

Динамика поведения модели электрохимической реакции под воздействием случайных возмущений

Н.М. Фирстова¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. В работе исследуется стохастическая динамика модели электрохимической реакции. В зависимости от интенсивности шума случайные траектории концентрируются в малой окрестности траекторий исходной невозмущенной модели. Показана зависимость порогового значения интенсивности шума от управляющего параметра системы. Найдено критическое значение шума, отвечающее переходу от траекторий к релаксационным колебаниям в модели.

1. Введение

Анализ вызванных случайными возмущениями изменений в поведении динамических систем привлекает внимание исследователей в различных областях естествознания. Стохастические флуктуации часто вызывают неожиданный отклик в работе электронных генераторов и лазеров, приводят к смене динамических режимов функционирования химических и биологических систем. Конструктивная роль шумов подтверждается такими явлениями, как стохастических резонанс, индуцированные шумом переходы, индуцированный шумом порядок, индуцированный шумом хаос.

Даже небольшие случайные возмущения могут привести к глубоким качественным изменениям в нелинейной динамике системы. Ситуация может стать нестабильной не только из-за в корне неправильных действий, но и из-за небольших изменений определенных параметров. В химической системе роль таких случайных возмущений могут сыграть различные примеси, тепловые колебания и многие другие внешние факторы.

Целью данной работы является исследование влияния шума [1, 2] на критический режим динамической модели электрохимической реакции Купера-Слайтера [3], лежащей в основе работы электрохимических реакторов. В работах [4] – [8] был проведен детальный анализ детерминированной модели и показано, что критический режим моделируется траекторией-уткой. Такой режим играет роль своеобразного водораздела между двумя основными типами режимов протекания реакции: устойчивым циклом (положение равновесия) и релаксационными колебаниями (предельный цикл) [7, 9, 10].

2. Стохастическая модель

Исследуется модель электрохимической реакции типа Купера-Слайтера с учетом случайных возмущений. Предполагается, что в системе присутствует белый шум малой интенсивности. В таком случае модель может быть представлена в виде

$$\frac{du}{dt} = -k_a \exp(\gamma\theta/2)u(1-\theta) + k_d \exp(-\gamma\theta/2)\theta + 1 - u + \epsilon w_1, \quad (1)$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_a \exp(\gamma\theta/2)u(1-\theta) - k_d \exp(-\gamma\theta/2)\theta - k_e \exp(\alpha_0 f E)\theta + \epsilon w_2, \quad (2)$$

где u — безразмерная поверхностная концентрация электролита; θ — безразмерное количество электролита, адсорбированного на поверхности электрода; E — потенциал электрода; β — коэффициент покрытия адсорбата; α_0 — коэффициент симметрии для переноса электронов; w_1 и w_2 — скалярные стандартные (не)зависимые Винеровские процессы; ϵ — интенсивность случайной помехи; плотность тока задается в безразмерной форме посредством уравнения $J = k_e e^{\alpha_0 \zeta E} \theta$; $\zeta = F/(RT)$, где R — универсальная газовая постоянная, F — постоянная Фарадея, T — температура. Параметр γ описывается как параметр взаимодействия. Положительное γ описывает притягивающее адсорбционное взаимодействие, отрицательное γ — отталкивающее взаимодействие.

3. Исследование стохастических циклов

Нас будет интересовать стохастическая динамика этой системы в зоне критических циклов. Под действием случайных возмущений траектории покидают детерминированный цикл и формируют вокруг него некоторый пучок, называемый стохастическим циклом. На рисунке (1) изображены стохастические циклы для трех значений параметра k_e при фиксированном значении интенсивности шума $\epsilon = 0.00225$. Первый цикл получен при $k_e = 0.92$, средний при $k_e = 0.92053$, а третий при $k_e = 0.93$. Можно видеть, что разброс случайных траекторий существенно изменяется вдоль цикла. Еще в большей степени этот разброс зависит от параметра k_e .

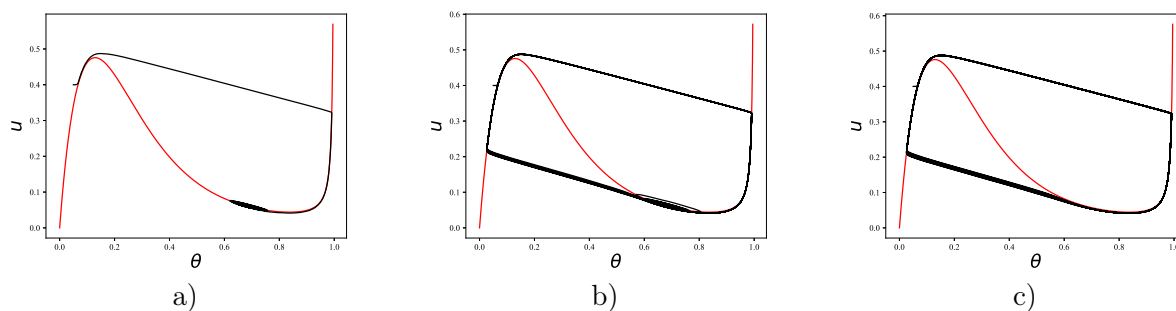


Рисунок 1. Стохастические циклы при значении интенсивности шума $\epsilon = 0.00225$.

Удобной количественной характеристикой величины разброса случайных траекторий вокруг детерминированного цикла при малых шумах является функция стохастической чувствительности [11] – [13].

При увеличении интенсивности шума в системе наряду с количественными изменениями могут наблюдаться качественно новые эффекты.

Исследуем более детально распределение траекторий стохастически возмущенного критического цикла для $k_e = 0.92053$ при разных значениях интенсивности шума ϵ . На рисунке (2) представлены соответствующие графики.

Заметим, что с увеличением шума распределение случайных траекторий меняется. При увеличении шума разброс траекторий увеличивается, диапазон амплитуд стохастических колебаний расширяется. При $\epsilon = 10^{-5}$ в пучке случайных траекторий возникает две зоны концентрации. Таким образом, происходит качественное изменение фазового портрета

стохастической системы — стохастическая бифуркация. Точка бифуркации находится между $\epsilon = 10^{-8}$ и $\epsilon = 10^{-5}$.

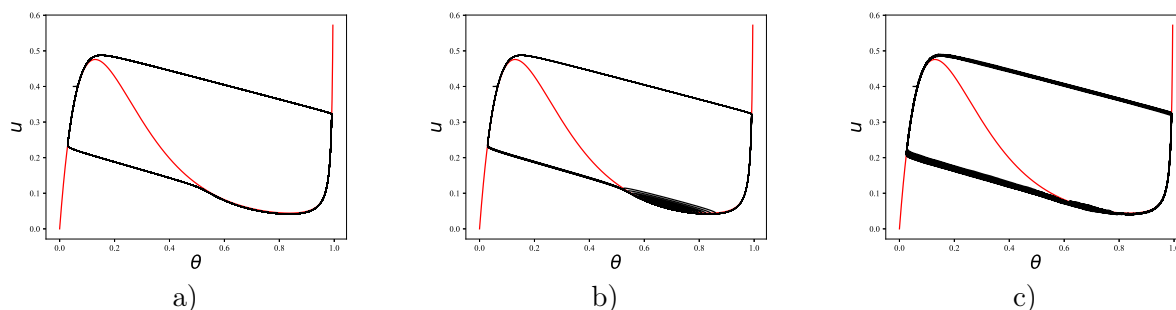


Рисунок 2. Расщепление стохастического цикла при $k_e = 0.92053$.

Отмеченные изменения в динамике стохастической системы хорошо иллюстрируются временными рядами. На рисунке (3) изображены графики координаты $\theta(t)$.

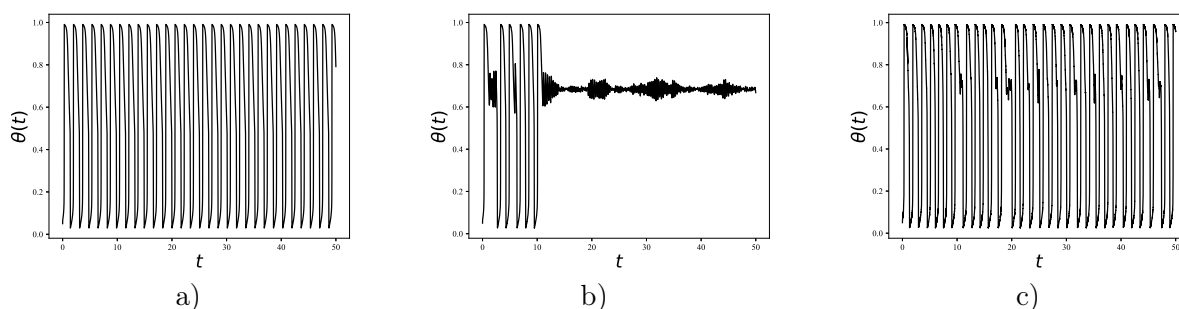


Рисунок 3. Графики $\theta(t)$ при $k_e = 0.92053$.

В работе показана зависимость порогового значения шума от управляющего параметра системы. Для выбранного значения параметра k_e найдено критического значения интенсивности шума, при котором траектория-утка перестает существовать. Показано, что при дальнейшем увеличении шума в системе происходит расщепление пучка стохастических траекторий, сопровождающееся перемежаемостью осцилляций больших и малых амплитуд. Описанный подход можно применять для любого значения управляющего параметра.

4. Литература

- [1] Berglund, N. Hunting french ducks in a noisy environment / N. Berglund, B. Gentz, C. Kuehn // J. Differ. Equ. – 2012. – Vol.252 (9). – P. 4786-4841.
- [2] Grasman, J. Asymptotic analysis of nonlinear systems with small stochastic perturbations / J. Grasman // Math. Comput. Simul. – 1989. – Vol.31 (1-2). – P. 41-54.
- [3] Koper, M.T.M. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions / M.T.M. Koper, J.H. Sluyters // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1994. – Vol. 371(1) – P. 149-159.
- [4] Firstova, N.M. Conditions for the critical phenomena in a dynamic model of an electrocatalytic reaction / N.M. Firstova // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 811. – P. 151-175. DOI: 10.1088/1742-6596/811/1/012002.

- [5] Firstova, N.M. Modelling of Critical Conditions for an Electrochemical Reactor Model / N.M. Firstova, E.A. Schepakina // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 201. – P. 495-502.
- [6] Firstova, N.M. Study of oscillatory processes in the one model of electrochemical reactor / N.M. Firstova, E.A. Schepakina // *CEUR Workshop Proceedings*. – 2016. – Vol. 1638. – P. 731-741. DOI: 10.18287/1613-0073-2016-1638-731-741.
- [7] Щепакина, Е.А. Редукция моделей и критические явления в макрокинетики / Е.А. Щепакина, В.А. Соболев. – М.: Физматлит, 2010. – 319 с.
- [8] Sazhin, S.S. Order reduction of a non-lipschitzian model of monodisperse spray ignition / S.S. Sazhin, E. Shchepakina, V. Sobolev // *Mathematical and Computer Modelling*. – 2010. – Vol. 52(3-4). – P. 529-537.
- [9] Щепакина, Е.А. Интегральные поверхности со сменой устойчивости и траектории-утки / Е.А. Щепакина, В.А. Соболев // *Известия РАН. Математика. Математическое моделирование. Информатика и управление*. – 1997. – Т. 1, № 3. – С. 151-175.
- [10] Щепакина, Е.А. Критические условия самовоспламенения в пористой среде / Е.А. Щепакина // *Химическая физика*. – 2001. – Т. 20, № 7. – С. 3-9.
- [11] Башкирцева, И.А. Анализ стохастических аттракторов при бифуркации точка покоя \rightarrow цикл / И.А. Башкирцева, Т.В. Перевалова // *Автоматика и телемеханика*. – 2007. – Т. 10. – С. 53-69.
- [12] Bashkirtseva, I. A. Sensitivity analysis of the stochastically and periodically forced Brusselator / I.A. Bashkirtseva, L.B. Ryashko // *Physica A*. – 2000. – Vol. 278. – P. 126-139.
- [13] Bashkirtseva, I.A. Stochastic sensitivity analysis: theory and numerical algorithms / I.A. Bashkirtseva // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* – 2017. – Vol. 192. – P. 012024.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Самарской области в рамках научного проекта No 16-41-630529 p_a и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности Самарского университета (2013 – 2020).

Dynamics of the electrochemical reaction behavior under the influence of random perturbations

N.M. Firstova¹

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

Abstract. We study the stochastic dynamics of the electrochemical reaction model. Random trajectories are concentrated in a small neighbourhood of the initial deterministic unperturbed orbits of the dynamic model. It is shown that the threshold noise intensity depends on the control parameter of the system. A critical value of the noise intensity corresponding to the transitions from the canard to the limit cycle is found.