 ②化学:混沌学
③化学-波 IV. O643. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 019688 号

出版发行/ 北京理工大学出版社

社 址/ 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编/ 100081

电 话/ (010) 68914775 (办公室) 68944990 (发行部)

网 址/ [http:// www. bitpress. com. cn](http://www.bitpress.com.cn)

电子邮箱/ chiefedit@bitpress.com.cn

经 销/ 全国各地新华书店

印 刷/ 北京地质印刷厂

开 本/ 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张/ 16. 25

字 数/ 285 千字

版 次/ 2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月第 1 次印刷

印 数/ 1 ~ 2000 册

定 价/ 32. 00 元

责任校对/ 陈玉梅

责任印制/ 郑兴玉

图书出现印装质量问题,本社负责调换

P R E F A C E 前言

自 19 世纪 60 年代前苏联科学家 Belousov 和 Zhabotinskii 发现化学反应中的振荡现象, 70 年代建立起描述这种现象的第一个模型 Oregonator 以来, 化学反应系统中出现的非线性现象如多重定态、振荡、混沌和波就引起了科学家们的广泛关注。在分析此类现象产生的物理和化学机理、研究方法及手段等方面, 取得了一系列重要的进展和研究成果。化学振荡、化学混沌及化学波等现象的研究已成为化学界研究化学动力学的一个重要分支, 称为非线性化学动力学或非线性化学。

化学振荡、化学混沌与化学波等非线性现象的研究对于非线性科学的发展具有重要的意义。揭示化学反应中非线性现象的本质, 不仅推动了化学动力学的发展, 丰富了动力学研究的内容, 更重要的是拓宽了人们的思维方式, 推动了对自然界中广泛范围内非线性现象的更深入的了解。为了研究这些非线性现象, 数学成为必不可少的工具。本书就是根据非线性化学动力学的特征, 将实验现象、化学模型和数值计算方法有机结合, 由浅入深地介绍了非线性化学动力学的基本内容。本书所介绍的数学工具可直接应用于非线性科学的分析和研究。为从事非线性化学动力学和其他非线性研究的人员提供必要的背景资料、分析方法和工具以及一些基本结论是本书的主要特色之一。

本书是在北京理工大学科研工作的基础上写成的, 主要介绍作者及其同事近年来在此领域的研究成果, 以及国际研究的发展状况。全书共包括 10 章: 第 1 章绪论介绍非线性现象研究的进展; 第 2 章介绍研究非线性化学动力学的数学基础; 第 3 章和第 4 章分别介绍三分子和双分子化学反应动力学模型; 第 5 章介绍液相反应中的化学振荡现象; 第 6 章介绍固相振荡燃烧现象; 第 7 章介绍自催化反应系统中的化学波的模型; 第 8 章介绍一维 Tyson 反应扩散模型的数值分析; 第 9 章介绍化学波的实验研究; 第 10 章介绍化学波的格子气自动机仿真。

化学振荡和混沌的研究得到了国家自然科学基金和教育部博士点基金的支持, 在此表示衷心感谢。书中主要反映了两作者之一(曾庆轩)在攻读博士期间取得的科研成果, 另外一部分材料取自本人和曾庆轩(作为副导师)指导的博士生刘赵淼和徐世英的学位论文以及与导师共同发表的论文。最后感谢郭少华在文字输入、图片整理方面所给予的大量的帮助。

冯长根

2003.12

C O N T E N T S 目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 非线性化学动力学的研究对象及进展	(1)
1.2 液相中的化学振荡和混沌的研究	(4)
1.3 气相中的化学振荡和混沌的研究	(7)
1.4 固相中的化学振荡和混沌的研究	(9)
1.5 化学波的研究	(12)
参考文献	(13)
第 2 章 研究非线性化学动力学现象的数学基础	(26)
2.1 化学反应的动力学描述	(26)
2.2 化学振荡与微分方程定态解的关系	(27)
2.2.1 方程的定态解	(27)
2.2.2 线性稳定性分析	(28)
2.2.3 奇异点的分类及极限环	(30)
2.3 非线性方程组的数值解法	(32)
2.3.1 解非线性方程组的同伦延拓法	(33)
2.3.2 弧长延拓法求解的分支	(35)
2.3.3 极限点及分叉点的计算	(38)
2.3.4 Hopf 分叉点的求解	(39)
2.4 常微分方程的周期解及周期解的稳定性	(40)
2.5 动力学系统吸引子类型的判断方法	(41)
2.5.1 Lyapunov 指数的定义、性质及计算方法	(41)
2.5.2 Poincare 映射及吸引子结构	(44)
2.6 实验数据处理中的一些计算方法	(45)
2.7 非线性化学动力学系统中复杂现象的图形表述	(45)
2.7.1 混沌	(45)
2.7.2 吸引子和奇怪吸引子	(47)

2.7.3 非线性化学动力学复杂现象的常用图形表述方法	(48)
2.8 结论	(50)
参考文献	(51)
第3章 三分子反应化学动力学模型	(54)
3.1 串联自催化反应动力学模型	(54)
3.1.1 反应系统的质量守恒方程	(56)
3.1.2 输入物质对反应的影响	(57)
3.1.3 反应物 C 存在衰减的情况	(62)
3.2 单立方自催化反应动力学模型	(63)
3.2.1 反应物 P 的浓度为常数时反应控制方程及分析	(64)
3.2.2 CSTR 中反应	(67)
3.3 具有平方和立方自催化反应机制的化学动力学模型	(69)
3.3.1 p 为常数时的模型的非线性化学动力学分析	(70)
3.3.2 CSTR 中反应的非线性化学动力学分析	(76)
3.3.3 p 为可衰减变量时的模型的非线性化学动力学分析	(82)
3.4 结论	(86)
参考文献	(87)
第4章 双分子自催化反应模型	(88)
4.1 双分子自催化反应模型	(88)
4.1.1 双分子反应动力学模型	(88)
4.1.2 CSTR 中反应的质量守恒方程	(89)
4.1.3 输入反应物对反应的影响	(90)
4.2 Arrhenius 定律控制的放热化学反应模型	(97)
4.2.1 引言	(97)
4.2.2 线性热反馈控制的两变量放热化学模型	(97)
4.3 CSTR 中的三变量连续放热化学反应模型	(110)
4.3.1 化学模型	(110)
4.3.2 数学模型	(110)
4.3.3 定态解的稳定性分析和分叉图	(111)
4.3.4 周期解的延拓	(116)
4.3.5 振荡波形和极限环	(117)
4.3.6 Lyapunov 指数分析	(122)

4.4 结论	(123)
参考文献	(124)
第 5 章 液相中的化学振荡反应	(126)
5.1 封闭系统中的 BZ 反应	(126)
5.2 开放系统	(129)
5.2.1 突发波	(130)
5.2.2 混沌	(130)
5.3 其他学者对 BZ 反应的实验研究	(132)
5.4 BZ 反应机理的数值研究	(134)
5.5 其他液相反应	(138)
5.5.1 pH 控制的振荡反应	(138)
5.5.2 实验及理论研究	(139)
5.5.3 非催化振荡反应	(143)
5.6 结论	(144)
参考文献	(144)
第 6 章 固相振荡燃烧	(148)
6.1 引言	(148)
6.2 反应系统 $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Mg} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的振荡燃烧	(149)
6.2.1 配方设计	(149)
6.2.2 实验系统	(150)
6.2.3 实验结果	(151)
6.2.4 反应机理分析	(154)
6.3 反应系统 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + \text{Mg} + \text{KClO}_4 + \text{SrSO}_4$ 的振荡燃烧	(156)
6.3.1 配方设计	(156)
6.3.2 实验结果	(158)
6.3.3 反应机理分析	(160)
6.4 实验现象的讨论与结论	(162)
6.5 烟火剂固相振荡燃烧数值模拟	(164)
6.5.1 非吸热自催化三变量化学动力学模型	(165)
6.5.2 数学模型	(167)
6.5.3 数值模拟及结果分析	(168)
6.6 结论	(184)

参考文献	(184)
第7章 自催化反应系统中的化学波	(186)
7.1 化学波的特征及数学模型	(186)
7.1.1 化学波的基本特征	(186)
7.1.2 典型的数学模型和求解	(186)
7.2 平方自催化数学模型	(189)
7.2.1 动力学分析	(191)
7.2.2 初边值问题分析	(191)
7.2.3 波速研究	(192)
7.2.4 衰减系数 k 对波形解的影响	(194)
7.2.5 数值计算结果	(195)
7.3 立方自催化数学模型	(197)
7.3.1 动力学分析	(199)
7.3.2 行波解性质	(201)
7.3.3 初边值问题	(203)
7.3.4 局部行为分析	(204)
7.3.5 数值计算结果	(206)
7.4 结论	(207)
参考文献	(208)
第8章 一维 Tyson 反应扩散模型的数值分析	(210)
8.1 引言	(210)
8.2 一维 Tyson 反应扩散模型的基本方程	(210)
8.3 数值模拟及结果	(213)
8.4 结论	(219)
参考文献	(219)
第9章 $\text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaBr} + \text{邻菲啰啉} + \text{MA}$ 体系中的化学波研究	(221)
9.1 引言	(221)
9.2 出波条件实验和实验结果	(222)
9.2.1 出波条件实验	(222)
9.2.2 实验结果	(223)
9.3 波扩散方式的研究和波速的测定	(224)

9.3.1	反应体系中 KBrO_3 浓度的变化对化学波波速的影响	(224)
9.3.2	丙二酸浓度变化对波速的影响	(226)
9.3.3	H_2SO_4 浓度的变化对化学波波速的影响	(228)
9.4	反应机理和模型	(229)
9.4.1	反应过程和机理	(229)
9.4.2	反应模型的建立	(230)
9.4.3	反应扩散模型的动力学分析	(231)
9.5	结论	(235)
	参考文献	(235)
第 10 章	化学波的格子气自动机仿真	(237)
10.1	引言	(237)
10.2	格子气自动机的基本原理	(238)
10.2.1	基本原理	(238)
10.2.2	基本步骤	(238)
10.2.3	格子气自动机方法的优点	(238)
10.3	格子气自动机方法的模型介绍	(239)
10.4	格子气模型的统计描述	(240)
10.5	格子 Boltzmann 方程	(240)
10.6	不同时间尺度上的格子 Boltzmann 方程	(241)
10.7	反应扩散方程的格子 Boltzmann 方程构造	(242)
10.8	数值计算	(243)
10.8.1	一维 Tyson 模型	(243)
10.8.2	二维带平方衰减的开放平方自催化模型	(246)
10.9	结论	(247)
	参考文献	(248)

第 1 章

绪 论

1.1 非线性化学动力学的研究对象及进展

历史上,热力学的出现及“熵”概念的提出是对 19 世纪科学思想的非常重大的贡献,它是将复杂对象作为整体研究的开端,在解释复杂体系自发趋于平衡和无序方面取得了巨大成功^[1, 2]。由于热力学的巨大成功,化学平衡态一直被认为是一种通常的情况而被科学界绝大多数人所接受。然而事实上,趋于平衡和无序并不是自然界的一切,大量的事实可以说明这一点。例如,生命现象越来越复杂,然而越来越有序;许多生化反应中反应物浓度是周期性变化的(如糖酵解反应中酶的浓度振荡)^[3];无机界中岩石中规则的花纹^[4];流体力学中的 Bernard 花纹^[5, 6];生命群体数量的周期性变化,等等。所有这些有序结构是经典热力学不能解释的。尤其是实验室中发现的 Liesegang 环^[7], BZ (Belousov-Zhabotinskii) 反应^[8~10]更令人难以理解,也很难用经典热力学来解释。为解释这些现象,必须从传统思想中解放出来。

在这种情况下,非线性非平衡态热力学应运而生。在这个领域的研究中,化学振荡、化学波和化学混沌的研究吸引了许多人的注意力,因为在传统科学无法解释的大量自然现象中,化学振荡和混沌恰恰是一条迈向新学科的希望之路。对化学振荡的研究,不仅可以用来解释化学反应系统中出现的时空有序结构,而且可以用来解释其他学科中出现的类似现象。同时,化学振荡的研究还有巨大的潜在的应用价值,例如在催化反应中,强迫性的浓度振荡可以大幅度地提高反应速率及选择性^[11~15];生物学家发现人体中至少有 150 种反应属化学振荡反应^[16];已有学者利用化学振荡原理设计了计算机元件。在此基础上,化学计算机如果能建立起来,将更好地模拟人体中的生化过程及神经传输。

在有化学振荡出现的化学反应中,会涉及到各种形式的非线性反馈,主要的两种反馈形式是热反馈和化学反馈。热反馈起因于反应动力学中的 Arrhenius 定律,

在一定条件下,会导致燃烧和爆炸。由热反馈导致的非线性现象,已经得到了很好的研究,形成了成熟的理论——热爆炸理论^[17]。而化学反馈是指这样一种情况:反应中间产物既是反应物,又是催化剂,反应过程中出现自催化现象,从而导致复杂的非线性的化学动力学现象。

那么什么是非线性呢?“非线性”是指两个量之间的关系不是“直线”关系,在直角坐标系中呈一条曲线。简单地说,一切高于一次方的多项式函数关系,都是非线性的。由非线性函数关系描述的系统称为非线性系统。研究非线性系统产生的非线性现象共性的基础学科被称为非线性科学,它几乎涉及了自然科学和社会科学的各个领域,并正在改变人们对现实世界的传统看法。

任何一种新出现的有序结构总可以看作是某种无序状态失去稳定性的结果,是在不稳定性之后某种涨落被放大的结果。当体系处于远离热力学平衡时,一个无序的非平衡定态的稳定性并不像在近平衡条件时那样总有保证。远离热力学平衡仅仅是产生不稳定性的一個必要条件,但不是充分条件。从动力学的观点看,产生不稳定的另一个必要条件是动力学过程中必须包括适当的非线性反馈。这种非线性反馈使得体系中各个单元有可能合作起来行动而形成有序的耗散结构,即在开放和远离平衡的条件下、在与外界环境交换物质和能量的过程中通过能量耗散过程和内部的非线性动力学机制形成和维持的宏观时空有序结构。因而可以把形成耗散结构的现象更一般地叫做非平衡非线性现象。化学振荡、化学波及化学混沌等反应中出现的空间有序结构,是耗散结构理论中最典型并得到最深入研究的现象之一。非线性化学动力学就是要研究这些非线性现象的动力学机理以及这些现象产生的条件。

化学振荡现象由来已久,每一个有生命的系统都包含有几十个,甚至上百个化学振荡反应器。有关振荡化学反应以及相关的非线性化学动力学更广阔领域的对称性研究在近 20 年来得到了相当多的关注。

最早的有关非线性化学动力学现象的报道开始于 19 世纪。1828 年,Fechner^[18]描述了一个能产生振荡流的电化学单元。1834 年,Humphrey Davy^[1]报道了冷火焰(cool flames)振荡现象。1899 年,Ostwald^[19]观察到铬在酸中的分解反应速率周期性地变化。但这些实验现象没有得到更深入的论述。

最早有关化学振荡的理论研究可以追溯到 1910 年。美国生态学家 Alfred J. Lotka^[20]从模拟一些生态现象的角度提出了一个化学动力学模型。1926 年,意大利数学家 Vito Volterra^[21]在不了解 Lotka 的研究的情况下,利用相同的想法对生态问题进行了广泛的研究,所得到的模型与 Lotka 的模型基本一致。这个模型后来被称为 Lotka-Volterra 模型^[22]。Lotka-Volterra 模型由于包含两个自催化反应而显示出“奇怪的”振荡行为。尽管具有质量反应动力学特性的简单“化学反应”可以产生连

续的振荡行为, 但 Lotka-Volterra 模型对于那些和生态系统不同的实际化学问题并不适合。

1921 年, 美国加利福尼亚大学伯克利分校的 William C. Bray^[23]研究了 H_2O_2 被 $\text{I}_2\text{-HIO}_3$ 催化分解的反应, 随后 Hermann Liebhafsky^[24]也对这方面的实验进行了研究, 这是第一个见诸报道的均相吸热化学振荡反应, 这个反应被称为 Bray 反应。

1952 年, Turing^[25]认识到满足非线性动力学定律的化学反应能够和扩散耦合, 产生中间产物浓度空间变化的图形。这种空间模式称为 Turing 波, 常常出现于存在扩散作用的不搅拌的稳定流动反应器中进行的非线性化学反应体系, 其波形图案一般不随时间变化。

1958 年, 前苏联科学家 B.P. Belousov^[26]首次报道了在以金属铈离子作催化剂的条件下柠檬酸被溴酸(溴酸加盐酸)氧化可呈现化学振荡现象。1961 年, A.M. Zhabotinsky 等人又报道了该反应体系还能呈现空间有序现象。其后, 人们又发现了一大批溴酸盐的类似反应体系能呈现时-空有序现象。实验表明, 除了柠檬酸和丙二酸以外, 还有许多有机酸(如苹果酸、丁酮二酸等)的溴酸氧化反应能呈现振荡现象和空间有序现象^[27, 28]。所用的催化剂也不限于金属铈离子, 铁和锰等金属离子能起到和铈离子同样的作用。事实上, 在没有金属离子作催化剂的情况下也实现了某些化合物(例如各种酚和苯胺的衍生物)被溴酸氧化的振荡反应。甚至在有机化合物存在的情况下, 某些包括溴酸盐的无机反应体系也能呈现振荡现象^[29, 30]。由于历史的原因, 所有上述反应统称为 Belousov-Zhabotinsky 反应, 简称为 BZ 反应。

到 20 世纪 70 年代中期, 振荡反应体系的研究才逐步完全地建立起来。就是这些最初的理论和实验研究使得 I. Prigogine^[31, 32]产生了建立非平衡态热力学的想法, 也是这些研究使 B.P. Belousov^[33]、A.M. Zhabotinsky^[28]、R.J. Field^[34~38]、E. Koros^[34, 39, 40]、R. Noyes^[34, 35, 41~48]、M. Orban^[40, 49, 50]、P. Gray^[51, 52]和 S.K. Scott^[51~53]等在理论和实验上开展了新的研究, 做出了一系列贡献。他们的研究成果强有力地说服了化学家, 使他们认识到化学振荡、化学波以及非线性化学动力学的所有组成部分所包含的现象是非常值得研究的。I. Prigogine 由于非平衡态耗散结构理论的研究获得了 1977 年的诺贝尔奖。B.P. Belousov 和 A.M. Zhabotinsky 等人也因 BZ 反应的研究获得了 1980 年前苏联列宁奖。

近 30 年来, 人们在许多液相、气相、固相化学反应体系中观察到了化学振荡和化学混沌等非线性化学动力学现象, 但主要以液相、气相中的非线性化学动力学研究居多。

1.2 液相中的化学振荡和混沌的研究

在液相反应中,除了某些化学反应和热效应耦合所引起的振荡现象(如属于一级放热反应的环氧丙醇的水解反应)以外,大部分化学振荡现象涉及的动力学过程十分复杂,特别是许多振荡现象涉及非均相反应和非均相过程。至今,大部分化学振荡体系的行为尚不完全清楚。在真正由化学反应单独引起化学振荡现象的体系中,只有两个体系的机理已经了解得比较好^[2],一个是 Bray 反应,即 H_2O_2 被 $\text{I}_2\text{-HIO}_3$ 催化分解的反应,另一个就是 Belousov-Zhabotinsky 反应(简称 BZ 反应)。

20 世纪 70 年代, Noyes 和他的合作者重新研究了 Bray 反应,通过实验和数学模型的分析,建立了非平衡态热力学研究的理论基础,成功地使化学界人士相信 Bray 反应代表了一个真正的振荡反应子^[27]。随后美国 Eugene 大学、比利时 Brussels 大学以及南斯拉夫 Belgrade 大学的研究人员又对 Bray 反应进行了进一步的深入研究,发现了许多新的现象,但没有提出确切的模型用数值模拟进行验证^[46]。

BZ 反应是目前最引人注目的实验研究和理论分析对象,这是因为这个反应体系比起生物振荡体系来说要远为简单,却可以呈现出丰富多彩的和生物自组织现象很类似的时空有序现象(化学振荡、空间结构、化学波等)。尽管人们对 BZ 反应做了大量的实验研究和理论分析,但产生时空有序现象的详细机理仍然不完全清楚。目前普遍为人们接受的是由 Field、Koros 和 Noyes^[34]提出的关于在硫酸介质中以金属铈离子($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$)作催化剂的条件下丙二酸被溴酸氧化的机理,简称为 FKN 机理。Field、Koros 和 Noyes^[35]还在 FKN 机理基础上,提出了著名的化学模型 Oregonator。在 FKN 机理和 Oregonator 模型的基础上, K. Showalter、R.M. Noyes 和 K. Bar-Eli 提出了 SNBE 机理^[42]。由于 FKN 机理并不能很好解释非催化类振荡反应,为此 M. Orban、E. Koros 和 R.M. Noyes^[49]在 FKN 机理的基础上,提出了非催化振荡反应的基本模型 OKN 机理。此后,又相继有许多学者提出了 BZ 反应的新的反应机理^[50]。表 1.1 给出了 BZ 反应机理及模拟研究的简单回顾。

表 1.1 BZ 反应机理及模拟研究简单回顾

年份	反应机理及模拟研究
1972	FKN 机理 ^[34]
1974	Field 和 Noyes-Oregonator ^[36]
1975	Field-可逆的 Oregonator ^[54]
1975—1979	Edelson 等计算 ^[55, 56]

续表

年份	反应机理及模拟研究
1978	SNBE 计算, Rosselot 和 Wegmann-斑图 ^[42]
1980	Janz 等-P feedback, Pikovsky-斑图 ^[57]
1982	Ganapathisubramanian 和 Noyes ^[58] , Rinzel 和 Troy-分析 ^[59]
1983	De Kepper 和 Bar-Eli ^[60]
1984	Rinzel 和 Schwartz, Ringland 和 Turner-斑图 ^[61]
1985	Richetti 和 Arneodo ^[62]
1987	Barkley, Ringland 和 Turner ^[61] , Richetti 等 ^[63, 64]
1987	Edblom, Gyorgi, Orban 和 Epstein ^[50]
1988	Bar-Eli 和 Noyes ^[65]
1988—1989	Gyorgyi 和 Field ^[66~68]
1990	Rabai 和 Epstein ^[69]
1996	Rabai 等 ^[70]
1996	Chinake 和 Simoyi ^[71]

在过去的 30 年中, 封闭系统 (批处理反应器) 中的 BZ 反应研究逐渐被更深层的开放流动系统 (CSTR, continuous stirred tank reactor) 中的 BZ 反应研究所代替。因为 CSTR 系统的实验和理论研究可以使人们观察到许多前所未见的复杂现象, 如多定态、双稳态、拟周期和混沌等。Sorensen^[72]于 1974 年报道了有关 CSTR 中复杂振荡模式的实验研究, 记录了一个典型的“迸发图型” (bursting pattern)。1975 年 Marek 和 Svobodova^[73]在实验中也发现了和 Sorensen 实验相同的“迸发图型”, 并研究了进料速率对振幅、周期和波形的影响。此后, CSTR 中的 BZ 反应得到研究人员的广泛重视, 取得了一系列研究成果^[74~88]。表 1.2 给出了 CSTR 中 BZ 反应实验研究的简单回顾。

在液相中, 除了 BZ 反应和 Bray 反应外, 到目前为止最引人注意的由卤氧元素控制的松弛振荡反应子是由 Briggs 和 Rauscher^[89]把 Briggs-Liebhaufsky 和 Belousov-Zhabotinsky 反应中的元素混合后发现的 Briggs-Rauscher 模型。有关这个反应机理的典型描述由 Noyes 和 Furrow^[41], 以及 De Kepper 和 Epstein^[90]给出。另外, 苯甲醛的自氧化反应、环氧丙醇的水解反应等许多化学振荡现象也得到了进

一步的研究^[50]。

表 1.2 CSTR 中 BZ 反应实验研究简单回顾

年份	BZ 反应实验研究
1964, 1973	Zhabotinsky, Zaikin, Vavilin ^[74~77]
1974	Sorensen ^[72]
1975	Marek 和 Svobodova ^[73] , Marek 和 Stuchl ^[78]
1976	De Kepper, Rossi 和 Pacault ^[79]
1976—1981	Graziani, Hudson 和 Schmitz ^[80]
1978	Rossoler 和 Wegmann ^[81]
1980	Maselko ^[82, 83]
1980—1982	Bordeaux-1(见 Scott) ^[53]
1981—1983	Roux 和 Rossi ^[84]
1985	Hourai, Kotake 和 Kuwata ^[85]
1985—1987	Bordeaux-2 ^[53]
1986	Maselko 和 Swinney ^[86]
1987	Rabai 和 Beck ^[87]
1990	Rabai 和 Epstein ^[88]

化学振荡器能够显示出倍周期序列、混沌、多模式振荡和拟周期等复杂的动力学行为。M. Eiswirth、A. Freund 和 J. Ross^[91]利用化学计量学网络分析方法(SNA)的结果,依据化学振荡器用途,对反应机理和化学模型进行了分类。反应机理的划分严格地限于简单振荡器(如振荡器仅包含一个不稳定特性)。表 1.3 列出了简单振荡器模型的反应机理分类。表 1.4 给出了简单振荡器的抽象模型和分类。

表 1.3 简单振荡器模型的反应机理分类

反应机理	振荡器类别
FKN 机理 ^[34]	Oregonator
SNB 机理 ^[42]	Oregonator
OKN 机理 ^[49]	Oregonator
NFT 机理 ^[92]	简化的 NFT 机理
乙二酸中的 BZ 反应(修正的 Oregonator) ^[37]	Oregonator

续表

反应机理	振荡器类别
$\text{BrO}_3^-/\text{Mn}^{2+}/\text{SO}_3^{2-}$ 反应 ^[93]	简化的 NFT 机理
$\text{BrO}_3^-/\text{Mn}^{2+}$ /次磷酸盐反应 ^[94, 95]	Oregonator
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-/\text{ClO}_2^-$ 反应 ^[96]	简化的 NFT 机理
$\text{BrO}_3^-/\text{I}^-$ 反应 ^[97]	简化的 NFT 机理
$\text{ClO}_2^-/\text{I}^-$ 反应 ^[98]	简化的 NFT 机理
Briggs-Rauscher 反应 ^[89, 90, 99, 100]	Oregonator
混合的 Landolt 反应 L1 ^[50]	修正的 Frank 模型
混合的 Landolt 反应 L2 ^[101]	修正的 Frank 模型
BrO_3^- 混合的 Landolt 振荡器 ^[101]	修正的 Frank 模型
2,3-环氧-1-丙醇的非吸热水解反应 ^[91]	Sel'kov 模型
过氧化物酶催化的 NADH 氧化反应 ^[102]	修正的 Frank 模型

表 1.4 简单振荡器的抽象模型和分类

抽象模型	振荡器类别
Oregonator ^[36]	Oregonator
修订的 Oregonator 形式 A 和 B ^[103]	Oregonator
Franck 模型 ^[104, 105]	修正的 Frank 模型
Sel'kov 模型及其变形 ^[106, 107]	Sel'kov 模型
Brusselator ^[108]	Sel'kov 模型
CSTR 中的放热反应 ^[109]	Sel'kov 模型
Higgins 模型 ^[110, 111]	修正的 Franck 模型
Papain 模型 ^[112, 113]	Sel'kov 模型

1.3 气相中的化学振荡和混沌的研究

气相反应中振荡和混沌行为的存在已经在许多实验和数值模拟中得到证实。Gray 和 Scott^[52]、Griffiths^[115, 116]、Griffiths 和 Scott^[116]对气相中的非线性现象进行了介绍和综述。气相反应中可能最令人感兴趣的最简单的非线性行为是热爆炸。气相反应通常都是放热反应，温度起到自催化的作用。气相反应是真正的化学自催化反应，特别是包括氧气存在的氧化反应。这样的链分支反应能够引起奇

特的非线性现象。如果自热和化学紧密地联系在一起, 则任何现象都是可能发生的。

气相燃烧中 CSTR 技术的应用开始于 20 世纪 50 年代^[117]。基于 CSTR 反应上的实验技术能够得到推广发展, 并帮助在燃烧过程中理解如冷火焰、多态点火等特征现象, 主要应归功于英国 Leeds 大学 P. Gray 教授的贡献。Naples 大学的研究人员也做出了很大的努力^[118, 119]。

以前在封闭系统中, 观察到的冷火焰为单一的温度和压力脉冲, 或是某一特定环境下作为伴随着部分反应物的转变的几种温度和压力振荡的一种有限的连续。封闭系统中发生的多态点火, 基本上被视为一种具有有限反应物的完全转变的大的温度和压力脉冲, 其性质由先于点火出现的一个或多个冷火焰决定。CSTR 技术能够得到下面的实验现象: 在开放系统中, 冷火焰是周期的, 它的周期与热动力学反应机理有关; 单态点火可作为一种周期形式发生在开放系统中, 此时周期性由反应时间和进料时间的相互作用决定; 多态点火, 又称为复杂波形振荡, 也可以周期性地产生, 其周期性由热动力学反应机理、反应时间和进料时间的相互作用决定。

CSTR 技术的采用使气相燃烧的非线性动力学研究有了更深一步的发展。事实上, 非吸热燃烧过程具有较强的非线性特性, 在 CSTR 中可以产生多定态、临界性、不同形式的稳定性, 以及简单和复杂的振荡行为。Uppal 等人^[119, 120]和 Kubicek 等人^[121]的开创性工作已广为燃烧研究工作者所熟悉。而且, 由于 Leeds 大学和 Naples 大学科研人员的共同努力, 分叉理论的定理开始应用于化学反应系统。

到目前为止, 气相燃烧系统中, 有关 $\text{CO} + \text{O}_2$ 系统和 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 系统的非线性化学动力学研究最为人们所熟悉。表 1.5 给出了 $\text{CO} + \text{O}_2$ 系统的研究简史, 表 1.6 给出了 $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 系统的研究简史。

表 1.5 $\text{CO} + \text{O}_2$ 系统振荡反应研究简史

年份	人 名
1939—1951	Ashmore 和 Norrish ^[122]
1964	Dickens, Dove 和 Linnett ^[123]
1968	Linnett, Reuben 和 Wheatley ^[124]
1976	McCaffery 和 Berlad ^[125]
1977	Aleksandrov 和 Azatyan ^[126]
1981—1982	Bond, Gray 和 Griffiths ^[127] , Scott ^[128]
1985	Gray, Griffiths 和 Scott ^[129, 130]