

糖酵解模型差速流动引起的不稳定性和时空结构^{*}

龚玉兵^{**}, 徐 强

(烟台师范学院物理系, 烟台 264025)

摘 要: 建立了糖酵解模型(Selkov 模型)差速流动型反应扩散方程, 理论研究了均匀定态的稳定性. 结果表明, 当自催化物 B 的流速 ϕ 大于临界值 ϕ_c 时, 系统存在运流不稳定性(Convective instability), 数值模拟分别得到了 B 在不同时刻和不同流速 ϕ 下的时空结构, 显示了一些特殊性质, 同时也证实了运流不稳定性存在.

关键词: Selkov 模型; 反应扩散方程; 差速流动引起化学不稳定; 化学振荡和化学波

中图分类号: **文献标识码:** A

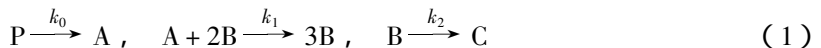
1 前 言

化学反应中的非线性现象是化学反应动力学研究的热门课题, 各种非线性现象的产生往往是由于系统失稳所致, 因此化学反应稳定性问题是研究的重要内容. Turing 稳定性理论就起着非常重要的作用^[1].

近来, 人们提出一种新的不稳定机制—差速流动导致化学不稳定(Differential Flow Induced Chemical Instability, 以下称 DFICI)^[2-4]. 主要原理是: 在差速流动型反应器(DFR)中, 主要反应物中的一种(或几种)受到控制不产生流动, 其它反应物以一定速度流动并流过反应器, 从而形成开放系统. 在 DFICI 条件下研究系统的稳定性, 必须在运动坐标系下考虑问题, 这就产生了运流(Convective)不稳定性的概念. 本文运用 DFICI 理论, 讨论了 Selkov 模型^[5](糖酵解模型)运流不稳定特征和时空结构.

2 模型与方程

Selkov 模型包含三个不可逆步骤:



它们的反应速率分别为 $k_0 p_0$ 、 $k_1 ab^2$ 和 bk_2 , a 、 b 和 p_0 分别为浓度. 设反应物 A 被有效控制不产生流动, 自催化物 B 以恒速 μ 流过反应器, B 的扩散大于 A 的扩散 $D_B > D_A$ (为讨论方便, 此处取 $D_A \cong 0$); 假定反应器足够长且狭窄, 边缘效应和横向变化可以忽略. A 和 B 初始处于空间均匀定态, 当局域加入少量 B 时系统则受到扰动.

分别用 $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{1/2}$ 、 $\frac{1}{k_2}$ 和 $\left(\frac{D_B}{k_2}\right)^{1/2}$ 对浓度、时间和长度进行无标度化, 反应扩散方程为:

* 山东省自然科学基金资助项目.

** 通讯联系人.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \mu - ab^2, \quad \frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial b}{\partial x} + ab^2 - b \quad (2)$$

其中, $\mu = \frac{k_0 p_0}{k_2} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2}$ 为由 P 产生 A 的速率; $\phi = u \sqrt{\frac{1}{k_2 D_B}}$ 为流速(与 B 的流速 u 有关), μ 和 ϕ 是系统的二个参数, 我们选择 ϕ 为分支参数。采用边界条件: $x=0$ 处采用 Dirichlet 条件, 在反应器末端 ($x \rightarrow \infty$), 认为 b 是均匀的, 即 $\frac{\partial b}{\partial t} \rightarrow 0$, 系统(2)的空间均匀定态为:

$$a_0 = \frac{1}{\mu}, \quad b_0 = \mu \quad (3)$$

设系统初始时处于此态 $(\frac{1}{\mu}, \mu)$, 下面讨论当 ϕ 改变时, 均匀定态的稳定性和定态失稳后由分支产生的时空结构。

3 线性稳定性

对应于方程组(2)的线性系统为:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -\mu^2 - 2b, \quad \frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\partial^2 b}{\partial x^2} - \phi \frac{\partial b}{\partial x} + \mu^2 a + b \quad (4)$$

其中, a 、 b 为浓度扰动量。利用 Fourier 变换将解表示成:

$$a(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{a(k)t + ikx} dk, \quad b(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} B(k) e^{a(k)t + ikx} dk \quad (5)$$

代入方程(4), 得色散关系:

$$\omega^2 + a(k^2 + \mu^2 - 1 + ik\phi) + \mu^2(k^2 + 1 + ik\phi) = 0 \quad (6)$$

复特征值:

$$\omega_{1,2}(k) = \sigma^{\pm}(k) \pm i\eta^{\mp}(k) \quad (7)$$

$$\text{其中, } \sigma^{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ -p \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [D - q^2 + [(D - q^2)^2 + 4q^2(k^2 - 1 - \mu^2)^2]^{1/2}]^{1/2} \right\}$$

$$\eta^{\mp} = \frac{1}{2} \left\{ -q \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [q^2 - D + [(q^2 - D)^2 + 4q^2(k^2 - 1 - \mu^2)^2]^{1/2}]^{1/2} \right\}$$

$$D = p^2 - 4r, \quad q = k\phi, \quad r = \mu^2(k^2 + 1), \quad p = \mu^2 + k^2 - 1$$

为讨论问题方便, 我们在 $0 \leq k < 1$ 和 $\mu > 1$ 条件下研究 $\omega_{1,2}$ 的性质: (a) $\eta^{\pm} \neq 0$; (b) $\sigma^- < 0$, $\sigma^+ \neq 0$, $\sigma^+ > \sigma^-$, 由于当 $t \rightarrow \infty$ 时, 式(5)中含 ω_2 的项衰减至零, 因此只需考虑 $\sigma^+(k)$; (c) $\sigma^+(0) < 0$, $\sigma^+(1) < 0$ 及 $\sigma^+(k, \mu, \phi) < 1$; (d) $\frac{d\sigma^+}{d\phi}(\phi_c) > 0$, ϕ_c 是临界曲线 $\sigma^+ = 0$ 上最小 ϕ 值。由 $\sigma^+ = 0$ 算得:

$$\phi(k) = \frac{(k^2 + \mu^2 - 1)(1 + k^2)}{k^2(1 - k^2)} \quad (8)$$

见图 1, 曲线有唯一最小值 $\phi_c(\mu)$ 对应的波数记为 $k_c(\mu)$, 采用最陡下坡降法确定 $t \rightarrow \infty$ 时积分

(5) 的近似行为。积分(5)的鞍点(假定并非分支点)波数是 $k_s = -\frac{1}{2}i\phi$, 代入(6)式:

$$\omega_s^2 + (\mu^2 - 1 + \frac{1}{4}\phi^2)\omega_s + \mu^2(1 + \frac{1}{4}\phi^2) = 0 \quad (9)$$

可得 $Re(\omega_s) < 0$, 这表明系统在固定参考系下对小的局域扰动是稳定的。然而, 由于 B 的流动

性 我们还需确定在运动参考系下系统的长时行为。为此,令 $y = x + \nu t$, $\nu > 0$ 为参考系的运动速度。(5)式中时间 t 的系数变为:

$$\lambda(k) = ik\nu + \omega(k) \quad (10)$$

按照 Deissler 发展的方法, $k = k_r + ik_i$, $\omega(k) = \omega_r + i\omega_i$, 出现不稳定性的条件是(即在鞍点处):

$$k_i = 0, \quad \nu = -\frac{d\omega_r}{dk_r}, \quad \frac{d\omega_i}{dk_r} = 0 \quad (11)$$

因此,当用 $k_c(\mu)$ 代表由(11)式得到的最不稳定模时,如果 $Re(\lambda(k_c)) > 0$, 则系统不稳定。从(7)式可知,只要 $\phi \geq \phi_c$, 此条件即可满足。此时的速度 $\nu(k_c) = \nu_g(\mu)$ 称作波包的群速,该速度即为最不稳定性模对应的速度,它给出扰动的最大增长率。

以上初步分析表明,初级 DFICI 不稳定性具有对固定参考系绝对稳定,但对运动参考系流动不稳定的特征。下面进一步分析不稳定的传递性质,重点讨论不稳定突点附近的行为。

当 $\phi = \phi_c(\mu)$, $\mu \rightarrow \infty$ 时,由(8)式计算得:

$$k_c^2 = \sqrt{2} - 1 + \frac{4 - 3\sqrt{2}}{\mu^2} + \dots \quad (12)$$

代入(11)式和(5)式得($\mu \rightarrow \infty$):

$$\nu_{g,c}(\mu) = (1 + \sqrt{2})\mu^2 - 2 + \frac{2 - \sqrt{2}}{2\mu^2} + \dots \quad (13)$$

$$\phi_c(\mu) = (1 + \sqrt{2})\mu^2 - \sqrt{2} - \frac{2 - \sqrt{2}}{2\mu^2} + \dots \quad (14)$$

可见, $\phi_c(\mu) > \nu_{g,c}(\mu)$, 即当 $\phi = \phi_c(\mu)$ 时,均匀定态是临界稳定的。这再一次表明,当 ϕ 稍大于 ϕ_c 时,就会产生流动型不稳定。

综上所述,在运动参照系下,扰动的增长率关系到系统的稳定性。如果运动速度为零(固定参照系),扰动在某个位置衰减,系统稳定(如(9)式)。当扰动以某个速度运动时,如果系统运动速度 ν 大于扰动,增长率也是负值,可以断定,存在速度区间 $[\nu_1, \nu_2]$, 当 $\nu_1 \leq \nu \leq \nu_2$ 时,增长率为正值,扰动波包群速 $\nu_g(\mu) = \nu(k_c, \mu)$ (此时增长率最大)。在 ν_1 和 ν_2 处,增长率为零(对应于临界稳定)。对于 $\phi > \phi_c$, 若 $\nu_1 > 0$, 则不稳定就具传递(流动)性。下面分别对特征值作近似展开和数值计算。

取 $\mu = 2$, 计算不同 ϕ 值时的增长率,发现结果定性相似。图 2 是 $\phi = 100$ 时的结果。计算发现,增加 ϕ 会改变曲线的对称性,增大速度区间范围和最大增长率。而且群速(曲线最大值对应的速度)的大小逐渐接近流速 ϕ , 而波包前端的速度大于 ϕ 。与此速度区间对应的鞍点波数的演化示于图 3, 可见只有一个实波数,对应于最不稳定性模。这与前面的理论分析是一致的,见(11)式。

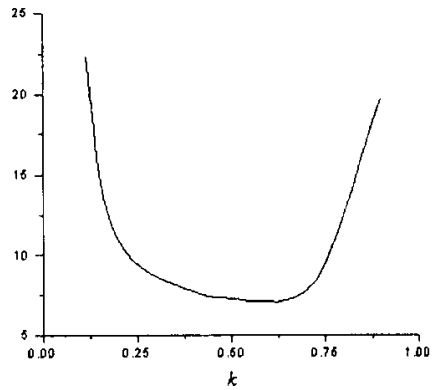


图 1 ϕ_k 临界曲线($\mu = 2$)

Fig. 1 ϕ_k neutral curve with ($\mu = 2$)

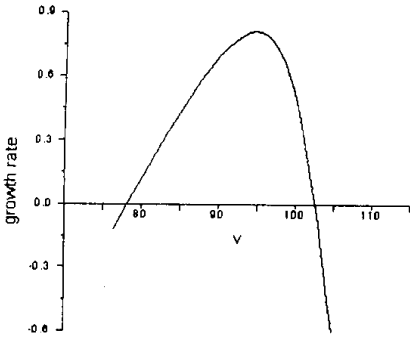


图 2 运动坐标系下扰动增长率 ($\phi = 100, \mu = 2$)
Fig.2 The growth rate of perturbation (in a frame
Moving with a speed v) $\phi = 100, \mu = 2$

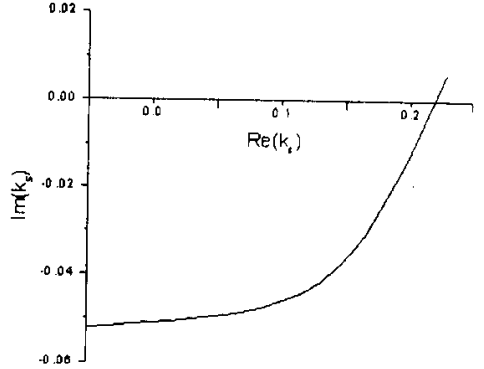


图 3 鞍点波数的演化 (参数同图 2)
Fig.3 The evolution of the saddle points
 k_s with parameter as in Fig.2

另外, 求解 $\phi \rightarrow \infty$ 时特征值的近似解, 也可以说明上述结果。考虑具有正实部的特征值, 将 σ^+ 展开:

$$\begin{aligned} \sigma^+(k, \mu) = & 1 - \frac{2\mu^2(1 + \mu^2 - k^2)}{k^2\phi^2} \\ & + \frac{2\mu(1 + \mu^2 - k^2)[6\mu^2 + (1 + \mu^2 - k^2)^2]}{k^2\phi^2} + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

由 (15) 式, 可以得到最不稳定模对应的波数 k_c 、群速 v_g 和增长率 $Re(\lambda(k_c))$ 分别为:

$$k_c(\mu, \phi) = \sqrt{\frac{\sqrt{2(\mu^2 + 1)}}{\phi}} + \dots \quad (16)$$

$$v_g(\mu, \phi) = \phi - \frac{\sqrt{2}\mu}{\sqrt{1 + \mu^2}} + 3\frac{\mu^4 + 4\mu^2 + 1}{(1 + \mu^2)\phi} - 2\sqrt{2}\frac{\mu\sqrt{1 + \mu^2}}{\phi^2} - 2\frac{\mu^2}{\phi^3} + \dots \quad (17)$$

$$\begin{aligned} Re(\lambda(k_c)) = & Re[\omega_1(k_c) + ik_c v_c] \\ = & 1 - \frac{2\mu\sqrt{2(1 + \mu^2)}}{\phi} + 2\frac{\mu^2}{\phi^2} + \dots \end{aligned} \quad (18)$$

从 (16)(17) 式可知, 当 $\phi \rightarrow \infty$ 时, $k_c \rightarrow 0$, 而 v_g 接近 ϕ , 导致增长率曲线不对称 (见图 2)。从 (18) 式看到, $Re(\lambda(k_c)) < 1$, 这与 $\sigma^+(k, \mu, \phi) < 1$ 有相似性质。

4 数值结果和讨论

我们对方程组 (2) 及其初边值问题作数值计算, 计算采用 Crank - Nicolson 方法。取 $\mu = 1.5$ ($\phi_c = 3.85$)。在 $\phi > \phi_c$ 条件下, 分别计算了相同 ϕ 不同时刻 t 和不同 ϕ 值时自催化物 B 的浓度 b 曲线。图 4 是 $\phi = 4.5, t = 51, 76.5$ 和 102 时的结果, 可以清楚看到扰动波包沿反应器传播时的流动性。波包右端速度大于左端, 所以经过初始瞬态过程后, 扰动由线性区发展到非线性, 而且周期行波的数目不断增大, 从而形成波包。保持 ϕ 不变 ($\phi = 4.5$), 固定 $x = 300$, b 随时刻 t 的变化示于图 5。可以看到行波波包由三部分组成。两端扰动振幅很小, 几乎是线性

变化。中间是有限振幅的周期结构。而在这二者之间是扰动振幅较小的过渡区,扰动过后,系统又趋于一个均匀浓度状态。这一特征与 DFICI 的运流性质相符的。当 ϕ 增大时, b 波形发生新的变化。图 6 是 $\phi = 10$ 的结果,波包虽然仍在向右运动,但波包明显分成了两个部分。右半部分的振幅和波长比左半部分要小,这说明波包中不同区域发生了相对运动。这一新的变化可能是由大 ϕ 值引起的高阶 DFICI(仍是运流型)不稳定机制所致。

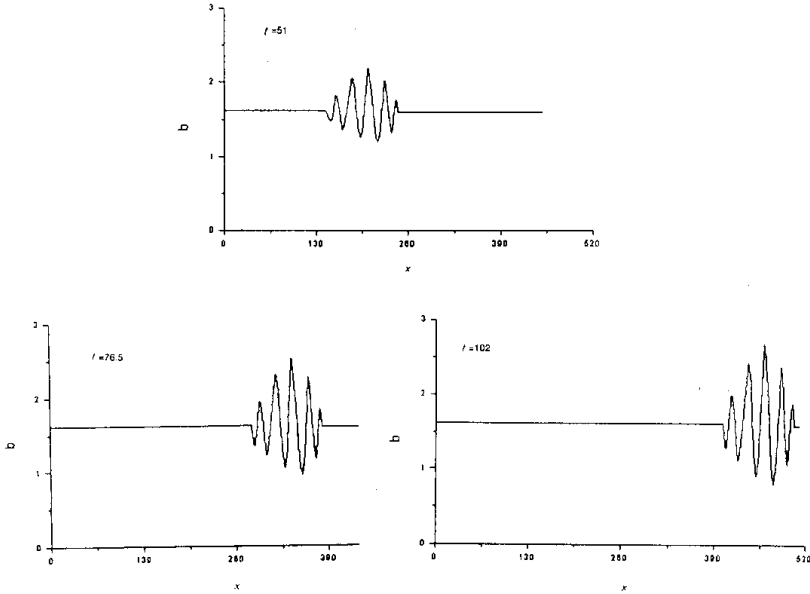


图 4 自催化物 b 浓度在不同时刻的浓度曲线($\phi = 4.5, \mu = 1.5$)

Fig.4 Concentration profile for the autocatalytic b - species in different time with ($\phi = 4.5, \mu = 1.5$)

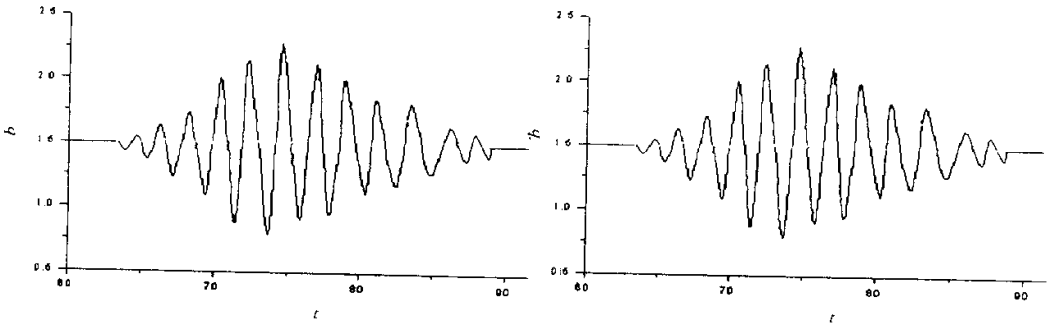


图 5 自催化物 b 浓度时间演化($x = 300, \phi = 4.5, \mu = 1.5$)

Fig.5 The evolution of autocatalytic b - species with $x = 300, \phi = 4.5, \mu = 1.5$

图 6 $\phi = 10$ 时浓度 b 的空间变化($\mu = 1.5$)

Fig.6 The evolution of autocatalytic b - species with x when $\phi = 10, \mu = 1.5$

以上讨论了 $\phi > \phi_c(\mu)$, $\mu > 1$ 的情况, 对于 $\phi \rightarrow \phi_c(\mu)$, $\mu \rightarrow 1$, 情况要复杂得多, 这方面工作有待以后进行。

5 结 语

我们建立了 Selkov 模型差速流动型反应扩散方程, 理论分析了系统的稳定性, 结果表明自催化物 B 存在一个临界流动速率 $\phi_c(\mu)$, 当流速满足 $\phi > \phi_c(\mu)$ 时, 扰动具有运流不稳定性, 数值模拟结果表明, 扰动以周期性波包的形式沿反应器传播, 且具有运流不稳定性。随 ϕ 的增大, 扰动波包的结构有所变化, 出现明显的不同振幅和波长的现象, DFICI 流动不稳定性更加明显。

参 考 文 献

- [1] Turing A M. *Philos. Trans. Roy. Soc. B*, 1952, **327** : 37
- [2] Rovinsky A B, Menzinger M. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69** : 1193
- [3] Rovinsky A B, Menzinger M. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70** : 778
- [4] Menzinger M, Rovinsky A B. *Chemical Waves and Patterns*, Kluwer, Dordrecht, 1995 : 230
- [5] Selkov E E. *Europ. J. Biochem.*, 1968, **4** : 79
- [6] Deissler R J. *Jstat. Phys.*, 1985, **40** : 371
- [7] Merkin J H, Needham D J. *J. End. Math.*, 1989, **23** : 343

Differential Flow Induced Chemical Instability and Spatio – temporal Structure for Selkov (Glycolysis) Model *

Gong Yubing **, Xü Qiang

(Department of Physics , Yantai Teachers University , Yantai 264025)

Abstract Differential flow type reaction – diffusion equation for Selkov model is developed and the stability for uniform steady state is theoretically studied. The results show that there is convective instability when the flow rate ϕ of auto catalyst B is greater than the critical value $\phi_c(\phi > \phi_c)$. Numerical simulations obtain the spatio – temporal structure of B in different time t and at different flow rate ϕ , respectively, which shows some special features, meanwhile the convective instability is also conformed.

Key words Selkov model, Reaction – diffusion equation, Different flow induced chemical instability, Chemical oscillation and wave

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong.

** To whom correspondence should be addressed.