

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕУСТОЙЧИВЫХ РЕЖИМОВ ОРЕГОНАТОРА

© 2020 Л.А. Прокудина, С.У. Турлакова
Южно-Уральский государственный университет
(454080 Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, д. 76)
E-mail: prokudinala@susu.ru, turlakovas@su.ru
Поступила в редакцию: 09.01.2020

Представлена система дифференциальных уравнений в частных производных, являющаяся математической моделью химически активной системы (орегонатора) с диффузионным типом связи между компонентами. Актуальность исследования систем с диффузией связана с проблемой происхождения и формирования пространственных структур в химических, биологических, экологических системах. Записаны уравнения для стационарного состояния системы. Осуществлен переход от исходной системы дифференциальных уравнений к системе дифференциальных уравнений в возмущениях. Разработаны вычислительные алгоритмы для расчета параметров модели орегонатора. Проведены численные исследования представленной модели в пакете MATLAB. Рассчитаны стационарные состояния орегонатора для различных значений стехиометрического коэффициента, отвечающие физическому смыслу процесса. Стехиометрический коэффициент является бифуркационным параметром системы и каждому его значению соответствует единственное положительное стационарное решение. Выведено дисперсионное уравнение. Критерием неустойчивости являются положительные значения как скорости роста, так и частоты возмущений в орегонаторе. Осуществлено численное моделирование устойчивости стационарного состояния по отношению к возмущениям. Выявлены два типа неустойчивости в орегонаторе: смена устойчивости и колебательная неустойчивость. Результаты вычислительных экспериментов показали, что диффузия компонентов порождает более неустойчивые моды с волновыми числами, отличными от нуля. Это свидетельствует о дополнительной диффузионной неустойчивости, являющейся механизмом образования пространственных структур.

Ключевые слова: орегонатор, стационарные решения, неустойчивые режимы, диффузионная неустойчивость.

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Прокудина Л.А., Турлакова С.У. Численное моделирование неустойчивых режимов орегонатора // Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2020. Т. 9, № 4. С. 24–32. DOI: 10.14529/cmse200402.

Введение

Колебательные реакции Белоусова—Жаботинского являются базовыми моделями для исследования процессов самоорганизации, включая образование неоднородных по пространству распределений концентраций реагирующих веществ в химических, биохимических, экологических системах и инженерных приложениях [1–6]. Наиболее известной моделью является орегонатор [8], который представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций компонентов. В данной статье представлена математическая модель орегонатора как система трех дифференциальных уравнений в частных производных с учетом диффузии компонентов.

Механизм реакции модели Белоусова—Жаботинского обоснован учеными Р. Филдом, Е. Кёрсом, Р. Нойесом [9–12] и получил название ФКН-механизма. Разработка хорошо обоснованного механизма реакции Белоусова—Жаботинского обеспечила основу как для теоретических, так и для экспериментальных исследований.

Работы в изучении реакции Белоусова—Жаботинского направлены на уточнение кинетических констант модели орегонатор [5, 6], численное моделирование ее стационарных состояний и колебательных режимов [7, 8, 13, 14].

Целью работы является численное исследование ФКН-модели орегонатора, изучение влияния стехиометрического коэффициента, диффузии компонентов на неустойчивые режимы орегонатора. Для достижения этой цели решены следующие задачи:

- разработан алгоритм расчета параметров модели с учетом диффузии компонентов;
- по результатам экспериментальных данных авторов модели [11] рассчитаны стационарные состояния исследуемой системы;
- выведено дисперсионное уравнение, численно исследованы неустойчивые режимы орегонатора с учетом диффузии компонентов.

Статья организована следующим образом. В разделе 1 представлена математическая модель орегонатора с учетом диффузии компонентов, а также записана система уравнений для стационарного состояния в зависимости от различных значений стехиометрического коэффициента. В разделе 2 осуществлен вывод дисперсионного уравнения, разработаны вычислительные алгоритмы с целью численного исследования развития возмущений в исследуемой системе. В разделе 3 представлены проведенные в пакете MATLAB вычислительные эксперименты по нахождению неустойчивых параметров орегонатора. В заключении отражены результаты вычислительных экспериментов для неустойчивых режимов орегонатора.

1. Математическая модель орегонатора

Математическая модель орегонатора, описывающая изменение во времени концентрации промежуточных продуктов X , Y , Z с учетом диффузии компонентов, имеет вид [8, 13]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2 + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= -k_1AY - k_2XY + f k_5Z + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial Z}{\partial t} &= k_3AX - k_5Z + D_Z \frac{\partial^2 Z}{\partial \xi^2},\end{aligned}\quad (1)$$

где X — концентрация бромистой кислоты $HBrO_2$; Y — концентрация бромидида Br^{-1} ; Z — концентрация церия Ce^{4+} ; A — бромат-ион BrO_3^- ; параметр модели f — стехиометрический коэффициент; k_i — константы скоростей прямых реакций; D_X, D_Y, D_Z — коэффициенты диффузии компонентов.

Однородное стационарное состояние системы (1) определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}k_1AY_0 - k_2X_0Y_0 + k_3AX_0 - 2k_4X_0^2 &= 0, \\ -k_1AY_0 - k_2X_0Y_0 + f k_5Z_0 &= 0, \\ k_3AX_0 - k_5Z_0 &= 0.\end{aligned}\quad (2)$$

Стационарные состояния системы $X_0 > 0$, $Y_0 > 0$, $Z_0 > 0$ для различных значений стехиометрического коэффициента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Стационарные состояния системы

f	$X_0 \cdot 10^{-8}$	$Y_0 \cdot 10^{-17}$	$Z_0 \cdot 10^{-13}$
0,1500	0,1811	0,0068	0,2282
0,2500	0,1969	0,0122	0,2481
0,3500	0,2126	0,0190	0,2679
0,4500	0,2284	0,0271	0,2878
0,5500	0,2441	0,0352	0,3076
0,6500	0,2599	0,0443	0,3274
0,7500	0,2756	0,0535	0,3473
0,8500	0,2914	0,0644	0,3671

Зависимости стационарных решений системы (2) от значений стехиометрического коэффициента представлены на рис. 1. Увеличение значения f приводит к увеличению значений концентраций веществ. Причем для переменных X и Z выражаются линейными зависимостями, а для переменной Y — нелинейными.

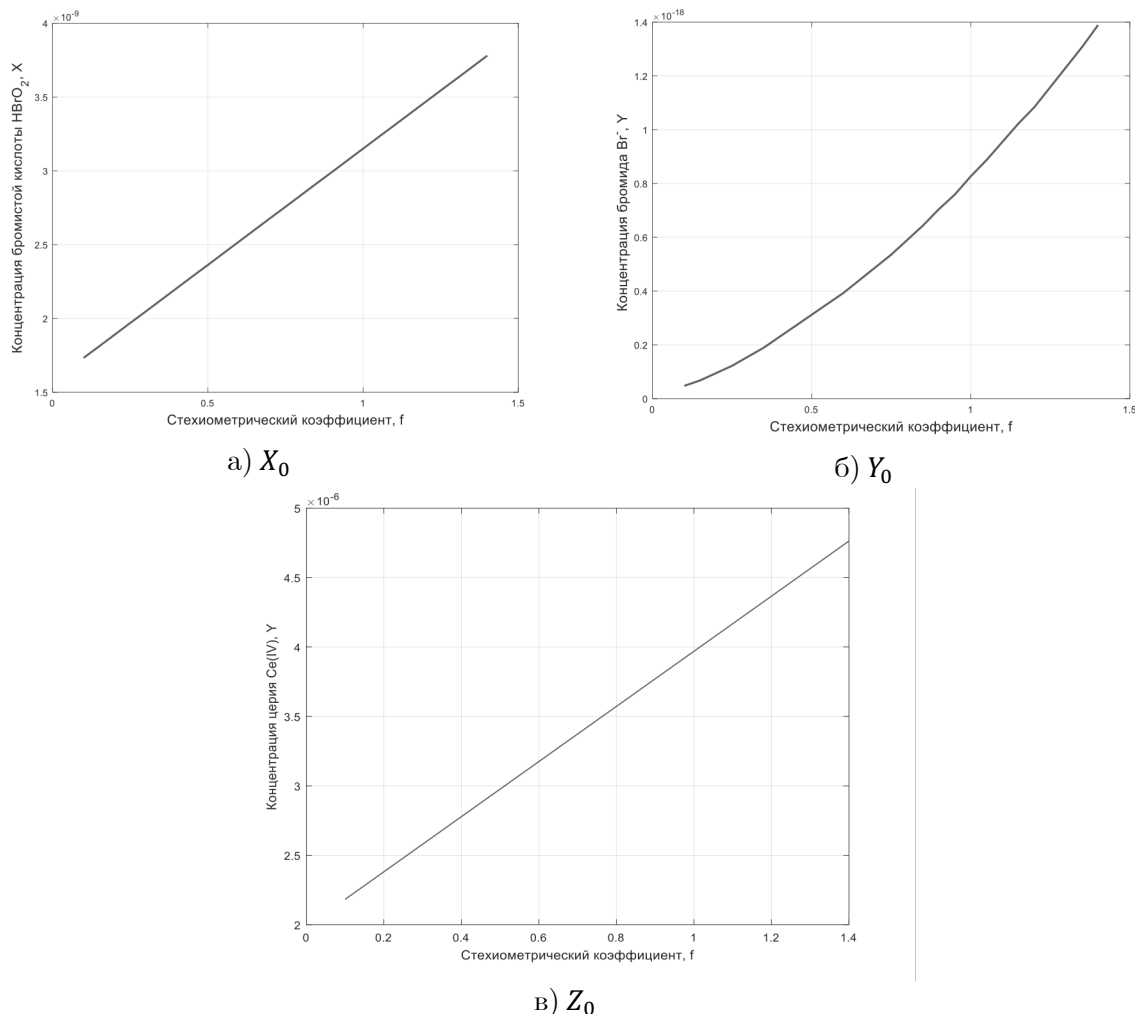


Рис. 1. Зависимость стационарных решений от стехиометрического коэффициента f

2. Моделирование развития возмущений в орегонаторе

Представим в системе (1) $X = X_0 + x$, $Y = Y_0 + y$, $Z = Z_0 + z$, где x , y , z — возмущения, и перейдем к системе дифференциальных уравнений в возмущениях с учетом диффузии компонентов [8, 13]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= a_1x + a_2y + a_3xy + a_4x^2 + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= b_1y + b_2x + b_3z + b_4xy + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial z}{\partial t} &= c_1x + c_2z + D_z \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где коэффициенты системы имеют вид:

$$\begin{aligned} a_1 &= -k_2Y_0 + k_3A - 4k_4X_0, & a_2 &= k_1A - k_2X_0, & a_3 &= -k_2, & a_4 &= -2k_4, \\ b_1 &= -k_1A - k_2X_0, & b_2 &= -k_2Y_0, & b_3 &= fk_5, & b_4 &= -k_2, \\ c_1 &= k_3A, & c_2 &= -k_5. \end{aligned}$$

Из системы (3) выведем дисперсионное уравнение, исследуя устойчивость стационарного состояния по отношению к возмущениям

$$x(\xi, t) = e^{k\xi - \omega t},$$

$$\begin{vmatrix} a_1 + i\omega - k^2 D_x & a_2 & 0 \\ b_2 & b_1 + i\omega - k^2 D_y & b_3 \\ c_1 & 0 & c_2 + i\omega - k^2 D_z \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Раскрыв определитель (4), получим дисперсионное уравнение

$$\omega^3 - ip_1\omega^2 + p_2\omega - ip_3 = 0, \quad (5)$$

где $\omega = \omega_r + i\omega_i$;

ω_r — частота возмущений; ω_i — скорость роста возмущений; k — волновое число;

$p_1 = a_1 + b_1 + c_2 - k^2(D_x + D_y + D_z)$;

$p_2 = (a_1 + b_1 - k^2(D_x + D_y))(c_2 - k^2 D_z) + (a_1 - k^2 D_x)(b_1 - k^2 D_y) - a_2 b_2$;

$p_3 = (a_1 - k^2 D_x)(b_1 - k^2 D_y)(c_2 - k^2 D_z) + a_2 b_3 c_1 - a_2 b_2 (c_2 - k^2 D_z)$.

Критерием неустойчивости исследуемой системы являются условия: $\omega_i > 0$ и хотя бы один корень уравнения (5) должен иметь положительную действительную часть. Разработан алгоритм вычисления корней дисперсионного уравнения (5).

Алгоритм включает в себя следующие шаги:

Шаг 1. Инициализация параметров системы.

Шаг 2. Создание таблицы стационарных решений.

Шаг 3. В цикле по волновому числу k расчет коэффициентов дисперсионного уравнения (5).

Шаг 4. Решение дисперсионного уравнения (5) и выбор корней.

3. Вычислительные эксперименты

В соответствии с алгоритмом в пакете MATLAB написана программа вычисления частоты и скорости роста возмущений для различных значений параметра f и коэффициентов диффузии модели (3). Проведена серия вычислительных экспериментов по выделению неустойчивых режимов в орегонаторе для значений коэффициентов диффузии $D_x = 0,008$; $D_y = 0,016$; $D_z = 0,00001$. Обнаружены различные типы неустойчивости орегонатора. На рис. 2 представлена зависимость частоты от волнового числа для параметра $f = 0,15$ для различных типов неустойчивости.

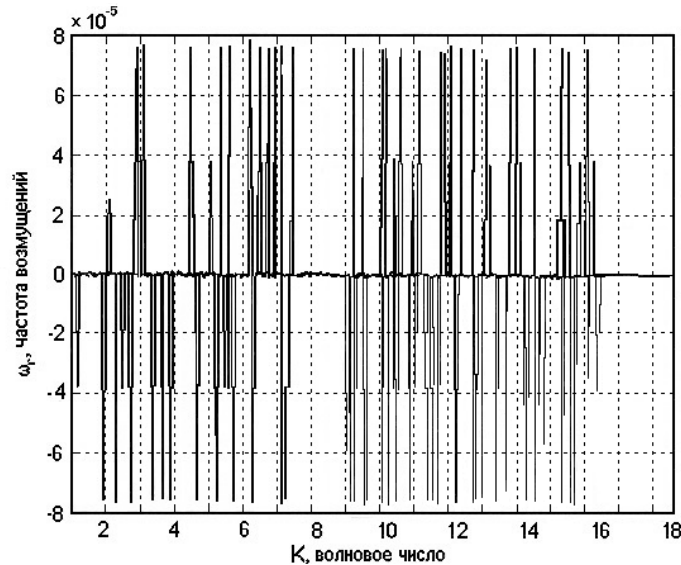


Рис. 2. Зависимость частоты возмущений от волнового числа

Из рис. 2 видно, что частота принимает положительные, отрицательные и нулевые значения для различных волновых чисел. Для $\omega_r < 0$ такой режим лишен физического смысла.

Другие два типа неустойчивости:

- 1) смена устойчивости ($\omega_i > 0, \omega_r = 0$);
- 2) колебательная неустойчивость ($\omega_i > 0, \omega_r > 0$).

Для режима колебательной неустойчивости значения частоты и скорости роста возмущений в орегонаторе представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения частоты и скорости роста возмущений для $f = 0,15$

Волновое число (K)	Частота возмущений (ω_r)	Скорость роста возмущений (ω_i)
1	$5,6702 \cdot 10^{-7}$	10000,3613
2	$2,7805 \cdot 10^{-8}$	10000,4096
3	$7,6371 \cdot 10^{-5}$	10000,4893
4	$8,1528 \cdot 10^{-7}$	10000,6014
5	$1,7974 \cdot 10^{-7}$	10000,7456
6	$1,2412 \cdot 10^{-7}$	10000,9215
7	$7,4676 \cdot 10^{-7}$	10001,1302

В табл. 3 приведены значения волновых чисел, соответствующих режиму смены устойчивости ($D_x = 0,008$; $D_y = 0,016$; $D_z = 0,00001$).

Таблица 3

Режим смены устойчивости для $f = 0,15$

№	K , волновое число
1	1,0018
2	1,0019
3	1,0026
4	1,0027
5	1,0034
6	1,0036
7	1,0042

На рис. 3 представлена графическая зависимость скорости роста возмущений от волнового числа для набора коэффициентов диффузии $D_x = 0,018$; $D_y = 0,006$; $D_z = 0,0001$, соответствующая режиму смены устойчивости. Для различных наборов коэффициентов диффузии величина скорости роста возмущений в орегонаторе меняется незначительно.

Из рис. 3 видно, что неустойчивые режимы орегонатора существуют для всех $k \geq 0$. Минимальное значение скорости роста возмущений соответствует $k = 0$. Режимы с $k > 0$, соответствующие учету диффузии компонентов, имеют большую величину ω_i . Такая неустойчивость называется диффузионной.

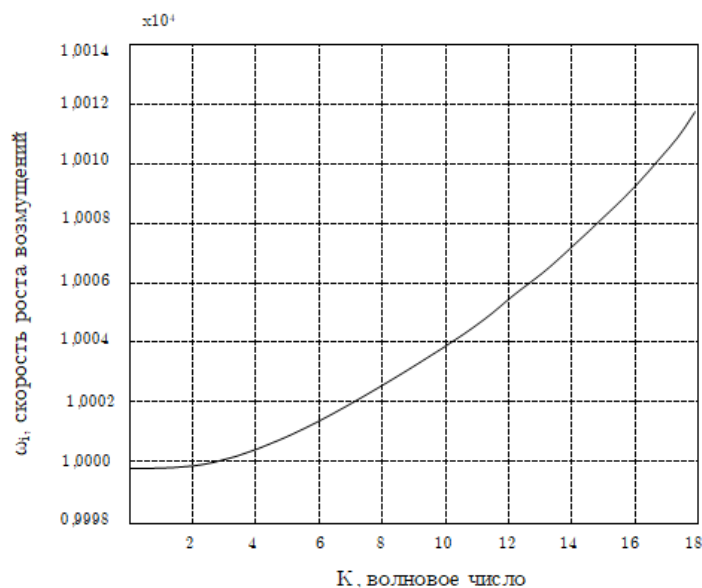


Рис. 3. Зависимость скорости роста возмущений от волнового числа

Заключение

В статье рассмотрена задача численного моделирования неустойчивых режимов орегонатора. Для орегонатора рассчитаны стационарные режимы при различных значениях стехиометрического коэффициента, каждому значению которого соответствуют стационарные состояния, имеющие физический смысл ($X_0 > 0$, $Y_0 > 0$, $Z_0 > 0$).

Вычислительные эксперименты, проведенные в рамках модели (3), показали, что стационарное состояние орегонатора неустойчиво.

Выведено дисперсионное уравнение, разработаны алгоритмы расчета частоты, скорости роста возмущений в орегонаторе для различных значений коэффициентов диффузии и стехиометрического коэффициента.

Проведена серия вычислительных экспериментов и выделены два неустойчивых режима орегонатора: смена устойчивости ($\omega_i > 0$, $\omega_r = 0$); колебательная неустойчивость ($\omega_i > 0$, $\omega_r > 0$).

Диффузия компонентов в исследуемой модели порождает моды с $k \neq 0$, которые более неустойчивы, чем моды с $k = 0$. Это позволяет говорить о дополнительной диффузионной неустойчивости, которая согласно работе Тьюринга [15], является механизмом образования пространственных структур.

Полученные результаты исследований могут использоваться для дальнейшего исследования образования пространственных структур в химических, биологических системах.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации прикладных научных исследований в рамках базовой части Государственного задания «Разработка, исследование и реализация алгоритмов обработки данных динамических измерений пространственно-распределенных объектов», техническое задание 8.9692.2017/8.9 от 17.02.2017.

Литература

1. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реактивов. М.: Химия, 1981. 198 с.
2. Жаботинский А.М. Концентрационные колебания. М.: Наука, 1974. 179 с.

3. Жаботинский А.М. Периодические реакции окисления в жидкой фазе // Доклады Академии наук СССР. 1964. Т. 157. С. 392–395.
4. Жаботинский А.М. Периодический процесс окисления малоновой кислоты в растворе (исследование кинетики реакции Белоусова) // Биофизика. 1964. Т. 9. С. 306–311.
5. Икрамов Р.Д., Мустафина С.А. Численное исследование динамики расширенной модели реакции Белоусова—Жаботинского // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 9(51). С. 124–128. DOI: 10.18454/IRJ.2016.51.161.
6. Икрамов Р.Д., Мустафина С.А. Алгоритм поиска констант скоростей колебательной реакции на примере реакции Белоусова—Жаботинского // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 1, № 22. С. 87–91.
7. Прокудина Л.А. Моделирование неустойчивости орегонатора с диффузией // Нелинейный мир. 2014. Т. 12, № 1. С. 42–47.
8. Прокудина Л.А., Турлакова С.У. Математическое моделирование стационарного состояния и колебательных режимов орегонатора // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2018. Т. 7, № 1. С. 5–15. DOI: 10.14529/cmse180101.
9. Field R.J., Koros E., Noyes R. Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate–Cerium–Malonic Acid System // Journal of the American Chemical Society. 1972. Vol. 94, no. 25. P. 8649–8664. DOI: 10.1021/ja00780a001.
10. Field R.J., Noyes R.M. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction // Journal of Chemical Physics. 1974. Vol. 60, no. 5. P. 1877–1884. DOI: 10.1063/1.1681288.
11. Edelson D., Field R.J., Noyes R.M. Mechanistic Details of the Belousov–Zhabotinskii Reaction // International Journal of Chemical Kinetics. 1975. Vol. 7. P. 417–432. DOI: 10.1021/j100381a039.
12. Koros E., Orban M. Uncatalysed oscillatory chemical reactions // Nature. 1978. Vol. 273. P. 371–372. DOI: 10.1038/273371b0.
13. Prokudina L.A., Kholpanov L.P. Nonlinear Development of Perturbations of Diffusion–Complicated Autocatalytic Reaction // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2004. Vol. 38(6). P. 636–643. DOI: 10.1007/s11236-005-0037-0.
14. Prokudina L.A., Turlakova S.U. Mathematical Modeling of Oscillatory Regimes in Oregonator // II International Ural Conference on Measurements, UralCon 2017 (Chelyabinsk, Russia, 2017). 2017. P. 113–117.
15. Turing A.M. The Chemical Basis for Morphogenesis // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1952. B 237. P. 37–72.

Прокудина Людмила Александровна, д.ф.-м.н., профессор, кафедра вычислительной математики и высокопроизводительных вычислений, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (Челябинск, Российская Федерация)

Турлакова Светлана Ульмджиевна, к.ф.-м.н., доцент, кафедра вычислительной математики и высокопроизводительных вычислений, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (Челябинск, Российская Федерация)

NUMERICAL SIMULATION OF UNSTABLE OREGONATOR REGIMES

© 2020 L.A. Prokudina, S.U. Turlakova

South Ural State University

(pr. Lenina 76, Chelyabinsk, 454080 Russia)

E-mail: prokudinala@susu.ru, turlakovasusu@susu.ru

Received: 09.01.2020

A system of partial differential equations is presented, which is a mathematical model of a chemically active system (oregonator) with a diffusive type of coupling between components. The relevance of the study of systems with diffusion is related to the problem of the origin and forming of spatial structures in chemical, biological, and ecological systems. Equations for the stationary state of the system are written. The transition from the original system of differential equations to the system of differential equations in perturbations is performed. Computational algorithms have been developed for calculating the parameters of the oregonator model. Numerical studies of the presented model are carried out in the MATLAB package. Stationary States of the oregonator are calculated for different values of the stoichiometric coefficient that correspond to the physical meaning of the process. The stoichiometric coefficient is a bifurcation parameter of the system, and each of its values corresponds to a single positive stationary solution. The dispersion equation is derived. The instability criterion is the positive values of both the growth rate and the frequency of disturbances in the oregonator. Numerical modeling of the stability of the stationary state with respect to perturbations is carried out. Two types of instability in the oregonator are identified: change of stability and oscillatory instability. The results of computational experiments have shown that the diffusion of components generates more unstable modes with wave numbers other than zero. This indicates additional diffusive instability, which is a mechanism for the formation of spatial structures.

Keywords: oregonator, stationary solutions, unstable modes, diffusion instability.

FOR CITATION

Prokudina L.A., Turlakova S.U. Numerical Simulation of Unstable Oregonator Regimes. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Computational Mathematics and Software Engineering*. 2019. Vol. 9, no. 4. P. 24–32. (in Russian) DOI: 10.14529/cmse200402.

This paper is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial 3.0 License which permits non-commercial use, reproduction and distribution of the work without further permission provided the original work is properly cited.

References

1. Voltaire B.V., Salnikov I.E. Stability of Operating Modes of Chemical Reagents. M.: Chemistry, 1981. 198 p.
2. Zhabotinsky A.M. Concentration Auto-Oscillations. M.: Nauka, 1974. 179 p. (in Russian)
3. Zhabotinskiy A.M. Periodic Liquid Phase Reactions. Proc. Ac. Sci. USSR, 1964. Vol. 157. P. 392–395. (in Russian)
4. Zhabotinskiy A.M. Periodic Process of the Oxidation of Malonic Acid in Solution (Study of Kinetics of Belousov's Reaction). Biofizika. 1964. Vol. 9. P. 306–311. (in Russian)
5. Ikramov R.D., Mustafina S.A. A Numerical Study of the Dynamics of an Extended Reaction Model of Belousov–Zhabotinsky. International Research Journal. 2016. no. 9(51). P. 124–128. (in Russian) DOI: 10.18454/IRJ.2016.51.161.
6. Ikramov R.D., Mustafina S.A. Search Algorithm for the Rate Constants of an Vibrational Reaction Using the Example of the Belousov–Zhabotinsky Reaction. Bashkir Chemical Journal. 2015. Vol. 1, no. 22. P. 87–91. (in Russian)

7. Prokudina L.A. Mathematical Modeling of Oregonator with a Diffusion Type Communication. *Journal of Computational and Engineering Mathematics*. 2016. Vol. 3, no. 2. P. 48–56.
8. Prokudina L.A., Turlakova S.U. Mathematical Modelling of Stationary State and Oscillatory Regimes in Oregonator. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Computational Mathematics and Software Engineering*. 2018. Vol. 7, no. 1. P. 5–15. DOI: 10.14529/cmse180101.
9. Field R.J., Koros E., Noyes R. Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate–Cerium–Malonic Acid System. *Journal of the American Chemical Society*. 1972. Vol. 94, no. 25. P. 8649–8664. DOI: 10.1021/ja00780a001.
10. Field R.J., Noyes R.M. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction. *Journal of Chemical Physics*. 1974. Vol. 60, no. 5. P. 1877–1884. DOI: 10.1063/1.1681288.
11. Edelson D., Field R.J., Noyes R.M. Mechanistic Details of the Belousov–Zhabotinskii Reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*. 1975. Vol. 7. P. 417–432. DOI: 10.1021/j100381a039.
12. Koros E., Orban M. Uncatalysed oscillatory chemical reactions. *Nature*. 1978. Vol. 273. P. 371–372. DOI: 10.1038/273371b0.
13. Prokudina L.A., Kholpanov L.P. Nonlinear Development of Perturbations of Diffusion–Complicated Autocatalytic Reaction. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2004. Vol. 38(6). P. 636–643. DOI: 10.1007/s11236-005-0037-0.
14. Prokudina L.A., Turlakova S.U. Mathematical Modeling of Oscillatory Regimes in Oregonator. II International Ural Conference on Measurements, UralCon 2017 (Chelyabinsk, Russia, 2017). 2017. P. 113–117.
15. Turing A.M. The Chemical Basis for Morphogenesis. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*. 1952. B 237. P. 37–72.