

УДК 541.124/128

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ «АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР + ДИФФУЗИЯ» (ТРЕХМЕРНЫЙ СЛУЧАЙ)

© Болтенков Степан Анатольевич

Красноярский Государственный Технический Университет КГТУ, Красноярск

stepanbol@mail.ru

Аннотация

Проведен параметрический анализ трехмерной модели «автокаталитический осциллятор + диффузия», где каталитическая реакция протекает в объеме твердого тела. Получены параметрические зависимости однородных стационарных состояний, выведены уравнения и построены графические зависимости бифуркационных линий. Получены численные решения для рассматриваемой модели, демонстрирующие поведение системы при различных ее состояниях.

“AUTOCATALYTIC OSCILLATOR AND DIFFUSION” SYSTEM MODELLING (THREE-DIMENSIONAL CASE)

Process of the parametrical analysis for «autocatalytic oscillator and diffusion» system, where reaction proceeds in a catalytic cube is considered. Parametrical dependences of homogeneous stationary conditions are received, the equations are deduced and graphic dependences of bifurcation lines are constructed. Numerical solutions for considered model demonstrating system behaviour at its various conditions are achieved.

Введение

Одним из приоритетных направлений химической кинетики в настоящее время является изучение каталитической реакции вида «реакция + диффузия» или структуры Тьюринга. В 1952 году появилась статья А.Тьюринга "Химические основы морфогенеза", в которой автор показал, что сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, где области высоких и низких концентраций чередуются [1]. Распределённость параметров, что вносит с собой диффузия, даёт дополнительную степень свободы, при которой ярко проявляются богатые нелинейные и нестационарные свойства химически реагирующих систем [2,4].

Моделирование структуры Тьюринга заключается в построении системы дифференциальных уравнений с нелинейными правыми частями, где диффузия учитывается в виде оператора Лапласа [3]. В результате, система приобретает вид системы дифференциальных уравнений в частных производных.

Существуют работы, исследующие такие процессы в одно и двухмерных случаях, рассматривающие реакции на проволоке и пластине, тогда как трехмерные модели еще практически не изучены. Появление научных данных о таких химических явлениях, как растворение водорода в платине, демонстрирующие возможность растворения до 800 объемов газа в твердом теле кубической формы, доказали необходимость исследований упомянутых структур и ее актуальность.

В предложенной работе рассматривается одна из типичных моделей «реакция + диффузия». С помощью параметрического анализа построены зависимости коэффициентов уравнения и проведены численные расчеты с использованием разработанного программного обеспечения.

1 Постановка задачи

Рассмотрим химическую реакцию в твердом теле кубической формы

1. $Z \leftrightarrow X_1$
2. $X_1 + 2Z \rightarrow 3Z$
3. $Z \leftrightarrow X_2$,

которую описывает система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_1}{\partial t} &= F(x_1, x_2) + D_1 \left(\frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi_3^2} \right), \\ \frac{\partial x_2}{\partial t} &= G(x_1, x_2) + D_2 \left(\frac{\partial^2 x_2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 x_2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2 x_2}{\partial \xi_3^2} \right), \end{aligned} \quad (1.1)$$

где

$$\begin{aligned} F(x_1, x_2) &= k_1(1 - x_1 - x_2) - k_{-1} - k_2(1 - x_1 - x_2)^2 x_1, \\ G(x_1, x_2) &= k_{-3}(1 - x_1 - x_2) - k_3 x_2. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Обозначим начальные данные

$$t = 0 : x_i = x_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3), i = 1, 2$$

для куба $(0, l, 0) \otimes (0, 0, l) \otimes (l, 0, 0)$ с непроницаемыми стенками

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{1,2}}{\partial \xi_1}(\xi_1, \xi_2, 0, t) &= \frac{\partial x_{1,2}}{\partial \xi_2}(0, \xi_2, \xi_3, t) = \frac{\partial x_{1,2}}{\partial \xi_3}(\xi_1, 0, \xi_3, t) = 0, \\ \frac{\partial x_{1,2}}{\partial \xi_1}(\xi_1, \xi_2, l, t) &= \frac{\partial x_{1,2}}{\partial \xi_2}(l, \xi_2, \xi_3, t) = \frac{\partial x_{1,2}}{\partial \xi_3}(\xi_1, l, \xi_3, t) = 0, \end{aligned}$$

где $l=100$.

В данном случае коэффициенты диффузии показывают вероятность «перескока» молекул вещества с клетки твердого тела кубической формы на соседнюю клетку.

2 Параметрический анализ

В данном разделе мы кратко изложим схему параметрического анализа структуры Тьюринга. В общем случае для этого необходимо разрабатывать программно-математическое обеспечение, основанное на методе продолжения по параметру. Однако использование специфики модели позволяет существенно упростить техническую сторону параметрического анализа [4, 5].

Исследуемый реальный процесс протекает обычно при определенных внешних условиях, которые можно характеризовать некоторыми значениями параметров системы. Эти параметры входят в соответствующую систему дифференциальных уравнений (1.1).

В качестве параметров выступают теплофизические и геометрические характеристики реальных систем, например, входные температура и концентрации, объем реактора и т.д.

2.1 Нахождение стационарных точек системы

Однородное стационарное состояние системы (1.1) является решением системы

$$\begin{aligned} F(x_1, x_2) &= k_1(1 - x_1 - x_2) - k_{-1} - k_2(1 - x_1 - x_2)^2 x_1 = 0, \\ G(x_1, x_2) &= k_{-3}(1 - x_1 - x_2) - k_3 x_2 = 0, \end{aligned} \quad (2.1)$$

которую с помощью элементарных преобразований

$$x_2 = k_3(1-x_1)/(k_3 + k_{-3}) \quad (2.2)$$

удается свести к одному уравнению.

Подставляя (2.2) в (2.1), получим

$$H(x_1) = k_1 z - k_{-1} x_{-1} - k_2 x_1 z^2, \quad (2.3)$$

где $z = (1 - x_1 - k_3(1 - x_1)/(k_3 + k_{-3}))$. x_1 - координата, относительно которой в системе (2.1) сделано исключение неизвестных.

Пересечения кривых F и G являются стационарными значениями x . Таких значений может быть одно или несколько, что означает существование для системы (1.1) одного или нескольких стационарных состояний.

2.2 Устойчивость стационарных состояний

Вторым шагом исследования системы (1.1) является определение характера особых точек.

Пусть система (1.1) имеет однородное по пространству стационарное состояние (x_1^0, x_2^0) . Исследуем его устойчивость, принимая во внимание, что неподвижными (**особыми** или **стационарными**) называются точки, положение которых на фазовом портрете с течением времени не изменяется.

Для этого запишем линеаризованную относительно отклонений систему

$$w = x_2 - x_2^0, \quad u = x_1 - x_1^0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a_{11}u + a_{12}w + D_1 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \xi_3^2} \right),$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = a_{21}u + a_{22}w + D_2 \left(\frac{\partial^2 w}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial \xi_3^2} \right) \quad (2.4)$$

Сформируем матрицу Якоби с элементами

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

где

$$a_{11} = \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_2} = -k_1 - k_{-1} - k_2 z^2 + 2k_2 x_1 z, \quad a_{12} = \frac{\partial F(x_1, x_2)}{\partial x_1} = -k_1 + 2k_2 x_1 z,$$

$$a_{22} = \frac{\partial G(x_1, x_2)}{\partial x_2} = -k_3 - k_{-3}, \quad a_{21} = \frac{\partial G(x_1, x_2)}{\partial x_1} = -k_3. \quad (2.6)$$

Будем искать решение в виде

$$u = u^0 e^{\lambda t} e^{i(\omega_1 \xi_1 + \omega_2 \xi_2 + \omega_3 \xi_3)},$$

$$w = w^0 e^{\lambda t} e^{i(\omega_1 \xi_1 + \omega_2 \xi_2 + \omega_3 \xi)}$$

при котором характеристическое уравнение примет вид

$$(\lambda - a_{11} + D_1(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2))(\lambda - a_{22} + D_2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)) - a_{12}a_{21} = 0.$$

$$\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0, \tag{2.7}$$

где

$$\sigma = a_{11} + a_{22} - (D_1 + D_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2), \tag{2.8}$$

$$\Delta = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} - (a_{11}D_1 + a_{22}D_2)(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2) + D_1D_2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)^2. \tag{2.9}$$

Значение x определено стационарным состоянием. Устойчивость стационарного состояния определяется собственными числами матрицы Якоби. Для исследования устойчивости достаточно исследовать знак σ и Δ . Ниже будет показано, что в нелинейных распределенных системах с диффузионным типом связи могут существовать стационарные режимы, вид которых не зависит от начальных условий. От начальных условий зависит только сам факт существования определенного режима, например, структуры Тьюринга.

При изучении поведения динамической модели (1.1) обычно недостаточно знать ее характеристики только при одном конкретном значении того или иного параметра, важно иметь представление о характере поведения модели в зависимости от значений параметров, изменяющихся в некотором диапазоне. В общем случае эта задача связана с решением нелинейных систем с параметрами.

Одной из особенностей рассматриваемой математической модели является подстановка параметров линейным образом в правые части уравнения.

Использование этого свойства позволяет представить уравнение стационарности (2.3) в виде

$$p = p(x),$$

где $p \in [k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_{-3}]$.

Таким образом, можно получить функцию, обратную искомой параметрической зависимости $x(p)$. Если $p(x)$ задана в табличном или графическом виде, то для любого фиксированного p легко найти значение

$$k_1(x_1) = \frac{(k_{-1}x_1 + k_2x_1z^2)}{z}. \tag{2.10}$$

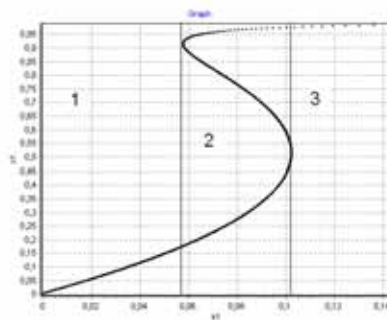


Рис.1. График $k_1(x_1)$

Остановимся подробнее на приведенном на Рис.1 графике. По трем выделенным зонам можно определить сколько стационарных состояний имеет система при конкретном значении параметра, а также увидеть значение x_0 . На нашем примере – это

1. одно стационарное состояние
2. три стационарных состояния
3. одно стационарное состояние

Данное свойство верно и для всех нижеприведенных графиков, имеющих схожий вид (см. Рис.2, Рис.3, Рис.4, Рис.5.).

$$k_{-1}(x_1) = \frac{k_1 z - k_2 x_1 z^2}{x_1} \tag{2.11}$$

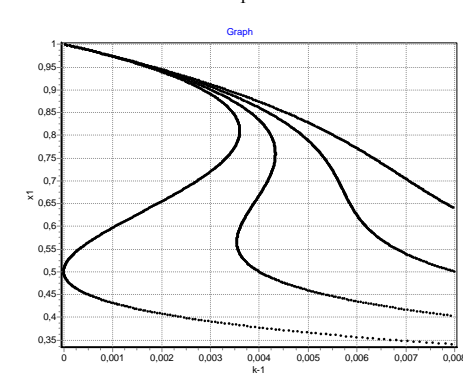


Рис.2. График $k_{-1}(x_1)$

На рисунке (Рис.2) показано поведение кривой при изменении параметра k_2 от 0,8 до 1,1. Шаг равен 0,1. Программное обеспечение, созданное специально для поставленной задачи, позволяет проводить подобное исследование для всех параметров, входящих в уравнение (2.1).

$$k_2(x_1) = \frac{k_1 z - k_{-1} x_1}{x_1 z^2} \tag{2.12}$$

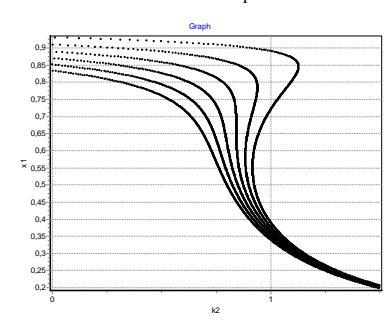


Рис.3. График $k_2(x_1)$

(параметр k_{-1} изменяется от 0,003 до 0,008 с шагом 0,001)

$$k_3(x_1) = \frac{2k_{-3}k_2x_1(1-x_1 - \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 - 4k_{-1}k_2x_1^2}}{2k_2x_1})}{k_1 + \sqrt{k_1^2 - 4k_{-1}k_2x_1^2}} \tag{2.13}$$

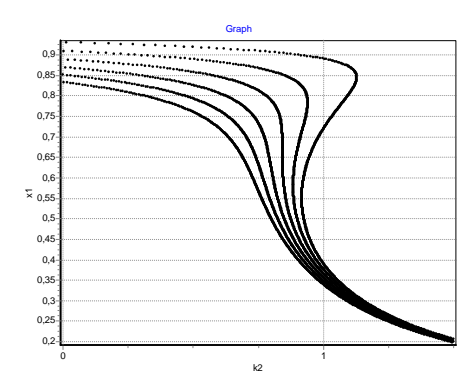


Рис.4. График $k_3(x_1)$
(параметр k_1 изменяется от 0,003 до 0,008 с шагом 0,001)

$$k_{-3}(x_1) = \frac{k_{-3}(k_1 + \sqrt{k_1^2 - 4k_{-1}k_2x_1^2})}{2k_2x_1(1 - x_1 - \frac{k_1 + \sqrt{k_1^2 - 4k_{-1}k_2x_1^2}}{2k_2x_1})} \tag{2.14}$$

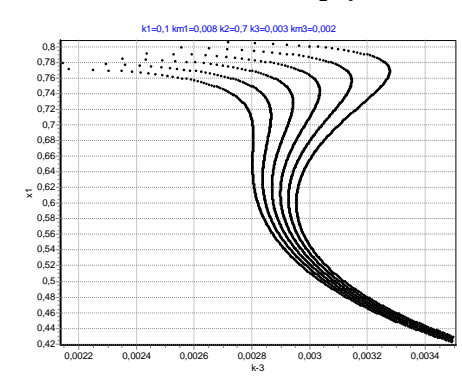


Рис.5. График $k_{-3}(x_1)$
(параметр k_1 изменяется от 0,0055 до 0,006 с шагом 0,0001)

2.2 Бифуркационный анализ

В данном разделе будет рассмотрена третья стадия параметрического анализа, а именно, поведение бифуркационных кривых при изменяющихся коэффициентах диффузии. В этом случае необходимо учесть влияние, так называемых, волновых чисел.

Введем условие

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 = 1$$

Таким образом, при $D_1 = 0; D_2 = 10^{-6}$ (см. Рис.6) график имеет вид:

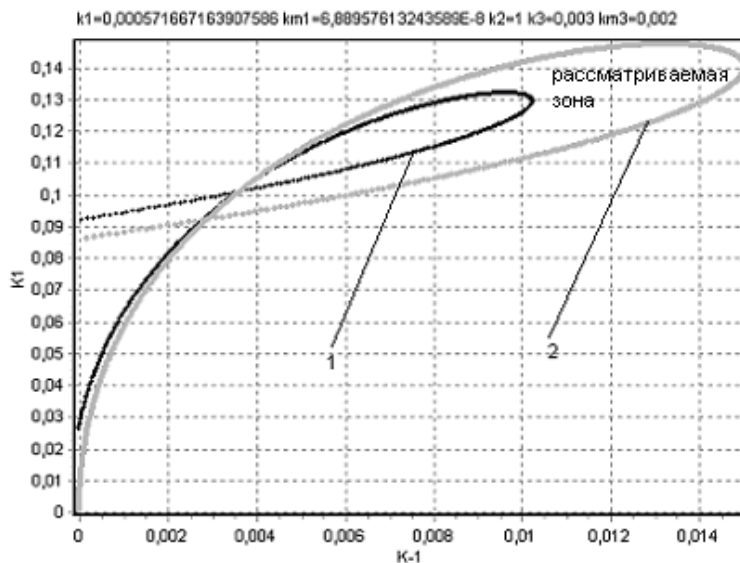


Рис.6 Кривая кратности (2) и нейтральности (1)

На Рис.6 показано, что при увеличении значения коэффициента диффузии D_2 кривая кратности вырождается в «петлю» и образуется некая область, где $\Delta < 0$ $\sigma < 0$. Мы имеем новую область значений параметров, в которой система может вести себя совершенно по-новому.

Например, при решении системы (1.1) для пластины мы можем получить периодическое по пространству стационарное состояние (в этом случае имеет место условие $\omega_1^2 + \omega_2^2 = 1$

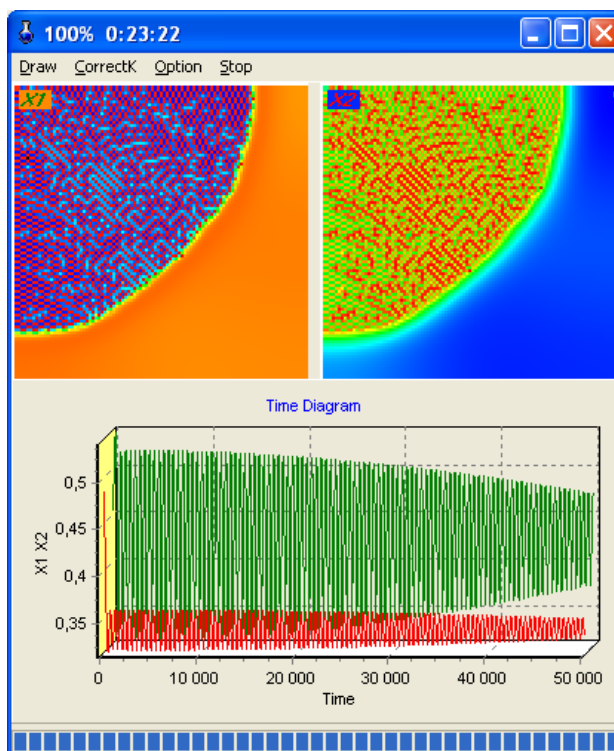


Рис.7. Распределение вещества на пластине после 50 000 итераций

В качестве начальных условий задано случайное распределение концентрации вещества на пластине. График скриншота (см. Рис.7) отражает общую концентрацию вещества на пластине и показывает, что происходит постепенная стабилизация. Без диффузии реакция была бы полностью периодична во времени без каких-либо признаков стабилизации.

При решении системы для куба (см. Рис.8) мы получаем следующий график:

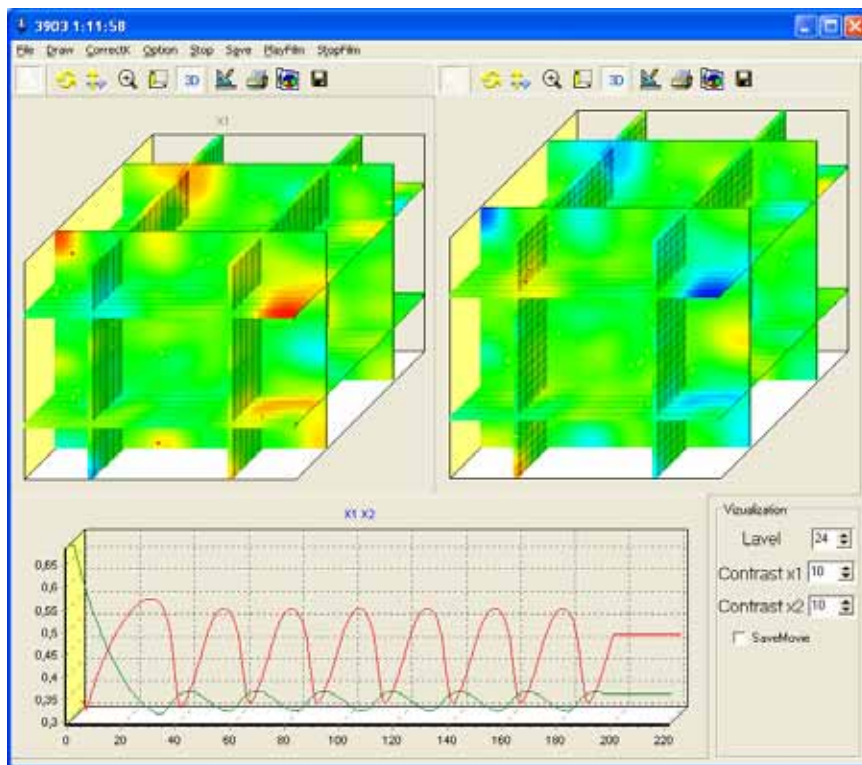


Рис.8. Распределение вещества в кубе после 3900 итераций

На Рис.8 видно, что при прочих равных условиях решение для двух и трехмерной моделей имеют различный вид.

Не менее важными зависимостями являются отношение коэффициентов диффузии к остальным коэффициентам уравнения.

Рассмотрим следующие зависимости:

L_{Δ} — кривая кратности

$$k_1(x_1) = \frac{(k_{-1}x_1 + k_2x_1z^2)}{z},$$

$$D_1(x_1, k_1(x_1)) = \frac{(-k_1 - k_{-1} - k_2z^2 + 2k_2x_2z)(-k_3 - k_{-3}) - (-k_1 - k_{-1} - k_2z^2 + 2k_2x_2z)D_2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)}{(-k_3 - k_{-3})(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2) - D_2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)}$$

L_{σ} — кривая нейтральности

$$k_1(x_1) = \frac{(k_{-1}x_1 + k_2x_1z^2)}{z},$$

$$D_1(x_1, k_1(x_1)) = \frac{(-k_1 - k_{-1} - k_2 z^2 + 2k_2 x_2 z) + (-k_3 - k_{-3}) - D_2(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)}{(\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)}$$

при $D_1 = 2 \cdot 10^{-7}$ (см. Рис.9) график будет выглядеть следующим образом

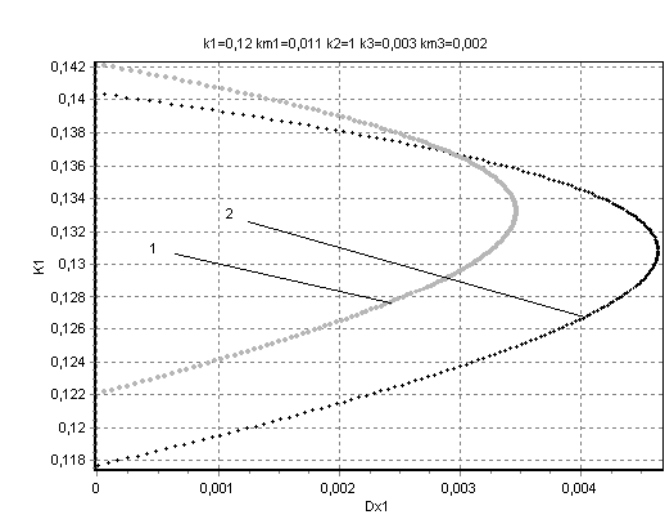


Рис.9. Кривая кратности(1) и нейтральности(2) для коэффициента диффузии

В результате проведенного анализа, мы получили новые зависимости, исследуя которые можно изучать поведение реакции под влиянием диффузии. Интересно отметить, что при увеличении размерности система сохраняет далеко не все свойства. Соответственно, особую роль играет изучение влияния не только диффузии, но и, так называемых, волновых чисел, физический смысл которых заключается в некотором начальном возмущении системы [1]. Ниже приведен тот же график, но уже при изменении коэффициента R (см. Рис.10), где $R = \omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_2^2$

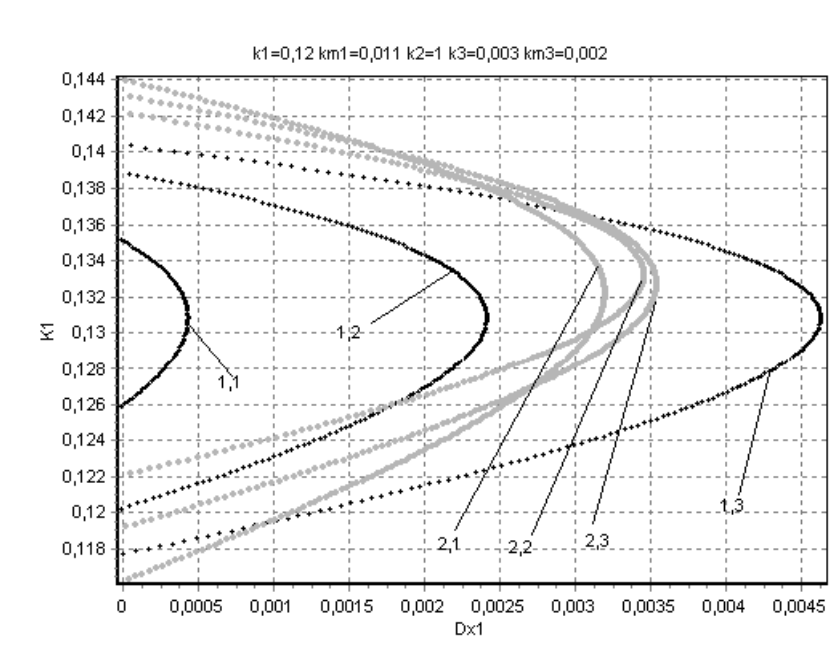


Рис.10. Динамика кривой кратности(2.1,2.2,2.3) и нейтральности(1.1,1.2,1.3) для коэффициента диффузии, где $R \in [1.7,1.3,1]$

Заключение

Из вышеописанного краткого исследования становится ясно, что параметрический анализ структуры Тьюринга, ранее применяемый для исследования реакций в реакторах без смешения, вполне применим для изучения реакций вида «реакция + диффузия» и позволяет исследовать даже сложные реакции в трехмерном пространстве.

Создан программный комплекс, который позволяет проводить все этапы параметрического анализа и получать численные решения, подтверждающие прогноз решения, сделанный после анализа описанных графиков.

Литература

1. Жаботинский А.М. Концентрационные колебания – М.:Наука,1974. 176 с.
2. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике /В.И. Быков. – М.: Наука,1988.
3. Быков В.И. Механизмы нелинейной диффузии и качественные свойства уравнений «кинетика + диффузия» /В.И. Быков, Г.П. Саркисян // Математические методы в химии: Сборник тезисов V Всесоюзной конференции. – Грозный, 1985. – С. 10-11.
4. Быков В.И. Моделирование реакции на поверхности катализатора /В.И. Быков, С.Б. Цыбенова, М.Г. Слинко //ДАН. – 2003. – Т. 388. – N 6. – С. 769-773.
5. Пушкарёва Т.П. Параметрический анализ простейшей модели автоколебаний в реакции ассоциации: Препринт /Т.П. Пушкарёва, В.И. Быков // ВЦ СО АН СССР N13. – Красноярск, 1985.
6. Киселев Н.В Критические явления в системе «Автокаталитический осциллятор + диффузия» /Н.В. Киселев // Вестник Красноярского государственного университета. – Красноярск, 2004. – С. 249-256.
7. Болтенков С.А. Бифуркационный анализ структуры Тьюринга / С.А. Болтенков // Молодежь и современные информационные технологии: Сборник трудов IV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2006. – С. 87-89.