



МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ПОМОЩИ ВЕРОЯТНОСТНОГО КЛЕТОЧНОГО АВТОМАТА

В. К. Ванаг, А. Ю. Вирченко, К. В. Ванаг

Для моделирования эффекта перемешивания в автокаталитической реакции размножения активатора в присутствии ингибитора предложена модель вероятностного клеточного автомата, учитывающая интенсивность турбулентного перемешивания, молекулярную диффузию и химические реакции. Модель позволила описать экспериментальные зависимости индукционного периода автокаталитической реакции от интенсивности перемешивания (эффект перемешивания). Подтверждена гипотеза, согласно которой величина эффекта перемешивания возрастает с уменьшением скорости подхода системы к критической точке. Показано, что эффект перемешивания связан с образованием микрогетерогенностей-зародышей, с нелинейностью химических реакций и с влиянием степени турбулентности на амплитуду флуктуаций концентраций реагентов.

Введение

В настоящее время большое внимание привлекают работы, связанные с влиянием условий перемешивания на протекание сложных нелинейных химических реакций [1-3], в частности, колебательных реакций [3-6]. Известно, что нелинейные химические реакции, сопряженные с диффузионно контролируемые реакциями, могут усиливать флуктуации концентраций реагентов [7, 8] (в дальнейшем мы будем опускать слова «концентраций реагентов», а писать просто «флуктуации») и влиять на динамику средних. В ещё большей степени влияние флуктуаций на ход химических реакций проявляется в таких нелинейных системах, которые обладают критическими или бифуркационными точками, например, в колебательных химических реакциях [9]. Амплитуда флуктуаций в таких системах может быть столь высока, что даже интенсивное перемешивание не приводит к полному сглаживанию пространственных флуктуаций. Соответственно, и эффект перемешивания проявляется в колебательных реакциях наиболее выражено [3-6, 10, 11].

Если аномальные неравновесные флуктуации возникают вблизи критического значения концентрации какого-либо интермедиата реакции*, то

* Интермедиатом реакции, в отличие от исходных реагентов и конечных продуктов реакции, называется промежуточная частица. Концентрации интермедиатов реакции, как правило, на несколько порядков меньше концентраций исходных реагентов.

турбулентное перемешивание системы, влияя на амплитуду флуктуаций, может заметно сказаться на динамике системы в целом и даже привести к смене режима реакции. Однако неоднократные попытки описать эффект перемешивания аналитическими методами с использованием уравнений Ланжевена и Фоккера - Планка с учетом диффузионных ($D_0 \nabla^2 c$) и гидродинамических ($\nabla u c$) членов в условиях турбулентного перемешивания не привели к положительным результатам [7, 12-14].

В последнее время появились работы, в которых моделирование турбулентности [15, 16], колебательных химических реакций [17, 18] и автоволновых процессов [19] проводится с использованием клеточных автоматов (КА). Модели КА легко и быстро считаются на компьютерах, кроме того, они позволяют непосредственно перейти на локальный уровень описания сложной системы. Необходимость такого перехода обусловлена влиянием на поведение нелинейной динамической системы неравновесных флуктуаций, как раз и возникающих на локальном, мезоскопическом уровне.

В настоящей работе мы исследуем с помощью КА влияние турбулентного перемешивания на кинетический неравновесный фазовый переход, являющийся составной частью большинства известных на сегодняшний день жидкофазных колебательных химических реакций. Этот переход может быть представлен совокупностью нескольких реакций [7]: реакции (1) автокаталитического размножения некоторой частицы, называемой активатором А; реакции (2) аннигиляции активатора с некоторой другой частицей, называемой ингибитором In; реакции (3) диспропорционирования молекул активатора, ограничивающей их экспоненциальный рост; а также реакций рождения активатора (4) и ингибитора (5) (длинные горизонтальные стрелки в выражениях (1) - (5) обозначают реакцию и ее направление).

Реакция	Константа	Скорость реакции	
$A \longrightarrow (1 + \alpha)A$	$k_1, \alpha > 0$	$v_1 = k_1 \alpha [A]$	(1)
$A + In \longrightarrow 0$	k_2	$v_2 = k_2 [A][In]$	(2)
$A + A \longrightarrow 0$	k_3	$v_3 = 2k_3 [A]^2$	(3)
$\longrightarrow A$	C_1	$v_4 = C_1$	(4)
$\longrightarrow In$	C_2	$v_5 = C_2$	(5)

Набор реакций (1) - (5) приводит к пороговому переходу системы активатор - ингибитор из состояния (I), в котором $[A] \ll [In]$, в состояние (II), в котором $[A] \gg [In]$ (при условии $C_1 > C_2$). Аналогичным переходом обладают такие известные колебательные реакции, как реакция Белоусова - Жаботинского (БЖ) и реакция Бриггса - Раушера (БР) [20], для которых эффект перемешивания был обнаружен экспериментально [4-11, 21]. Сочетание линейной реакции (1) и нелинейной реакции (2) порождает появление критической точки (критической концентрации) $[In]_{cr} = k_1 \alpha / k_2$, в которой $v_1 = v_2$. При $[In] > [In]_{cr}$ реакция (1) подавлена, и система (1) - (5) находится в состоянии (I). При $[In] < [In]_{cr}$ начинается автокаталитический рост концентрации активатора с показателем экспоненты $k_1 \alpha$, и система переходит в состояние (II). Для БЖ и БР реакций величина $k_1 \alpha$ лежит в диапазоне $0.1 \div 10 \text{ с}^{-1}$, k_2 в диапазоне $10^6 \div 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, k_3 - в диапазоне $10^2 \div 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Модель (1) - (5) имеет довольно общий вид и может быть применена не только к химическим реакциям, но и к биологическим и физическим процессам.

1. Модель клеточного автомата

Клеточные автоматы являются дискретными динамическими системами, состоящими из регулярной сети одинаковых ячеек. Каждая ячейка характеризуется некоторым дискретным набором величин, изменяющимся по заданным правилам на каждом дискретном временном шаге [22]. Эти правила не меняются со временем. Чтобы отразить случайный характер протекания реакций на мезоскопическом уровне, мы используем вероятностные КА, в которых правила перехода каждой ячейки в новое состояние задаются не детерминистически, а с помощью соответствующих вероятностей.

Наша модель КА задается на двумерной решетке, состоящей из $N_0 = N \times N$ ячеек, где N - натуральное число. Каждая i -я ячейка характеризуется тремя целыми числами $\{x_i, y_i, S_i\}$, где x_i, y_i - целочисленные координаты, $1 \leq x, y \leq N$, S_i - состояние ячейки. Несмотря на то, что система (1) - (5) описывается двумя переменными, $[A]$ и $[In]$, для упрощения вычислений мы характеризуем состояния ячеек одной переменной S , которую мы связываем соотношением между концентрациями $[A]$ и $[In]$: чем больше S , тем больше $[A]$ и тем меньше $[In]$. Для удобства моделирования турбулентных пульсаций на различных пространственных масштабах мы положили N равным целой степени числа 2, $N = 2^8$. В модели КА на мезоскопическом уровне мы промоделировали независимо три процесса: турбулентное перемешивание, молекулярную диффузию и химические реакции (1) - (5).

Моделирование турбулентности. Турбулентное движение можно рассматривать как результат наложения турбулентных пульсаций (хаотических перемещений масс жидкости) различных масштабов [23]. При малых числах Рейнольдса (Re) в системе существуют только крупномасштабные пульсации, соизмеримые с размером всей системы. По мере возрастания числа Рейнольдса появляются все более и более мелкие пульсации.

Чтобы учесть турбулентные пульсации различных масштабов, мы определили на базовой решетке размера $N \times N$ подмножества $\lambda_n \times \lambda_n$, представляющие собой квадратные решетки со стороной $\lambda_n = 2^n$, где $n = 1, 2, \dots, n_{\max} - 1$, ($n_{\max} = 8$), при этом целочисленные координаты (a_k, b_k) угла решетки-подмножества должны удовлетворять условиям $1 \leq a_k, b_k \leq N - \lambda_n$. Турбулентное движение масштаба λ_n моделировалось путем случайного выбора N_n раз решеток размера $\lambda_n \times \lambda_n$ и случайной перестановки составляющих их четырех квадрантов. Числа N_n были подобраны так, чтобы скорость перемещения элемента жидкости для каждого масштаба движения удовлетворяла закону Колмогорова - Обухова [23]. В нашем случае элемент жидкости представлен ячейкой, а скорость его перемещения определяется средним расстоянием, которое проходит ячейка за единичный отрезок времени. Исходя из этого, мы получили, что $N_n \cong 2^{8(7-n)/3}$.

Увеличение интенсивности перемешивания моделировалось последовательным добавлением новых масштабов λ_n турбулентного движения от $n = 7$ до $n = 1$. Таким образом, интенсивность перемешивания, характеризуемая числом $M = n_{\max} - n$, определялась в нашей модели числом «включенных» движений различных масштабов. Например, интенсивность перемешивания, характеризуемая числом $M = 3$, соответствовала случаю, когда на каждом временном шаге последовательно выполнялись операции турбулентного перемешивания на случайно выбираемых решетках размера $2^7, 2^6$ и 2^5 .

В результате вышеописанного моделирования турбулентности, не влияющего на состояния ячеек S , меняется их взаимное расположение, но при этом некоторое время сохраняется корреляция в расположении ячеек друг относительно друга. Это означает, что система обладает памятью, которая тем больше, чем меньше моделируемая интенсивность перемешивания. При слабом перемешивании вероятность расхождения соседних ячеек на значительное

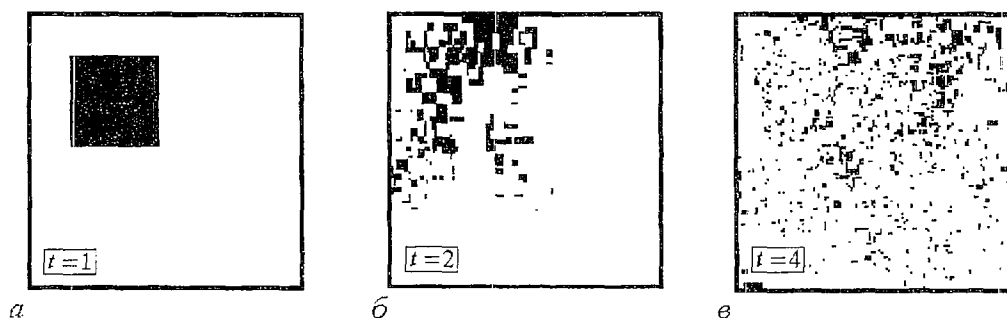


Рис. 1. Картинки базовой решетки при перемешивании черного квадрата размером 80×80 элементарных ячеек в отсутствие диффузии ($ND = 0$) для интенсивности перемешивания, характеризуемой числом $M = 5$, в моменты времени $t = 1, t = 2, t = 4$

расстояние весьма мала и корреляция в пространственном расположении ячеек высока. Нулевая корреляция соответствует бесконечно большой интенсивности перемешивания.

Так как моделирование турбулентности с помощью КА производится впервые, то мы сочли оправданным показать картинку турбулентного перемешивания окрашенного квадрата размером 80×80 элементарных ячеек для 5-го уровня перемешивания. На рис. 1 видно, что после четырех временных шагов черный квадрат разбивается на множество мелких фрагментов, заполняющих все пространство.

Моделирование диффузии. Очевидно, что моделирование молекулярной диффузии в КА должно представлять собой обмен содержимым между соседними ячейками. Соседними в нашем случае называются 4 клетки, имеющие общие грани с одной центральной клеткой. Пусть в некоторый момент времени t две соседние клетки находятся в состояниях S_1 и S_2 . Чтобы промоделировать диффузию, нам необходимо найти вероятность $W(S_1, S_2 | S'_1, S'_2)$ того, что в момент времени $t+1$ состояния этих клеток будут S'_1 и S'_2 , соответственно, при условии, что $S_1 + S_2 = S'_1 + S'_2$. Если в пределе $t \rightarrow \infty$ любое начальное распределение числа клеток по состояниям S в результате моделируемой диффузии будет стремиться к равновесному распределению, то мы будем считать, что вероятность $W(S_1, S_2 | S'_1, S'_2)$ выбрана правильно. Так как при реализации процесса диффузии на компьютере состояние клетки не может принимать сколь угодно большое значение, то равновесное распределение должно быть не пуассоновским, а биномиальным.

В качестве модели диффузии мы взяли модель массообмена между каплями нанометрового размера [24], согласно которой число частиц в двух каплях после их соударения изменяется не более чем на 1 (одношаговый процесс). Следуя этой модели, мы определили вероятность $W_-(S_1, S_2)$ того, что после контакта двух клеток состояние S_1 уменьшится на 1, а состояние S_2 увеличится на 1:

$$W_-(S_1, S_2) = W(S_1, S_2 | S_1 - 1, S_2 + 1) = (S_1 / (S_1 + S_2)) (1 - S_2 / S_{\max}). \quad (6a)$$

А вероятность $W_+(S_1, S_2)$ обратного процесса определили аналогичным соотношением

$$W_+(S_1, S_2) = W(S_1, S_2 | S_1 + 1, S_2 - 1) = [S_2 / (S_1 + S_2)] (1 - S_1 / S_{\max}). \quad (6б)$$

Использование этого закона массообмена приводит в пределе $t \rightarrow \infty$ к равновесному биномиальному распределению числа клеток по состояниям.

Интенсивность диффузии определялась числом $ND \times N_0$ случайно выбираемых пар соседних клеток за единичный отрезок времени, ND варьировали от 1 до 2, что статистически обеспечивало взаимодействие каждой ячейки со всеми смежными с ней ячейками.

Моделирование химических реакций. Для моделирования химических реакций в ячейках мы задавали вероятности увеличения $W_+(S)$ и уменьшения $W_-(S)$ состояния ячейки S на 1, $0 \leq W_+(S) \leq 1$, $0 \leq W_-(S) \leq 1$. Пробовались различные виды функций $W_+(S)$ и $W_-(S)$, при этом основным критерием отбора этих функций было условие, чтобы они моделировали кинетику $[A]$ и $[In]$ в реакциях (1) - (3), и наличие некоторого критического состояния S_{cr} . При $S < S_{cr}$ в ячейке должна преобладать реакция аннигиляции (2), то есть $W_+(S) < W_-(S)$, а при $S_{cr} < S$ должна доминировать реакция автокатализа (1), то есть $W_-(S) < W_+(S)$. Если состояние i -ой ячейки равнялось максимально допустимому значению S_{max} , то полагали, что $W_+(S) = 0$. В некоторой степени это моделировало реакцию (3) ограничения роста активатора.

Реакции (4) - (5) моделировались некоторыми постоянными вероятностями W_+ и W_- , не зависящими от состояния ячейки S ,

$$W_+ = N_1/N_0 < 1, \quad W_- = N_2/N_0 < 1. \quad (7)$$

Числа N_1 и N_2 определяют количество случайно выбираемых ячеек, в которых состояние S увеличивается или уменьшается на 1 в результате работы источников активатора и ингибитора, соответственно, $N_1/N_2 = C_1/C_2$.

Платой за простоту данной модели КА является отсутствие конкретных масштабов времени и расстояния. Ни временной шаг, ни размер элементарной ячейки не заданы какими-либо определенными соотношениями. Можно лишь приблизительно оценить эти масштабы, используя константы скоростей реакций (1) - (5) и некоторые приближенные соотношения. Положим, что при переходе системы в состояние (II), когда $[A] \gg [In]$, состояние элементарной ячейки S отождествляется с числом частиц активатора в этой ячейке. Если объем ячейки определить как V_c , то можно записать, что $[A]_{max} V_c N_A = S_{max}$, где N_A - число Авогадро. Из реакций (1) и (3) следует, что $[A]_{max} \cong k_1 \alpha / (2k_3)$. Отсюда можно найти размер ячейки l_c как

$$l_c = (V_c)^{1/3} \cong [2k_3 S_{max} / (k_1 \alpha N_A)]^{1/3}. \quad (8)$$

Принимая, например, что $S_{max} = 20$, $k_3 = 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_1 \alpha = 1$ с⁻¹, из (8) находим, что $l_c \cong 0.1$ мкм.

Для оценки временного шага τ можно воспользоваться соотношением между вероятностью $W_+(S)$ и константой экспоненциального роста активатора $W_+(S) \cong \cong k_1 \alpha S \tau$. Полагая, что при $S = S_{max}$ вероятность $W_+(S)$ равна 1, находим, что

$$\tau \cong 1 / (k_1 \alpha S_{max}). \quad (9)$$

При $S_{max} = 10$, $k_1 \alpha = 1$ с⁻¹ из (9) находим, что $\tau \cong 0.1$ с. Другие соотношения и допущения приведут к иным величинам l_c и τ .

Реализация всех вероятностных процессов осуществлялась следующим образом. Для каждой ячейки и для каждой пары соседних ячеек (в случае моделирования диффузии) вычислялись соответствующие вероятности $W_{\pm}(S)$, W_{\pm} и $W(S_1, S_2)$. Далее, для каждого числа W и для каждой из 2^{16} ячеек с помощью генератора случайных чисел выбрасывались случайные числа $\theta \in [0, 1]$. Если выполнялось неравенство $\theta < W$, то соответствующий данной вероятности W процесс реализовался, если нет, то все оставалось без изменений.

За один временной шаг мы моделировали последовательно молекулярную диффузию, химические реакции, включая генерацию молекул активатора и ингибитора, и турбулентное перемешивание. Затем данная последовательность повторялась на следующем временном шаге. В ходе компьютерного эксперимента мы следили за функцией распределения $p(S)$ ячеек по состояниям S , за средним

мы следили за функцией распределения $p(S)$ ячеек по состояниям S , за средним состоянием ячеек $\langle S \rangle$, за дисперсией σ^2 и за скоростью V изменения среднего значения $\langle S \rangle$.

$$p(S) = N(S)/N_0, \quad (10)$$

$$\langle S \rangle = \sum_{S=S_{\min}}^{S_{\max}} S p(S), \quad (11)$$

$$\sigma^2 = \sum_{S=S_{\min}}^{S_{\max}} (S - \langle S \rangle)^2 p(S), \quad (12)$$

$$V = \sum_{S=S_{\min}}^{S_{\max}} [W_+(S) - W_-(S)] p(S) + W_+ - W_-, \quad (13)$$

где $N(S)$ - количество ячеек с данным состоянием S или гистограмма.

2. Результаты и обсуждение

Если в качестве функций $W_+(S)$ и $W_-(S)$ использовать функции

$$W_+(S) = 1/[1 + \exp(2 + S_{cr} - S)], \quad (14a)$$

$$W_-(S) = 1/[1 + \exp(2 + 2(S - S_{cr}))], \quad (14b)$$

то типичные кинетические кривые, получающиеся в данном случае для различных интенсивностей перемешивания, можно видеть на рис. 2. После индукционного периода T_{ind} наступает стадия быстрого экспоненциального подъема, сменяющаяся линейным ростом $\langle S \rangle$, вслед за чем система достигает своего предельного значения S_{max} . Такая зависимость $\langle S \rangle$ от времени в точности соответствует кинетике, наблюдаемой в лабораторном эксперименте в БЖ и в БР реакциях.

На рис. 3 представлены зависимости индукционного периода T_{ind} от интенсивности перемешивания M при различных числах ND , характеризующих коэффициент молекулярной диффузии. Как видно из рис. 3, в некоторых случаях

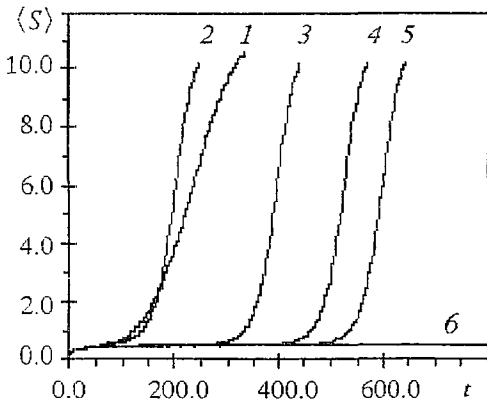


Рис. 2. Кинетические кривые роста $\langle S \rangle$ для различных интенсивностей перемешивания M . Условия: $ND = 2$, $W_+ = 1/5$, $W_- = 1/7$, функции $W_{\pm}(S)$ определены соотношениями (14), $S_{cr} = 2$, $\langle S \rangle_0 = S_{\min} = 0$, $S_{\max} = 11$, $M = 1$ (кривая 1), $M = 2$ (кривая 2), $M = 4$ (кривая 3), $M = 5$ (кривая 4), $M = 6$ (кривая 5). Для кривой 6 $ND = 1.2$, $W_+ = 13/70$, $W_- = 11/70$, $M = 3$. Время t измеряется числом временных шагов, равных одному машинному циклу

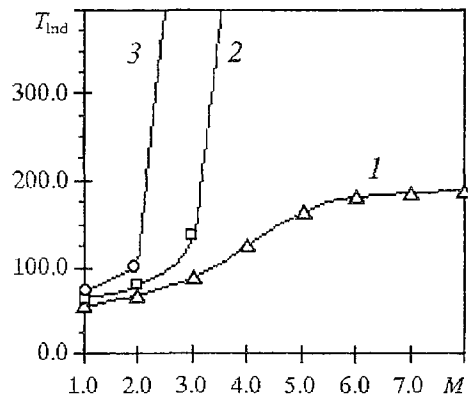


Рис. 3. Зависимости индукционного периода T_{ind} от интенсивности перемешивания M . Условия: $W_+ = 13/70$, $W_- = 11/70$; функции $W_{\pm}(S)$ определены соотношениями (14), $S_{cr} = 2$, $\langle S \rangle_0 = S_{\min} = 0$, $S_{\max} = 20$, $ND = 1$ (кривая 1), $ND = 1.1$ (кривая 2); $ND = 1.2$ (кривая 3)

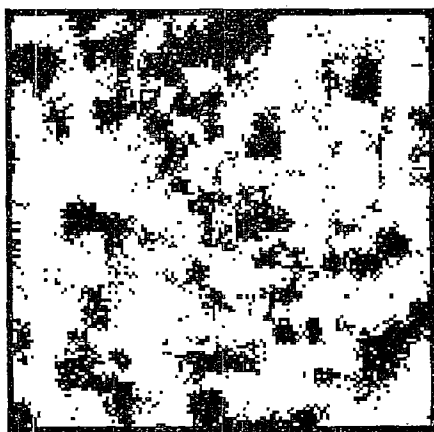
зависимость T_{ind} от M выходит на некоторый стационарный уровень (кривая 1), а в других случаях, при более высоких значениях ND , устремляется в бесконечность (кривые 2 и 3). Это означает, что с ростом коэффициента диффузии или с ростом интенсивности перемешивания переход (I) \rightarrow (II) не происходит вовсе, и система (1) - (5) остается в состоянии (I), когда $[In] \gg [A]$ и когда $[In] > [In]_{cr} = k_1\alpha/k_2$. Для нашей модели это означает, что $\langle S \rangle < S_{cr}$. Кривая б на рис. 2 иллюстрирует именно этот случай.

Варьируя другие параметры системы, такие как разность вероятностей ($W_+ - W_-$) или их сумма ($W_+ + W_-$), можно также добиться изменения величины эффекта перемешивания. С уменьшением разности ($W_+ - W_-$) при ($W_+ + W_-$) = const, а также с ростом ($W_+ + W_-$) при ($W_+ - W_-$) = const эффект перемешивания, определяемый как отношение максимального значения T_{ind} к минимальному, увеличивается. Это подтверждает нашу гипотезу [21] о том, что эффект перемешивания тем больше, чем медленнее система проходит через критическую точку S_{cr} и чем выше амплитуда внутренних флуктуаций системы. Действительно, чем меньше разность ($W_+ - W_-$), тем больше индукционный период T_{ind} и тем медленнее при прочих равных условиях система приближается к $\langle S \rangle = S_{cr}$. Чем больше сумма ($W_+ + W_-$) при ($W_+ - W_-$) = const, тем выше дисперсия σ^2 , эквивалентная амплитуде шума. Относительно дисперсии σ^2 и распределения $p(S)$ следует заметить, что чем выше интенсивность перемешивания, тем ближе $p(S)$ к биномиальному распределению, тем меньше σ^2 . При низком же уровне перемешивания распределение $p(S)$ имеет в переходные моменты (когда $\langle S \rangle \approx S_{cr}$) двугорбую форму.

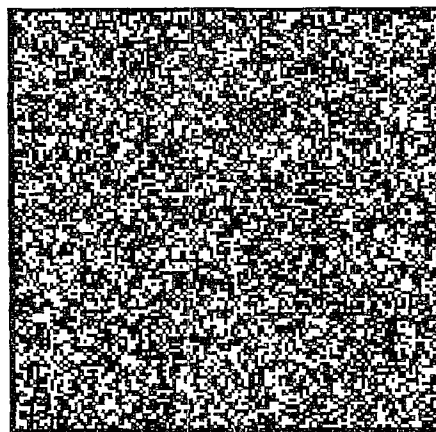
Величина эффекта перемешивания зависит также от начального распределения ячеек по состояниям и, естественно, от вида функций $W_+(S)$ и $W_-(S)$. Чтобы получить некоторые представления о том, какой должен быть вид функций $W_+(S)$ и $W_-(S)$ для существования эффекта перемешивания, мы определили зависимость $\langle S \rangle_{t+1}$ от $\langle S \rangle_t$ через эти функции, где $\langle S \rangle_t$ - это значение $\langle S \rangle$ в момент времени t . Для одношагового процесса число ячеек с состоянием S может изменяться в результате реакций, протекающих с вероятностью $W(S)$ в ячейках с состояниями $S, S-1$ и $S+1$. Элементарные расчеты показывают, что

$$\langle S \rangle_{t+1} / \langle S \rangle_t = 1 + V / \langle S \rangle_t, \quad (15)$$

где V определяется формулой (13). Из вида формулы (15) следует, что только в двух случаях перемешивание *a priori* не в состоянии повлиять на зависимость $\langle S \rangle_{t+1}$ от $\langle S \rangle_t$. Во-первых, это случай, когда $W(S) = \text{const}$, при котором $V = \text{const}$, а во-вторых, это случай, когда $W(S) = \text{const} \cdot S$, при котором $V = \text{const} \cdot \langle S \rangle + \text{const}$. В обоих этих случаях распределение $p(S)$ не входит в зависимость $\langle S \rangle_{t+1}$ от $\langle S \rangle_t$. Перемешивание же в сочетании с диффузией может влиять лишь на $p(S)$. В остальных случаях распределение $p(S)$ входит в зависимость $\langle S \rangle_{t+1}$ от $\langle S \rangle_t$, и перемешивание может, в принципе, влиять на скорость V и, следовательно, на динамику всего процесса. Из этого следует, что эффект перемешивания возможен только для нелинейных функций $W(S)$. Компьютерные эксперименты показали, что если положить $W_-(S) = 0$, то для функций $W_+(S)$ вида $W_+(S) = \text{const} \cdot (S/S_{max})^k$ эффект перемешивания при прочих равных условиях растет с ростом показателя k , то есть с ростом нелинейности. В таких экспериментах вид зависимостей $\langle S \rangle$ от времени t практически идентичен виду кинетических кривых, представленных на рис. 2.



а



б

Рис. 4. Картинки базовой решетки размера 256×256 во время (I) \rightarrow (II) перехода для двух интенсивностей перемешивания при $\langle S \rangle = 3$. $M = 3$ (а), $M = 7$ (б). В темный цвет окрашены клетки с $S > 2$. Условия: $S_{cr} = 2$, $ND = 2$, $W_+ = 1/5$, $W_- = 1/7$, $\langle S \rangle_0 = S_{min} = 0$, $S_{max} = 100$

В заключение мы хотели бы привести картинку нашей решетки в момент прохождения системой некоторого значения $\langle S \rangle$, близкого к S_{cr} , для двух разных интенсивностей перемешивания. Из рис. 4,а видно, что при малых интенсивностях перемешивания во время (I) \rightarrow (II) перехода образуются кластеры клеток с высокими значениями S (изображены темным цветом). Эти кластеры могут быть названы зародышами фазы (II). По мере роста интенсивности перемешивания размер этих кластеров уменьшается и картинка становится мелкозернистой (рис. 4,б), отражая равновесное биномиальное распределение ячеек по состояниям. Рис. 4,а может послужить объяснением неудачных попыток промоделировать эффект перемешивания, используя уравнения для средних значений. Действительно, при $\langle S \rangle = 3$ на решетке, изображенной на рис. 4, а, можно найти крайне мало клеток, находящихся в состоянии $S = 3$. И напротив, очень много клеток с $S = 0$ и $S = 1$, в которых преобладает реакция аннигиляции активатора с ингибитором, и много клеток с $S > 4$, в которых преобладает реакция автокатализа. При таких обстоятельствах описывать кинетику процесса на основе законов для средних не имеет смысла.

Выводы

Модель КА позволила описать основные экспериментальные факты: S -образную зависимость индукционного периода от интенсивности перемешивания и зависимость величины эффекта перемешивания от скорости приближения системы к критической точке. Результаты, полученные на данной модели, подтверждают представление о протекании неравновесного фазового перехода, описываемого реакциями (1) - (5), по механизму зародыщеобразования. Как показывает проведенное нами численное моделирование, турбулентное перемешивание влияет на распределение числа молекул по микрообъемам, на амплитуду флуктуаций (на дисперсию), а также на размер образующихся зародышей. Предложенная нами модель КА с турбулентным перемешиванием ячеек может быть полезна при моделировании наиболее сложных задач типа «реакция - диффузия - конвекция».

Исследование, описанное в данной публикации, стало возможным отчасти благодаря гранту МСЗОО Международного научного фонда и отчасти благодаря гранту 93-03-4090 Российского фонда фундаментальных исследований.

Библиографический список

1. *Hlavacova J., Sevcik P.* Coherence between the stirring effects in bimolecular reactions and the Belousov - Zhabotinsky reaction in the closed batch reactor // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. P. 6304.
2. *Deering W. D., West B. J.* A model of turbulent mixing in the $A + B \rightarrow 0$ reaction // *J. Statistical Physics.* 1991. Vol. 65. P. 1247.
3. *Epstein I. R.* The consequences of imperfect mixing in autocatalytic chemical and biological systems // *Nature.* 1995. Vol. 374. P. 321.
4. *Noszticzius Z., Bodnar Z., Garamszegi L., Wittmann M.* Hydrodynamic turbulence and diffusion-controlled reactions. Simulation of the effect of stirring on the oscillating Belousov - Zhabotinsky reaction with the Radicalator model // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 6575.
5. *Ruoff P.* Excitations induced by fluctuations: An explanation of stirring effects and chaos in closed anaerobic classical Belousov - Zhabotinsky systems // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 6411.
6. *Menzinger M., Jankowski P.* Concentration fluctuations and stirring effects in the Belousov - Zhabotinsky reaction // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94. P. 4123.
7. *Ванаг В. К., Айтм А. О.* Влияние перемешивания на фотоиндуцированный кинетический фазовый переход в реакции Бриггса - Раушера в условиях непроточного реактора // *ЖФХ.* 1993. Т. 67, № 11. С. 2246.
8. *Epstein I. R.* // *Nature.* 1990. Vol. 346. P. 16.
9. *De Kepper P., Boissonade J.* // *Fluctuations and Sensitivity in Nonequilibrium Systems* / Eds W. Horsthemke, D. K. Kondepudi. Berlin: Springer. 1984.
10. *Vanag V. K., Alfimov M. V.* Effects of stirring on photoinduced phase transition in a batch-mode Briggs - Rauscher reaction // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 1884.
11. *Lopez-Tomas L., Sagues F.* New features of stirring sensitivities of the Belousov - Zhabotinsky reaction // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95. P. 701.
12. *Sagues F., Sancho J. M.* A Langevin approach to the macroscopic stochasticity of chemical systems // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 89. P. 3793.
13. *Puhl A., Altares V., Nicolis G.* Imperfect turbulent mixing in chemical reactors: Coupling between chemical and hydrodynamical modes // *Phys. Rev.* 1988. Vol. 37. P. 3039.
14. *Horsthemke W., Hannon L.* Nonequilibrium chemical instabilities in continuous flow stirred tank reactor: The effect of stirring // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. P. 4363.
15. *Taguchi Y.-H., Takayasu H.* A new mesoscopic scale model for simulating fluid turbulence: the lattice vortex tube model // *Physica D.* 1993. Vol. 69. P. 366.
16. *Crutchfield J. P., Hanson J. E.* // *Physica D.* 1993. Vol. 69. P. 279.
17. *Oono Y., Kohmoto M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 55. P. 2927.
18. *Малинецкий Г. Г., Шакаева М. С.* Клеточные автоматы в математическом моделировании колебательных химических реакций на поверхности // *ЖФХ.* 1995. Т. 69, №8. С. 1523.
19. *Gerhardt M., Schuster K., Tyson J. J.* // *Science.* 1990. Vol. 247. P. 1563.
20. *Колебания и бегущие волны в химических системах* / Под ред. Р. Филда и М. Бургер. М.: Мир, 1988.
21. *Vanag V. K., Melikhov D. P.* Asymmetrical concentration fluctuations in the autocatalytic bromate-bromide-catalyst reaction and in the oscillatory Belousov - Zhabotinsky reaction in closed reactor: stirring effects // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99.
22. *Theory and Applications of Cellular Automata* / Ed. S. Wolfram. Singapore: World Scientific. 1987.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т.6. Гидродинамика. Изд. 4-е, стер. М.: Наука, 1988.
24. *Tachiya M.* // *Kinetics of Nonhomogeneous Processes. Chapter II* / Ed. G. R. Freeman. Wiley. 1987. P.588.

Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова, РАН

Поступила в редакцию 14.12.95
после переработки 15.08.96

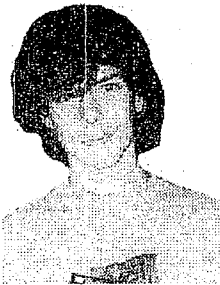
MODELLING MIXING PHENOMENON IN AUTOCATALYTIC REACTION BY PROBABILITY CELLULAR AUTOMAT

V. K. Vanag, A. Yu. Virchenko, K. V. Vanag

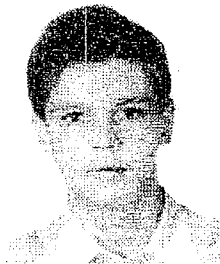
A probability cellular automaton is suggested for modeling the stirring effect in an autocatalytic multiplication of activator at the presence of inhibitor. The probability cellular automaton model simulates turbulent stirring, molecular diffusion, and chemical reactions. The probability cellular automaton model allows us to describe the experimental dependence of the induction period of autocatalytic reaction on stirring intensity (stirring effect). The hypothesis about the increasing the magnitude of the stirring effect with the slowing down the rate of the system approach to the critical point is confirmed. It is shown that the stirring effect is connected with the emergence of the microheterogeneities (nuclei), with the nonlinearity of chemical reactions, and with the effect of turbulent stirring rate on the magnitude of fluctuations in reagent concentrations.



Ванаг Владимир Карлович родился в 1954 году. После окончания физического факультета МГУ (1977) работает в ИХФ РАН. Защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в МГУ (1985) по теме «Влияние магнитных полей на ферментативные реакции». Ведущий научный сотрудник ИХФ РАН, автор 40 научных статей. Последние 5 лет занимается влиянием флуктуаций на нелинейные химические реакции.



Вирченко Антон Юрьевич родился в 1977 году, студент 2-го курса факультета вычислительной математики и кибернетики МГУ, призер международных олимпиад по программированию, соросовский стипендиат.



Ванаг Константин Владимирович родился в 1977 году, студент 2-го курса физического факультета МГУ, соросовский стипендиат.