

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАЗВИТИЕ ВОЗМУЩЕНИЙ В ОРЕГОНАТОРЕ С ДИФФУЗИЕЙ

Л.А. Прокудина¹

Представлена модель Филда–Нойеса–Кёрса реакции Белоусова–Жаботинского, называемая орегонатором, с учетом диффузии компонентов и внешнего воздействия. Найдены стационарные решения системы. Представлены результаты вычислительных экспериментов по неустойчивости системы с учетом диффузии и внешнего воздействия, выделены два типа неустойчивых режимов.

Ключевые слова: орегонатор; неустойчивость; возмущения; диффузия; колебательные режимы; внешнее воздействие.

С середины 60-х годов XX века и по настоящее время большое значение придается управлению режимом колебаний в химически реагирующих системах с помощью внешнего воздействия на исследуемую систему [1]. В работе исследуется облучение раствора (реакция Белоусова–Жаботинского) ультрафиолетовым излучением. С помощью УФ-излучения можно деформировать области существования колебаний и получать колебательные режимы при тех условиях, где их нет в отсутствие облучения. В экспериментах [1] были получены сложные режимы колебаний, которые наблюдаются в очень узких интервалах изменения параметров, и получить их с помощью подбора реагентов не удастся. Также примеры теоретического и экспериментального изучения внешнего воздействия можно найти на биохимические, биологические процессы, описываемые уравнениями «реакция–диффузия» [2]. К числу актуальных проблем в биологии относятся динамика распространения числа пораженных клеток в живом организме, в том числе мутированных клеток при лейкемии, цитокининов при атеросклерозе [3, 4]. Ультрафиолетовое излучение – результат остановки клеточного цикла [5].

В данной работе представлены результаты математического моделирования в орегонаторе с учетом диффузии компонентов при внешнем воздействии. Показана возможность получения новых стационарных состояний, колебательного режима для автокаталитической реакции с диффузией. К математическим моделям химически-реагирующих систем как математически подобным обращаются в своей работе биологи, экологи.

Математическая модель орегонатора с учетом диффузии компонентов [6] и внешнего воздействия (параметр P) имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= k_1 AY - k_2 XY + k_3 BX - 2k_4 X^2 + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= -k_1 AY - k_2 XY + f k_5 Z + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial \xi^2} + P, \\ \frac{\partial Z}{\partial t} &= k_3 BX - k_5 Z + D_Z \frac{\partial^2 Z}{\partial \xi^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где X – концентрация бромистой кислоты HBrO_2 , Y – концентрация бромидов Br^- , Z – концентрации церия IV, D_X , D_Y , D_Z – коэффициенты диффузии компонентов, f – стехиометрический коэффициент.

Стационарные состояния системы. Однородное стационарное состояние системы (1) определяется выражениями:

$$k_1 AY_0 - k_2 X_0 Y_0 + k_3 BX_0 - 2k_4 X_0^2 = 0, \quad -k_1 AY_0 - k_2 X_0 Y_0 + f k_5 Z_0 + P = 0, \quad k_3 BX_0 - k_5 Z_0 = 0, \quad (2)$$

где X_0 , Y_0 , Z_0 – концентрации компонентов, k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 – константы скорости реакции.

Для входных параметров [7]: $A = B = 6 \cdot 10^{-2}$, $k_1 = 8 \cdot 10^9$, $k_2 = 2 \cdot 10^9$, $k_3 = 2,1$, $k_4 = 4 \cdot 10^7$, $k_5 = 10^{-4}$ проведены вычислительные эксперименты по стационарному состоянию системы для различных

¹ Прокудина Людмила Александровна – профессор, доктор физико-математических наук, кафедра прикладной математики, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: prokudina-la@mail.ru

значений стехиометрического коэффициента (табл. 1). Численное решение системы (2) проведено с использованием пакета Matlab как для случая отсутствия внешнего воздействия на систему, так и при внешнем воздействии.

Получены следующие результаты:

1. Найденные стационарные решения являются положительными, что соответствует физическому смыслу автоколебательной химической реакции, которую описывает система (1).

2. С ростом величины стехиометрического коэффициента увеличиваются значения величин X_0 , Y_0 , Z_0 .

3. Внешнее воздействие при одних и тех же входных параметрах системы изменяет стационарное состояние (табл. 2).

Таблица 1

Стационарные решения системы в отсутствии внешнего воздействия

f	$X_0, 10^{-8}$	$Y_0, 10^{-17}$	$Z_0, 10^{-15}$
0,15	0,1811	0,0071	0,2282
0,25	0,1969	0,0129	0,2481
0,35	0,2126	0,0195	0,2679
0,45	0,2284	0,0270	0,2878
0,55	0,2441	0,0352	0,3076
0,65	0,2599	0,0443	0,3274
0,75	0,2756	0,0543	0,3473
0,85	0,2914	0,0650	0,3671
0,95	0,3071	0,0766	0,3870
1,05	0,3229	0,0890	0,4068
1,15	0,3386	0,1022	0,4267
1,25	0,3544	0,1163	0,4465
1,35	0,3701	0,1312	0,4664

Таблица 2

Стационарные решения системы при внешнем воздействии $P = 0,8$

f	$X_0, 10^{-4}$	$Y_0, 10^{-8}$	$Z_0, 10^{-10}$
0,15	0,99959264	0,16659767	0,12594867
0,25	0,99959343	0,16659793	0,12594877
0,35	0,99959421	0,16659819	0,12594887
0,45	0,99959500	0,16659845	0,12594897
0,55	0,99959579	0,16659872	0,12594906
0,65	0,99959657	0,16659898	0,12594916
0,75	0,99959736	0,16659924	0,12594926
0,80	0,99959775	0,16659937	0,12594931
0,85	0,99959815	0,16659950	0,12594936
0,95	0,99959893	0,16659977	0,12594946
1,05	0,99959972	0,16660003	0,12594956
1,15	0,99960051	0,16660029	0,12594966
1,25	0,99960129	0,16660055	0,12594976
1,35	0,99960208	0,16660081	0,12594986

Из приведенных данных табл. 2 видно, что при величине внешнего параметра, равного $P = 0,8$, отмечается практически одно значение стационарного состояния для всего диапазона стехиометрического коэффициента. Величина внешнего параметра $P = 0,8$ зафиксирована в экспериментах Жаботинского [1] и является практически предельным значением, при котором возможны результаты, имеющие физический смысл. Для значений внешнего параметра $P < 0,8$ такого результата не наблюдается, стационарные решения для различных f положительны и различны.

Колебательный режим. Для вышеприведенных в табл. 1 и 2 стационарных состояний, значений стехиометрического коэффициента из диапазона $0,15 \leq f \leq 1,35$ численно исследована методом Рунге–Кутты система обыкновенных дифференциальных уравнений (1) без учета диффузии компонентов.

Получены следующие результаты:

1. В орегонаторе при отсутствии внешнего воздействия ($P = 0$) устанавливается колебательный режим (рис. 1). Из экспериментальных данных [1, 9, 10] известно, что форма колебаний определяется в основном начальными концентрациями компонентов. Система выходит на колебательный режим через некоторый промежуток времени после смешения реагентов.

2. С увеличением значения стехиометрического коэффициента время выхода на колебательный режим уменьшается.

3. Также время выхода на колебательный режим сокращается (рис. 2) в результате внешнего воздействия на систему.

4. При увеличении значения параметра P , что в натуральных экспериментах соответствует увеличению интенсивности облучения исходного состояния системы, отмечается уменьшение амплитуды колебаний, а также изменение периода колебаний.

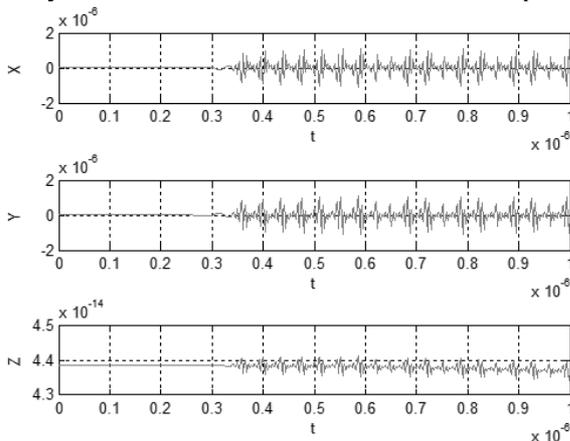


Рис. 1. Изменение концентраций компонентов при $f = 1,2, P = 0$

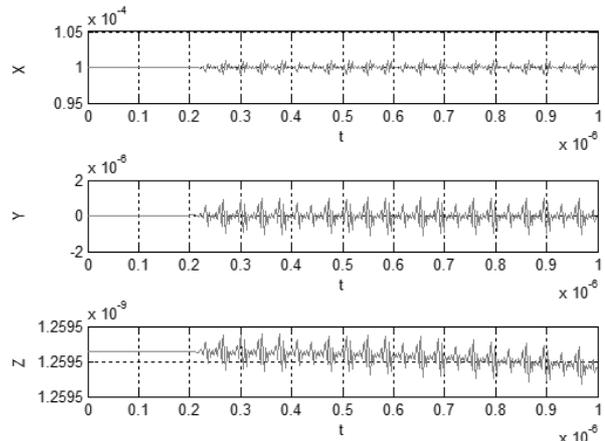


Рис. 2. Изменение концентраций компонентов при $f = 1,2, P = 0,8$

Влияние диффузии компонентов. В физико-химических, биохимических, биологических системах, где химические реакции сочетаются с диффузией компонентов, диффузия может играть и дестабилизирующую роль [8]. Так называемая диффузионная неустойчивость приводит к возникновению в исследуемых системах устойчивых пространственных структур. Стационарные структуры возникают в работающих реакторах и наблюдались в экспериментах при исследовании реакции Белоусова–Жаботинского. Первые экспериментальные режимы были получены в конце 60-х и начале 70-х годов 20 века как российскими учеными Жаботинским А.М., Заикиным А.Н., Вавилиным В.А. [9, 10] так и иностранными учеными Busse H.G. [11], Herschkowitz-Kaufman M. [12], Beck M.T., Varadi Z.B. [13].

Для изучения нелинейного развития возмущений в орегонаторе, полагая

$$X = X_0 + x, \quad Y = Y_0 + y, \quad Z = Z_0 + z$$

осуществим переход от системы (1) к системе в возмущениях x, y, z :

$$LU = N, \tag{3}$$

где

$$U = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad L = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \tau} - D_X \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - a_1 & -a_2 & 0 \\ -b_2 & \frac{\partial}{\partial \tau} - D_Y \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - b_1 & b_3 \\ -c_1 & 0 & \frac{\partial}{\partial \tau} - D_Z \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - c_2 \end{pmatrix}, \quad N = \begin{pmatrix} a_3 xy + a_4 x^2 \\ b_4 xy \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Исследуя устойчивость стационарного состояния (2) по отношению к возмущениям

$$x(\xi, t) = \exp(k\xi - \omega t),$$

получим дисперсионное уравнение

$$\begin{vmatrix} a_1 + i\omega - k^2 D_X & a_2 & 0 \\ b_2 & b_1 + i\omega - k^2 D_Y & b_3 \\ c_1 & 0 & c_2 + i\omega - k^2 D_Z \end{vmatrix} = 0$$

или соответственно

$$\omega^3 - ip_1\omega^2 + p_2\omega - ip_3 = 0, \quad (4)$$

где $\omega = \omega_r + i\omega_i$, ω_r – частота возмущений, ω_i – скорость роста возмущений.

Коэффициенты дисперсионного уравнения (4) имеют вид:

$$\begin{aligned} p_1 &= a_1 + b_1 + c_2 - K^2(D_X + D_Y + D_Z), \\ p_2 &= (a_1 + b_1 - K^2(D_X + D_Y))(c_2 - K^2 D_Z) + (a_1 - k^2 D_X)(b_1 - K^2 D_Y) - a_2 b_2, \\ p_3 &= (a_1 - K^2 D_X)(b_1 - K^2 D_Y)(c_2 - K^2 D_Z) + a_2 b_3 c_1 - a_2 b_2 (c_2 - K^2 D_Z), \\ a_1 &= -k_2 Y_0 + k_3 B - 4k_4 X_0, \quad a_2 = k_1 A - k_2 X_0, \quad a_3 = -k_2, \quad a_4 = -2k_4, \\ b_1 &= -k_1 A - k_2 X_0, \quad b_2 = -k_2 Y_0, \quad b_3 = fk_5, \quad b_4 = -k_2, \quad c_1 = k_3 B, \quad c_2 = -k_5, \end{aligned}$$

где K – волновое число.

Решение уравнения (4) проведено с использованием пакета Matlab. Вычислительный эксперимент по расчету частоты, скорости роста возмущений осуществлен для коэффициентов диффузии $D_X = 0,008$, $D_Y = 0,016$, $D_Z = 0,00001$.

Получены следующие результаты:

1. Для диапазона стехиометрического коэффициента $0,15 \leq f \leq 1,35$ представленная модель орегонатора с учетом диффузии компонентов неустойчива, скорость роста возмущений $\omega_i > 0$ (табл. 3).

2. Необходимо выделить два неустойчивых режима:

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

3. Для различных значений волнового числа получаются различные колебательные режимы. Кривые скорости роста возмущений для режима смены устойчивости показаны на рис. 3.

4. Стехиометрический коэффициент является бифуркационным параметром системы, при изменении которого в орегонаторе меняется тип неустойчивости. С увеличением стехиометрического коэффициента возрастает скорость роста возмущений в системе, она становится более неустойчивой (рис. 3).

Таблица 3

Значения частоты и скорости роста возмущений для $f = 0,55$

K	$\omega_r, 10^{-8}$	ω_i
1	-0,0056	0,2910
3	0	0,3594
5	0,0777	0,4962
7	0	0,7015
9	0,0444	0,9752
11	0,0888	1,3173
13	-0,0888	1,7278
15	-0,3553	2,2068
17	-0,3997	2,7542
19	-0,0444	3,3700

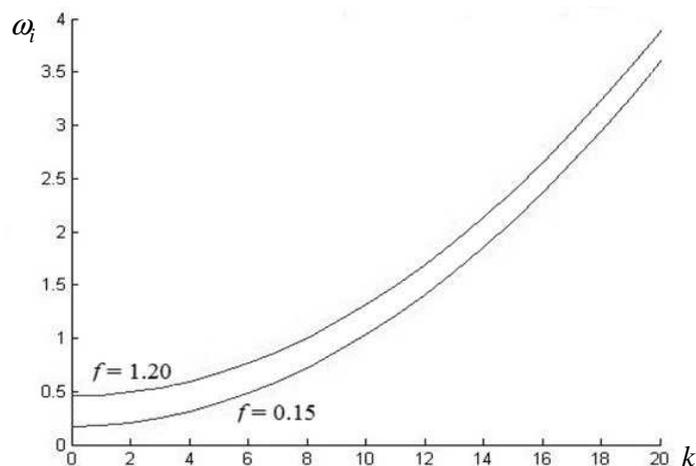


Рис. 3. Зависимость скорости роста возмущений от волнового числа для различных значений f

Заключение. Показано изменение стационарного состояния и режима колебаний автокаталитической системы (орегонатора) при внешнем воздействии. Установлен диапазон значений стехиометрического коэффициента, при котором система с диффузионным типом связи неустойчива. Время выхода на колебательный режим сокращается с увеличением стехиометрического параметра.

Литература

1. Жаботинский, А.М. Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский – М.: Наука, 1974. – 178 с.
2. Volpert, V. Reaction-diffusion waves in biology / V. Volpert, S. Petrovskii // *Physics of Life Reviews*. – 2009. – Vol. 6. – P. 267–310.
3. Generation of oscillations by the p53-MDM2 feedback loop: A theoretical and experimental study / R. Lev Bar-Or, R. Maya, L. Segel *et al.* // *PNAS*. – 2000. – Vol. 97, № 21. – P. 11250–11255.
4. Численное моделирование ультрадианных колебаний в биологической системе p53-MDM2 в условиях стресса / О.Ф. Воропаева, С.В. Сенчукова, К.В. Бродт и др. // *Математическое моделирование*. – 2014. – Т. 26, № 11. – С. 105–122.
5. Индукция p53-зависимого апоптоза под действием ионизирующего излучения в лимфоидных клетках больных в-клеточным хроническим лимфолейкозом / И.В. Абраменко, А.В. Завгородняя, В.И. Балан и др. // *Онкология*. – 2008. – Vol. 10, № 2. – С. 225–229.
6. Прокудина, Л.А. Нелинейное развитие возмущений автокаталитической реакции, осложненной диффузией / Л.А. Прокудина, Л.П. Холпанов // *Теоретические основы химической технологии*. – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 675–682.
7. Edelson, D. Mechanistic details of the Belousov–Zhabotinskii oscillations / D. Edelson, R.J. Field, R.M. Noyes // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 1975 – Vol. 7. – Issue 3. – P. 417–432.
8. Прокудина, Л.А. Моделирование неустойчивости орегонатора с диффузией / Л.А. Прокудина // *Нелинейный мир*. – 2014. – Т. 12, № 1. – С. 042–047.
9. Жаботинский, А.М. Периодические реакции окисления в жидкой фазе / А.М. Жаботинский // *ДАН СССР*. – 1964. – Т. 157. – С. 392–395.
10. Вавилин В.А. / В.А. Вавилин, А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин // *Журнал физической химии*. – 1968. – № 42. – С. 3091.
11. Busse, H.G. A spatial periodic homogeneous chemical reaction / H.G. Busse // *J. Phys. Chem.* – 1969. – Vol. 73. – Issue 3. – P. 750–750.
12. Herschkowitz-Kaufman, M. Structures dissipatives dans une reaction chimique onhomogene / M. Herschkowitz-Kaufman // *Comp. Rend. Acad. Sci.* – 1970. – C270, № 12. – P. 1049–1052.
13. Beck M.T. One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions / M.T. Beck, Z.B. Varadi // *Nature Phys. Sci.* – 1972. – Vol. 235. – С. 15–16.

Поступила в редакцию 10 ноября 2014 г.

EFFECTS OF EXTERNAL INFLUENCES ON THE DEVELOPMENT OF DISTURBANCES IN THE OREGONATOR WITH DIFFUSIONL.A. Prokudina¹

The article presents the Field-Noyes-Körös model of the Belousov–Zhabotinsky reaction, called an oregonator, on account of the component diffusion and external influences. Of great scientific importance are the works of such scientists as A.M. Zhabotinsky and V.A. Vavilin devoted to the deformation of the region of oscillation existence and the production of complex oscillation modes.

The effect of external influences on the initial state of a chemically reacting system enables to produce new reagents, unusual for the original set, its stationary states, as well as to control oscillations modes. Stationary solutions of the system have been found corresponding to its physical meaning for different values of the stoichiometric ratio both in case of absence of external influences and under external influence. The dispersion equation is derived which enables to calculate the rate of the perturbation growth in the system and the oscillation frequency.

The results of computational experiments made on the system instability on account of components diffusion and external influences are presented. Rates of perturbation growth for different values of the stoichiometric ratio have been calculated. Two unstable modes have been distinguished, such as the stability change and the oscillatory instability. It is shown that the time of the system transition to the vibrational mode decreases with the increase of the values of the stoichiometric ratio and under external influences.

Keywords: oregonator; instability; perturbation; diffusion; vibrational modes; the external influence.

References

1. Zhabotinskiy A.M. *Kontsentratsionnye avtokolebaniya* (Concentration autooscillations). Moscow, Nauka Publ., 1974. 178 p. (in Russ.).
2. Volpert V., Petrovskii S. Reaction-diffusion waves in biology. *Physics of Life Reviews*. 2009. Vol. 6. pp. 267–310.
3. Lev Bar-Or R., Maya R., Segel L., Alon U., Levina A.J., Oren M. Generation of oscillations by the p53-MDM2 feedback loop: A theoretical and experimental study. *PNAS*. 2000. Vol. 97, no. 21. pp. 11250–11255.
4. Voropaeva O.F., Senchukova S.R., Brodt K.V., Garbuzov K.E., Melnitchenko A.V., Starikova A.A. Numerical Simulation of Ultradian Oscillations in p53-Mdm2-Network under Stress Conditions. *Matematicheskoe Modelirovanie*. 2014. Vol. 26, no. 11. pp. 105–122. (in Russ.).
5. Abramenko I.V., Zavgorodnyaya A.V., Balan V.I., Krechok I.A., Chumak A.A. *Onkologiya*. 2008. Vol. 10, no. 2. pp. 225–229.
6. Prokudina L.A., Kholpanov L.P. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2004. Vol. 38, no. 6. pp. 675–682. (in Russ.).
7. Edelson D., Field R. J., Noyes R.M. Mechanistic details of the Belousov–Zhabotinskii oscillations. *Int. J. Chem. Kin.* 1975. Vol. 7. Issue 3. pp. 417–432. DOI: 10.1002/kin.550070309.
8. Prokudina L.A. *Nelineinyi mir* (Nonlinear World). 2014. Vol. 12, no. 1. pp. 042–047. (in Russ.).
9. Zhabotinskiy A.M. *DAN SSSR*. 1964. Vol. 157. pp. 392–395. (in Russ.).
10. Vavilin V.A., Zhabotinskiy A.M., Zaikin A.N. *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 1968. no. 42. p. 3091.
11. Busse H.G. *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73. Issue 3. p. 750–750. DOI: 10.1021/j100723a049.
12. Herschkowitz-Kaufman M. Structures dissipatives dans une reaction chimique onhomogene. *Comp. Rend. Acad. Sci.* 1970. C270, no. 12. pp. 1049–1052.
13. Beck M.T., Varadi Z.B. One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions. *Nature Phys. Sci.* 1972. Vol. 235. no. 53. pp. 15–16. doi:10.1038/physci235015a0.

Received 10 November 2014

¹ Prokudina Lyudmila Alexandrovna is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Applied Mathematics Department, South Ural State University. E-mail: prokudina-la@mail.ru