

Estudio de las ondas viajeras en el modelo de Gray-Scott

C. A. Rosales Alcantar, D. Olmos Liceaga*

*Departamento de Matemáticas, Universidad de Sonora.

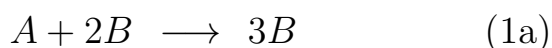
Diciembre, 2015

Resumen

El modelo químico Gray-Scott representa la dinámica de la reacción autocatalítica cúbica en su mínima expresión. Este modelo químico comenzó a ser estudiado por Peter Gray y Stephen Scott en los años 80, con el fin de analizar las características primordiales que propician las dinámicas complejas de esta reacción química. Por lo tanto, el presente trabajo se enfoca en presentar los distintos escenarios que presenta el modelo, contrastando el efecto que se tiene al tener hipótesis de dependencia o independencia química y de tener hipótesis de homogeneidad o heterogeneidad en el sistema. Como principal resultado, se mostrará numéricamente que el modelo presenta los fenómenos de reflexión de onda y de nacimiento de onda. Además, se dará una explicación del motivo por el cual se suscitan éstos fenómenos.

1 Introducción

El modelo de Gray-Scott [2], llamado así en honor a Peter Gray y Stephen Scott, representa el modelo matemático que describe la reacción química autocatalítica



cuando ésta ocurre en un reactor CSTR, el cual es un reactor de flujo constante con agitación constante. En la reacción autocatalítica, B es un catalizador, A es una especie química que reacciona con B , y C representa los productos inertes en los que se convierte B .

Este modelo químico, al igual que sus contemporáneos como el Oregonator ([1]) y el Brusselator ([10]), presenta el fenómeno de oscilaciones periódicas, pero tiene la peculiaridad de ser representado por menos reacciones químicas, lo cual es una gran ganancia.

Actualmente, este modelo matemático, tiene una gran cantidad de referencias y además, tiene la propiedad de que es el modelo químico **más sencillo** que posee una riqueza en términos matemáticos de escenarios, patrones y oscilaciones.

Algunos investigadores como Hale ([6], [7]), Peletier ([8]) y Petrov y Showalter ([9]) han trabajado en el modelo, modificando la hipótesis de homogeneidad por la hipótesis de heterogeneidad, logrando tener un modelo de Reacción-Difusión, la cual se suscita en reactores tipo CFUR (Continuous Fed Unstirred Reactor).

Los resultados obtenidos por ellos han sido muy importantes, pues han determinado la existencia de ondas viajeras en el sistema, que poseen características y propiedades interesantes. Han encontrado regiones donde se suscitan oscilaciones, tanto en el espacio como en el tiempo ([9]), pero también han encontrado ondas estacionarias y estudiado su estabilidad ([6], [7]).

Dado todo esto, en este trabajo mostraremos los resultados más importantes de Gray-Scott ([2], [3], [4]) y los resultados de Petrov et. al. ([9]), los cuales incluyen los fenómenos de **wave-reflection** y **wave-splitting**, como se puede apreciar en la figura 1.

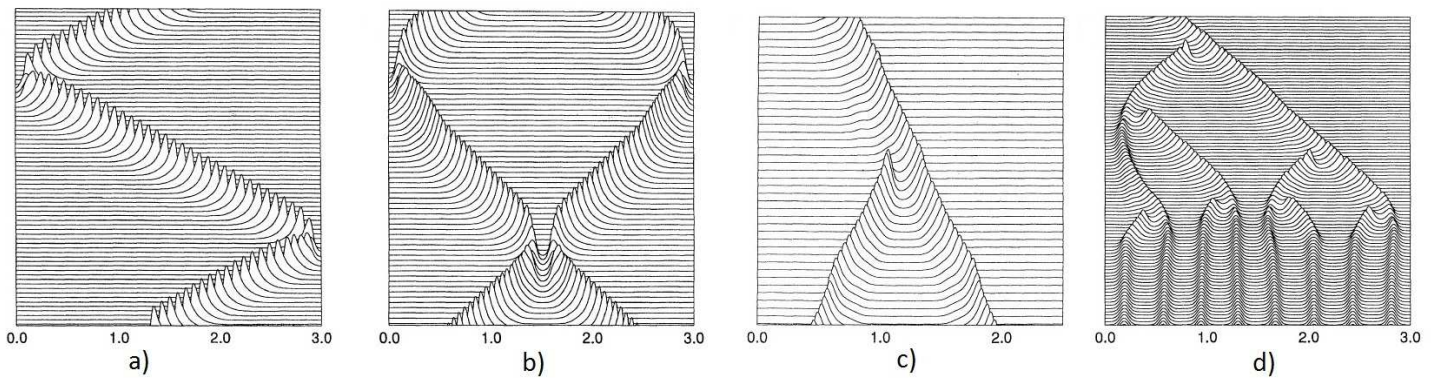


Figura 1: Figura tomada de [9]. (a) Onda viajera que presenta el fenómeno **wave-reflection**, respecto a los bordes. (b) Ondas viajeras que presentan el **wave-reflection** entre sí y con los bordes. (c) Onda viajera que presenta el **wave-splitting**. (d) Panorama general que presenta el **wave-splitting**, al saturar el medio.

2 Autocatálisis sin decaimiento

El inicio del trabajo consiste en analizar la reacción de autocatálisis cúbica



mediante la ley de acción de masas, donde A representa el reactante químico y B representa el autocatalizador de la reacción. Esta reacción se modela en un reactor tipo CSTR, el cual posee las condiciones de llenado continuo, volumen constante y agitación constante, es decir, trabajaremos con una mezcla idealmente homogénea.

El cambio del reactante A en función del tiempo se puede modelar matemáticamente, introduciendo las propiedades del reactor CSTR, de la siguiente manera:

$$\frac{da}{dt} = \frac{(a_0 - a)}{t_r} - ka(a_0 + b_0 - a)^2 \quad (3)$$

mientras que el cambio del compuesto autocatalítico B queda determinado por la siguiente relación

$$b = a_0 + b_0 - a \quad (4)$$

donde a y b representan las concentraciones de las especies químicas A y B , respectivamente. De la misma manera, k es la velocidad de la reacción química (2), t_r representa el tiempo de residencia de la concentración A en el reactor y a_0 representa el flujo de entrada de A .

Para efectos del trabajo, el análisis de soluciones se realizó utilizando la versión adimensio-

nalizada de (3) siguiente

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{27}{4} (1 - \gamma) (\gamma + \beta_0)^2 - \frac{\gamma}{\tau_r}. \quad (5)$$

donde

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{a_0 - a}{a_0}, \quad \tau = \frac{4}{27} ka_0^2 t, \\ \tau_r &= \frac{4}{27} ka_0^2 t_r, \quad \beta_0 = \frac{b_0}{a_0}. \end{aligned} \quad (6)$$

De la definición de γ , se observa que tiene sentido químico cuando $\gamma \in [-\frac{b_0}{a_0}, 1]$.

2.1. Análisis de ecuación (5) para distintos valores de β_0 e interpretación química

a) Cuando $\beta_0 = 0$, se observa que las raíces de (5) son $\gamma_1 = 0$ y $\gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{16}{27\tau_r}} \right)$. Se puede observar que cuando $\tau_r < \frac{16}{27}$, solo existe un equilibrio, el cual es estable. Por tanto, al tomar una condición inicial γ_0 en el intervalo $(0, 1]$, el flujo del sistema nos llevará a $\gamma_1 = 0$. Por tal motivo, para $\tau_r < \frac{16}{27}$, el sistema original llega al equilibrio $a = a_0$ y $b = 0$.

Por otro lado, si $\tau_r > \frac{16}{27}$, entonces existen 2 equilibrios, $\gamma_1 = 0$ y γ_+ , estables y un equilibrio inestable, γ_- . Por tanto, si tomamos una condición inicial en el intervalo $[0, \gamma_-)$, por el flujo del sistema, ésta terminará en el equilibrio estable $\gamma_1 = 0$. En tanto, si tomamos una condición inicial en el intervalo $(\gamma_-, 1]$, el

flujo del sistema la moverá hacia el equilibrio estable γ_+ .

b) Caso $0 < \beta_0 < 0.125$. Si tomamos τ_r que cumpla (1) del lema 1.4 de [11], entonces solo existe un equilibrio. Por tanto, al tomar cualquier condición inicial $\gamma_0 \in [-\beta_0, 1]$, el flujo del sistema llevará a la condición inicial al equilibrio determinado. En cambio, cuando elegimos τ_r que cumpla (2) del lema 1.4 de [11], suceden los fenómenos químicos conocidos como ignición y extinción. Estos fenómenos indican que, si perturbamos el parámetro que determina las estabilidades (en este caso, τ_r), el sistema puede ir de un equilibrio estable a otro, en un instante de tiempo muy corto. Este fenómeno se observa en los puntos fijos donde sucede la bifurcación silla-nodo. Y para terminar, sea elegimos τ_r que cumpla (3) del lema 1.4 de [11], entonces hay 3 equilibrios. En este caso, el valor de la condición inicial γ_0 determinará hacia que equilibrio se dirigirá el flujo.

c) Caso $\beta_0 \geq 0.125$. Al tener sólo un equilibrio estable, entonces toda condición inicial γ_0 que tomemos en el intervalo $[-\beta_0, 1]$, va a tender al equilibrio. En términos de las variables originales a y b , quiere decir que sin importar la condición inicial que se tome, el flujo del sistema no permitirá que una de las especies químicas desaparezca.

3 Autocatálisis con decaimiento

Los casos estudiados en el capítulo 1 se realizaron bajo la premisa que el compuesto autocatalítico B no tiene un decaimiento. Ahora, en este capítulo, el estudio del modelo Gray-Scott se sigue en esa dirección. En concreto, se estudió el siguiente modelo químico

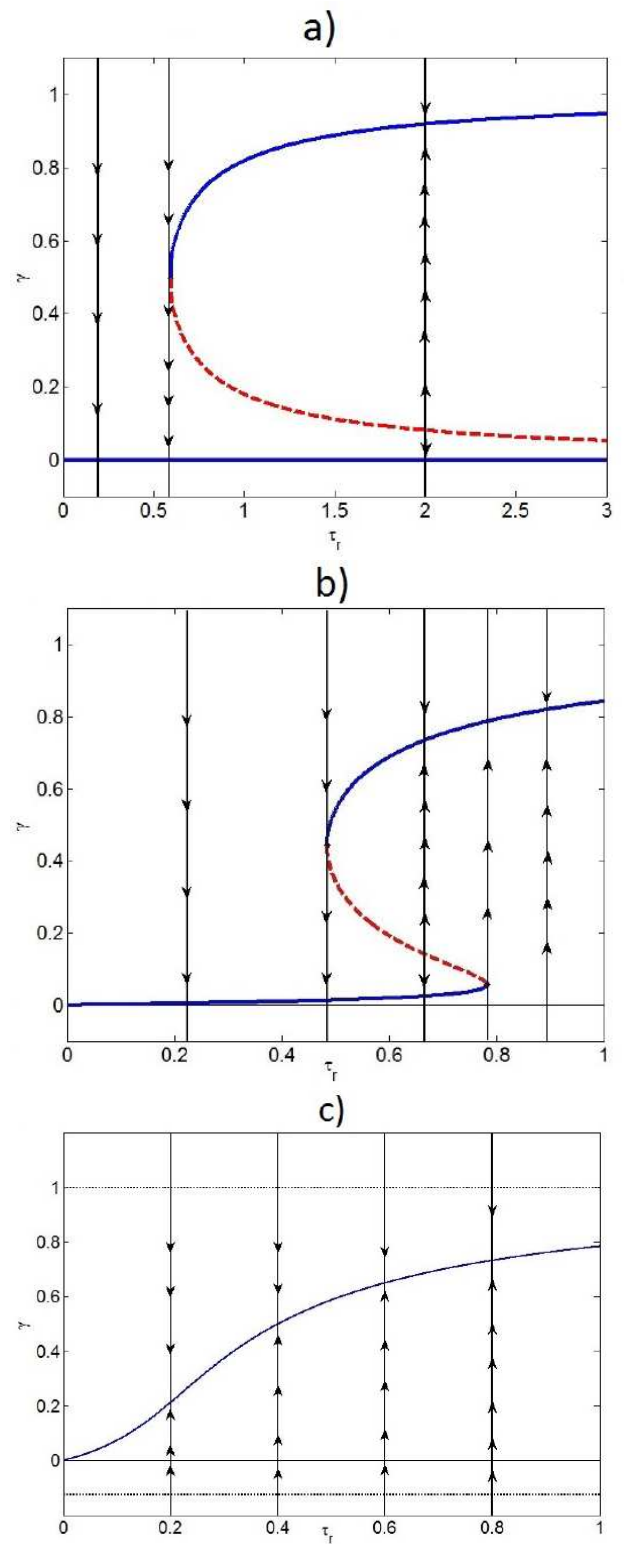
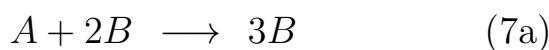


Figura 2: a) Retrato fase del sistema (5) cuando $\beta_0 = 0$. b) Retrato fase del sistema (5) para $0 < \beta_0 < 0.125$. c) Retrato fase del sistema (5) cuando $\beta_0 > 0.125$. En color azul se denotan los equilibrios estables y en color rojo, el equilibrio inestable. Las flechas indican la dirección del flujo en cada región.

donde las variables a y b , que representan a las concentraciones de A y B , respectivamente, son independientes, pues no cumplen una condición de balance de volumen. El estudio de este modelo químico se realizó en 2 etapas:

1. La primera de ellas consiste en analizar el modelo (7) cuando el catalizador B no presenta flujo de entrada; a este modelo le llamaremos **Modelo S**.

2. La segunda etapa consiste en estudiar el modelo (7) cuando el catalizador B presenta flujo de entrada; a este modelo le llamaremos **Modelo C**.

A continuación mencionaremos los resultados más importantes del **Modelo C**.

3.1. Estudio del Modelo C

El modelo C, considera la hipótesis de que el catalizador B tiene un flujo de entrada constante. Así, el modelo, vía ley de acción de masas, de (7) se observa como:

$$\frac{da}{dt} = \frac{a_0 - a}{t_r} - k_1 ab^2 \quad (8a)$$

$$\frac{db}{dt} = \frac{b_0 - b}{t_r} + k_1 ab^2 - k_2 b \quad (8b)$$

donde se tiene que k_1 representa la tasa de reacción de (7a), k_2 representa la tasa de reacción de (7b), a_0 representa el flujo de entrada del reactante A , b_0 representa el flujo de entrada del compuesto autocatalítico B y t_r representa el tiempo de residencia, que servirá como parámetro indicador del modelo. El término $\frac{b_0 - b}{t_r}$ de (8b) influye de manera muy notable en la dinámica del sistema. Se incrementan los distintos escenarios al modificar los parámetros del sistema, como por ejemplo, sistemas con 2 órbitas periódicas. (ver [5].)

Para facilitar el trabajo, se considero el siguiente modelo adimensionalizado de (8) por

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\tau} &= \frac{1 - \alpha}{\tau_r} - \alpha\beta^2 \\ \frac{d\beta}{d\tau} &= \frac{\beta_0 - \beta}{\tau_r} + \alpha\beta^2 - \kappa_2\beta \end{aligned} \quad (9a)$$

donde

$$\alpha = \frac{a}{a_0}, \beta = \frac{b}{a_0}, \tau = k_1 a_0^2 t, \quad (10)$$

$$\tau_r = k_1 a_0^2 t_r, \kappa_2 = \frac{k_2}{k_1 a_0^2}, \beta_0 = \frac{b_0}{a_0}. \quad (11)$$

Los puntos fijos de (9) son difíciles de calcular. Sin embargo, se conocen las condiciones para que sucedan dos equilibrios. Se sabe que cuando

$$\alpha = \frac{3 \pm \sqrt{1 - 8\beta_0}}{4} \quad (12)$$

se tienen raíces dobles para los parámetros

$$\tau_r = \frac{S^\pm - 2\kappa_2 \pm \sqrt{S^\pm(S^\pm - 4\kappa_2)}}{2\kappa_2^2},$$

donde

$$S^\pm = \frac{1}{8} \left[1 + 20\beta_0 - 8\beta_0^2 \pm \sqrt{(1 - 8\beta_0)^3} \right].$$

Por tanto, en el plano $\tau_r - \alpha$, existen hasta 4 puntos donde surge la tangencialidad (o bien, bifurcaciones silla-nodo). Todo esto depende de los valores de β_0 y de κ_2 . El análisis gráfico, se puede observar en la figura (3).

3.1.1. Excitabilidad

Considerando los parámetros $\tau_r = 315$, $\kappa_2 = \frac{1}{40}$ y $\beta_0 = \frac{1}{15}$, vamos a exhibir que el modelo (9) es excitable, es decir, existe un valor umbral β_{um} para el cual se cumple que el tiempo que tardan en llegar las soluciones al equilibrio por debajo de ese umbral es mucho menor que cuando las soluciones estan por encima de ese umbral.

Para estos valores en el espacio de parámetros, el sistema presenta 3 equilibrios:

- $I = (0.29660075538769, 0.086767989009102)$, el cual tiene comportamiento inestable.
- $S = (0.89977755808206, 0.018804406964091)$, el cual tiene comportamiento de punto silla.
- $E = (0.93695506371563, 0.014615398177042)$, el cual tiene comportamiento estable.

Ahora, analisemos que sucede cuando perturbamos ligeramente el equilibrio estable E para valores mayores de β . Como se observa en la figura 4 (a), la respuesta del sistema a la perturbación en $\beta_1 = 0.016$ es nula, por tanto, el sistema tiende rapidamente al equilibrio. Esto mismo sucede cuando el sistema se perturba a $\beta_2 = 0.017$, aunque

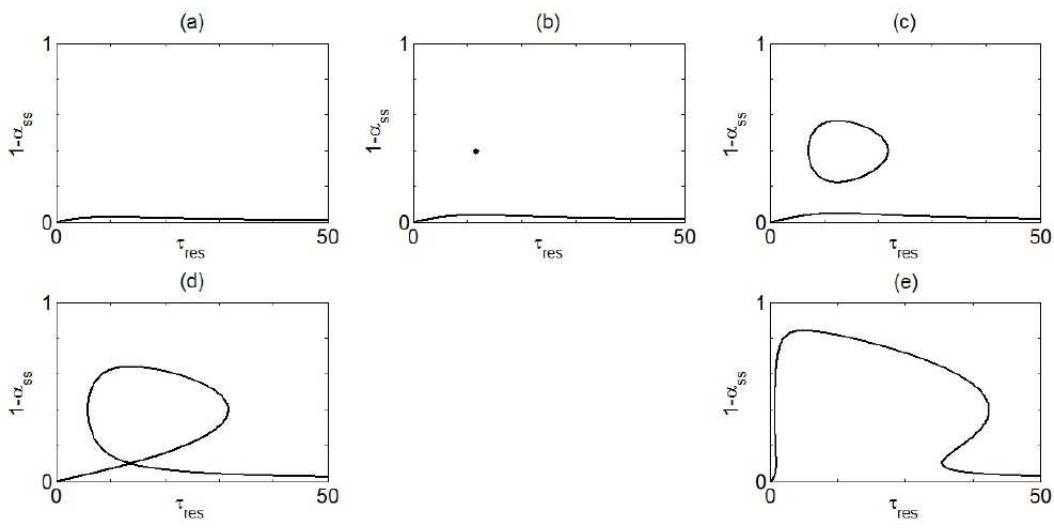


Figura 3: Los 5 escenarios posibles. (a) Para cada τ_r existe un equilibrio. (b) Para $\tau_r = \frac{1}{\kappa_2}$ existen 2 equilibrios, y para cualquier otro valor de τ_r , existe un equilibrio. (c) Existencia de una isola. (d) Intersección de la isola con el punto fijo que siempre existe. (e) Existencia de un hongo.

tarda ligeramente mas tiempo en llegar al equilibrio. El análisis interesante sucede cuando se vuelve a perturbar el equilibrio para $\beta_3 = 0.018$.

En este caso, la respuesta del sistema es mas drástica. En la figura 4 (a) se observa que la solución comienza a diverger, pero no es así. En la figura 4 (b) se puede observar la respuesta del sistema a esta perturbación. Esta respuesta comienza como una recta, en dirección noroeste, es decir, decayendo α y creciendo β . Luego, al alcanzar su máximo en β , comienza a decaer lentamente, obteniendo el mínimo de α . Después de esto, la trayectoria comienza a volver a crecer en α y decrecer en β paulatinamente, hasta llegar de nuevo al equilibrio E . De aquí concluimos que el umbral $\beta_{um} \in (0.017, 0.018)$.

4 Frentes de propagación en autocatálisis con decaimiento

Para terminar la tesis, el trabajo se enfocó en modelar con en reactores heterogéneos las reacciones (7). Se analizó el modelo de Gray-Scott con flujo de entrada (8) cuando éste presenta el fenómeno de excitabilidad para los valores $\tau_r = 315$, $\kappa_2 = \frac{1}{40}$ y $\beta_0 = \frac{1}{15}$.

Éste estudio se realizó mediante simulaciones numéricas bajo el esquema de diferencias finitas. Por simpleza, usaremos el modelo adimensional-

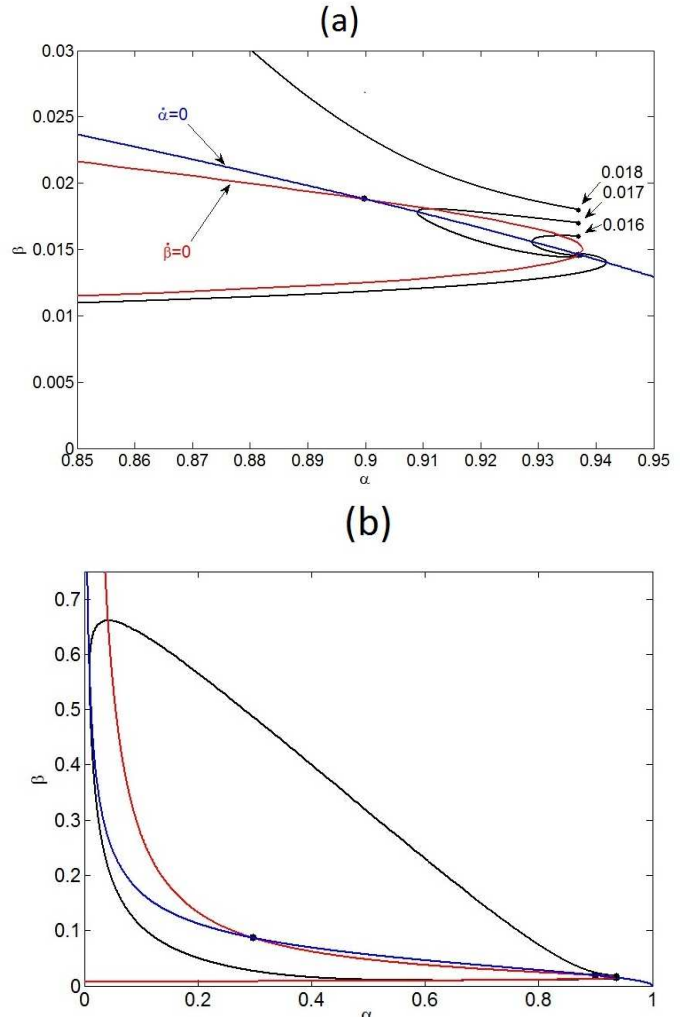


Figura 4: (a) Respuesta de sistema a las perturbaciones $\beta_1 = 0.016$, $\beta_2 = 0.017$ y $\beta_3 = 0.018$. En azul se observa la curva nula de α y en rojo se observa la curva nula de β . (b) Respuesta al sistema de Gray-Scott con flujo de entrada para la perturbación $\beta_3 = 0.018$.

zudo (9) bajo hipótesis de difusión:

$$\alpha_\tau = \delta \nabla^2 \alpha + \frac{1 - \alpha}{\tau_r} - \alpha \beta^2, \quad (13a)$$

$$\beta_\tau = \nabla^2 \beta + \frac{\beta_0 - \beta}{\tau_r} + \alpha \beta^2 - \kappa_2 \beta, \quad (13b)$$

donde $\alpha(y, \tau)$ y $\beta(y, \tau)$ representan las concentraciones de A y B , respectivamente, en el tiempo τ y la posición y . Así mismo, $\delta = \frac{D_A}{D_B}$ representa la razón entre los coeficientes de difusión D_A y D_B . Además, los parámetros κ_2 , τ_r y β_0 están definidas como en el capítulo 2.

Los casos donde pondremos énfasis para estudiar, serán cuando $\delta = 7$ y $\delta = 17$, es decir, casos donde $D_A \gg D_B$. Éstas soluciones ya han sido estudiados en [9]. Las simulaciones numéricas se realizarán utilizando el esquema de diferencias finitas explícitas. Se considerará el espacio $[0, 1000] \times [0, 10000]$ y los tamaños de paso serán $dy = 3.3$ y $d\tau = 0.01$. Además, tomaremos condiciones de frontera de Neumann de cero-flujo:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad y \quad \frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad (14)$$

$\mathbf{n}$: es el vector normal a $\partial [0, 1000]$; y en cada caso de estudio, se plantea la condición inicial a usar.

4.1. Casos de estudio y resultados

1. Con $\delta = 7$ y la siguiente condición inicial:

$$\alpha(y, 0) = a_0 \quad \forall y \in [0, 1000]$$

$$\beta(y, 0) = \begin{cases} 0.1 & \text{si } y \leq 100 \\ b_0 & \text{si } y > 100 \end{cases}$$

donde $a_0 = 0.936955$ y $b_0 = 0.014615$, se observó que la condición inicial α_0 y β_0 evoluciona a los pulsos mostrados en la figura 5. Estos pulsos tienen un gradiente alto en la parte frontal de la onda y en la parte trasera de ésta, tienen un gradiente bajo. Ésto se debe a la difusión que tiene el sistema (13) y además, brinda la pauta para que las ondas se desplacen en la dirección donde se encuentra el gradiente mayor. Otra propiedad que tienen los pulsos es que ellos

rebotan con los bordes $y = 0$ y $y = 1000$, alternando en cada rebote la ubicación del gradiente alto y del gradiente bajo en el pulso.

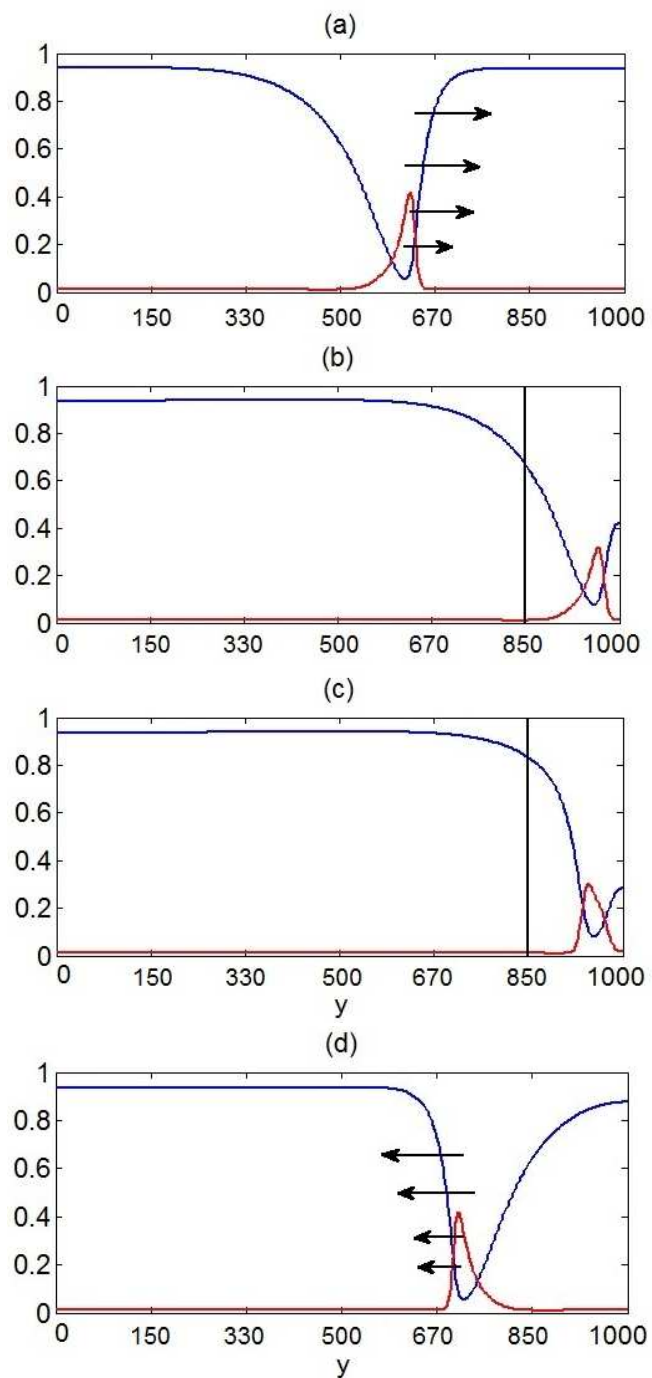


Figura 5: Por escribir

2. Con $\delta = 7$ y la siguiente condición inicial

$$\alpha(y, 0) = a_0 \quad \forall y \in [0, 1000]$$

$$\beta(y, 0) = \begin{cases} 0.1 & \text{si } y \leq 100 \text{ o } y \geq 900 \\ b_0 & \text{si } 100 < y < 900 \end{cases}$$

donde $a_0 = 0.936955$ y $b_0 = 0.014615$, las simulaciones numéricas muestran que las perturbaciones realizadas generan 2 pulsos, los

cuales viajan en direcciones opuestas. Conforme τ crece, los frentes llegan a encontrarse en $y = 500$, donde notamos que las ondas no se condensan en una sola, sino que se repelen una a la otra, motivando que cambien de dirección. Éste hallazgo nos indica que la recta $y = 500$ es un eje de simetría, el cual a su vez funciona como borde de reflexión para cada una de las ondas viajeras, además de los bordes en $y = 0$ y $y = 1000$. La figura 6 (b) muestra las ondas viajeras avanzando en dirección opuesta a como aparecen en la figura 6 (a), después de haber chocado entre sí y rebotar.

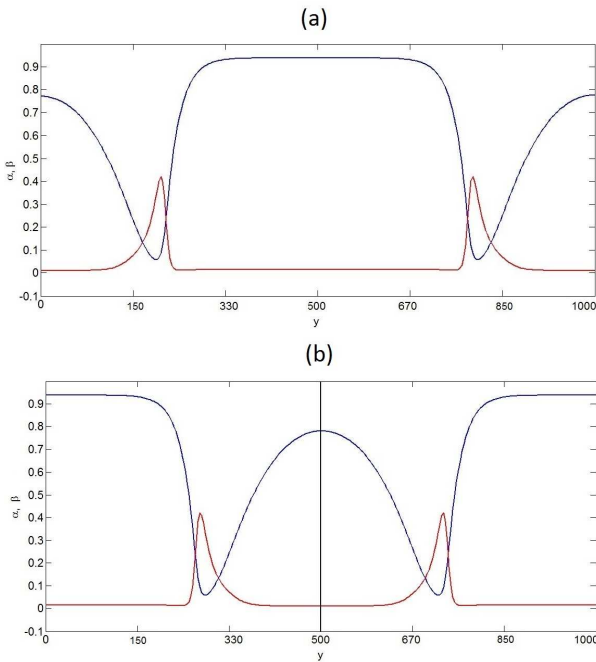


Figura 6: (a) En azul, se muestra el perfil de $\alpha(y, \tau)$. En rojo, se muestra el perfil de $\beta(y, \tau)$. Ambos perfiles han sido tomados en un tiempo $\tau = 5$. (b) En azul, se muestra el perfil de $\alpha(y, \tau)$. En rojo, se muestra el perfil de $\beta(y, \tau)$. En negro se muestra la recta $y = 500$. Ambos perfiles han sido tomados en un tiempo $\tau = 20$.

3. Con $\delta = 17$ y

$$\alpha(y, 0) = a_0 \quad \forall y \in [0, 1000]$$

$$\beta(y, 0) = \begin{cases} 0.1 & \text{si } y \leq 100 \\ b_0 & \text{si } y > 100 \end{cases}$$

donde $a_0 = 0.936955$ y $b_0 = 0.014615$, las simulaciones numéricas muestran que la parte trasera de los pulsos se excitan, de forma que surge el nacimiento de otro pulso.

El cambio en los perfiles se puede observar en la figura 8. Este proceso continua sucediendo hasta que se satura el sistema, tal como se puede apreciar en la figura 7.

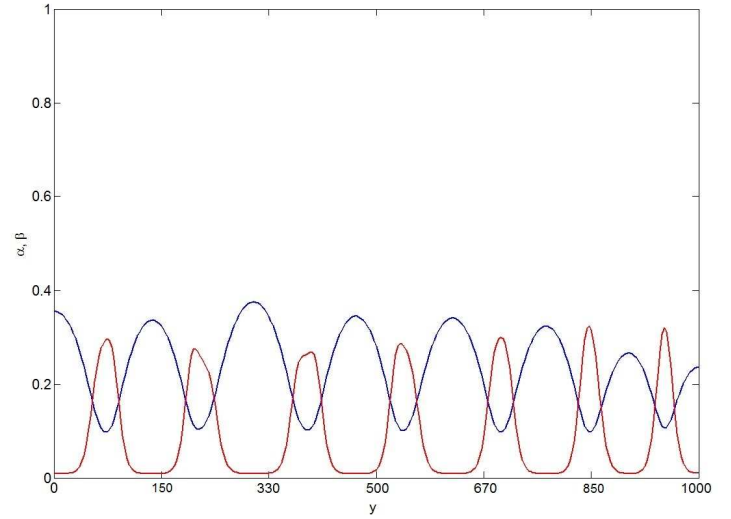


Figura 7: En azul, se muestra el perfil de $\alpha(y, \tau)$. En rojo, se muestra el perfil de $\beta(y, \tau)$. Estos perfiles muestran el fenómeno de saturación de ondas.

Como se puede observar en las gráficas 7 y 8 en comparación a los casos anteriores, es que ahora no sólo se tiene un efecto de reflexión con respecto a los bordes, sino además, sucede el fenómeno de **nacimiento de onda**. ¿A qué se debe esto? La alta difusividad que se tiene del reactante A respecto a la difusividad del compuesto catalítico B , en este caso, es la causante de este fenómeno.

Recordemos que en el caso cuando $\delta = 7$, cuando fijabamos un valor sobre el eje y y la onda pasaba a través de él, los valores de $\alpha(y, \tau)$ y $\beta(y, \tau)$ parece que recorren la órbita de excitabilidad, terminando en el equilibrio estable. Ahora bien, el valor de δ en este caso de estudio es 17. Esto quiere decir que, conforme los valores de $\alpha(y, \tau)$ y $\beta(y, \tau)$ se acercan al valor del equilibrio estable, la alta difusión provoca que los valores de $\alpha(y, \tau)$ y $\beta(y, \tau)$ salten por encima del umbral de excitabilidad. Así, el punto vuelve a recorrer la trayectoria de excitabilidad y, por ende, se crea otra onda en la parte trasera de la onda que ya teníamos.

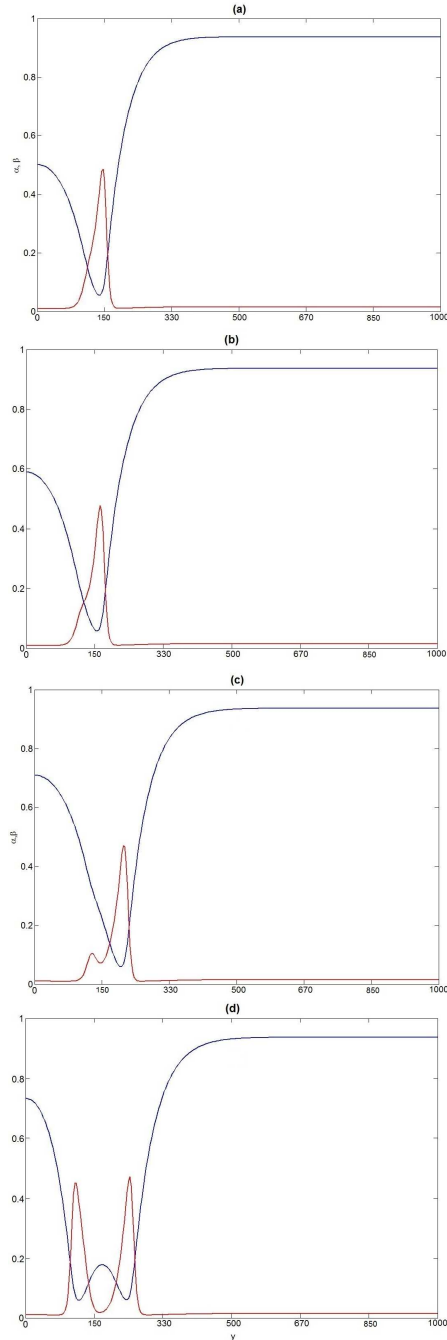


Figura 8: En azul, se muestra el perfil de $\alpha(y, \tau)$. En rojo, se muestra el perfil de $\beta(y, \tau)$. (a) Perfiles al tiempo $\tau = 5$ (b) Perfiles al tiempo $\tau = 7$ (c) Perfiles al tiempo $\tau = 10$ (d) Perfiles al tiempo $\tau = 15$.

Referencias

- [1] Richard J Field. Limit cycle oscillations in the reversible oregonator. *The Journal of Chemical Physics*, 63(6):2289–2296, 1975.
- [2] P. Gray and S.K. Scott. Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor: isolas and other forms of multistability. *Chemical Engineering Science*, 38(1):29–43, 1983.
- [3] P. Gray and S.K. Scott. Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor: Oscillations and instabilities in the system $a + 2b \rightarrow 3b$; $b \rightarrow c$. *Chemical Engineering Science*, 39(6):1087–1097, 1984.
- [4] P. Gray and S.K. Scott. Sustained oscillations and other exotic patterns of behavior in isothermal reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(1):22–32, 1985.
- [5] Peter Gray and Stephen K Scott. *Hola Chemical oscillations and instabilities: non-linear chemical kinetics*. Clarendon Press. Oxford University Press, 1990.
- [6] J.K. Hale, L.A. Peletier, and W.C. Troy. Stability and instability in the gray-scott model: the case of equal diffusivities. *Applied mathematics letters*, 12(4):59–65, 1999.
- [7] J.K. Hale, L.A. Peletier, and W.C. Troy. Exact homoclinic and heteroclinic solutions of the gray-scott model for autocatalysis. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 61(1):102–130, 2000.
- [8] L.A. Peletier. Pulses, kinks and fronts in the gray-scott model (nonlinear diffusive systems: Dynamics and asymptotics). 1178:16–28, 2000.
- [9] Valery Petrov, Stephen K. Scott, and Kenneth Showalter. Excitability, wave reflection, and wave splitting in a cubic autocatalysis reaction-diffusion system. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 347(1685):631–642, 1994.
- [10] Ilya Prigogine and René Lefever. Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. ii. *The Journal of Chemical Physics*, 48(4):1695–1700, 1968.
- [11] Cesar Alberto Rosales-Alcantar. *Tesis de Licenciatura: Estudio de las ondas viajeras en el modelo de Gray-Scott*. Universidad de Sonora, 2014.