

DOI: 10.7511/jslx20220720001

基于数值延拓方法的自振荡凝胶周期调控

柴莘茗, 宗凯强, 翟持*

(昆明理工大学 化工学院, 昆明 650500)

摘要: 自振荡凝胶是一类由自振荡反应驱动的高分子形变聚合物, 其无需外界刺激就会自发地形成周期性的形变, 广泛运用于仿生蠕动机器人的研究。自振荡凝胶的化学-力学耦合关系一直是研究的重点, 本文基于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 催化 IPAAm (N-isopropylacrylamide) 高分子凝胶的力学特征及 BZ (Belousov-Zhabotinsky) 反应的三维 Oregonator 模型构造自振荡凝胶的化学-力学耦合动态模型, 并构建数值延拓算法分析自振荡凝胶周期性随反应参数和力学参数变化情况。通过本文构建的微分-代数方程组数值延拓方法, 可以有效求解自振荡凝胶的极限环, 为自振荡凝胶周期调控提供设计基础。

关键词: Oregonator 模型; 配置法; 微分代数方程组; 极限环

中图分类号: O24 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-4708(2024)02-0390-06

1 引言

刺激-响应水凝胶在外界条件 (pH 值^[1]、温度^[2]、热^[3]、磁场^[4]、电场^[5] 和可见光等^[6]) 发生变化时, 会产生明显的形变, 这类自组织软材料在微型激励器、传感器、药物释放、仿生材料等领域有着广泛的应用前景。Yoshida 等^[7-8] 发现了一类由自振荡化学反应驱动的形变凝胶, 其无需外界刺激就会自发地形成周期性的体积变化, 类似心肌细胞的收缩膨胀, 并有研究使用自振荡凝胶设计仿生机器人, 仿效生物的蠕动前进行为。自振荡凝胶将化学能转化为机械能的特征类似于生命体中广泛存在的化学-力学转化, 因此引发广泛关注。

自振荡凝胶的化学推动力是 BZ (Belousov-Zhabotinsky) 反应。将催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 固定在 IPAAm (N-isopropylacrylamide) 高分子凝胶上, BZ 反应会导致 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 的价态在氧化态 $[\text{Ru}^{3+}(\text{bpy})_3]$ 与还原态 $[\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3]$ 之间周期性变化。当 IPAAm-co- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 凝胶处于氧化态时, 高分子链会表现出强亲水性, 形成溶胀现象; 而处于还原态时, 会表现出强疏水性, 形成收缩现象。但研究发现^[9], 当凝胶发生形变转化时, 其机械性能的改变也会影响 BZ 反应, 因此, 自振荡凝胶的化学-力学转化过程是相互耦合的过程。

国内外学者对自振荡凝胶的化学-力学转化机理进行了系统的研究。Hong 等^[10] 基于热力学理论建立凝胶的形变模型, 王鹏飞等^[11] 根据 BZ 反应的 Oregonator 模型和渗透压平衡假说构建形变的二阶模型; Yashin 等^[12] 将反应动力学与凝胶形变理论耦合, 构建二维空间的 BZ 凝胶模型, 并模拟其模式生成特性。本文在文献[10]构建的均相力学-化学耦合模型的基础上, 通过数值求解手段研究不同实验条件下自振荡凝胶的变形动力学行为。

考虑到自振荡凝胶在数学上形成了极限环, 数值求解过程中会形成边界条件问题, 但是, 区别于经典的边界条件问题, 极限环数值求解过程会因初值选取不同产生瞬态演化, 而极限环的求解过程需要消除由于初值差异引起的瞬态演化, 这为边界确定带来困难; 并且振荡周期随参数变化的不确定性会导致边界条件无法确定^[13]。鉴于打靶法对初值选取依赖性较高, 且计算效率低, 本文讨论使用配置法对自振荡凝胶体系的极限环进行求解。考虑到实际的自振荡凝胶动态行为变化与模型参数之间存在均一性, 即极限环不发生余维-1 分岔, 因此, 当某独立的极限环附近的参数产生微小变化, 对极限环的轨迹变化不会产生较大变化。那么, 就可构造极限环随参数变化的数值延拓算法, 进而避免了由于初值不确定性导致边界条件无法准确给出的困难。

2 自振荡凝胶的建模与分析

自振荡凝胶最早由 Yoshida 等^[8] 在实验室制

收稿日期: 2022-07-20; 修改稿收到日期: 2022-09-05.

基金项目: 云南省自然科学基金(202001AU070048)资助项目.

作者简介: 翟持* (1989-), 男, 副教授, 研究生导师

(E-mail: zhaichi@kust.edu.cn).

备出来,其由 BZ 反应驱动,该反应是有机酸由溴酸根离子催化氧化的反应。其中的有机物或催化剂可选取不同种类,但各个 BZ 反应亚型普遍遵循 FKN(Field-Koros-Noyes)反应机理,并在此基础上形成 Oregonator 模型。由于凝胶体积变化会挤压溶液(BZ 反应主要空间)的反应体积,自振荡凝胶模型可表示为^[12]

$$\begin{cases} \epsilon u' = (1-\varphi)^3 qk - (1-\varphi)uk + (1-\varphi)^2 u - u^2 \\ \delta k' = -(1-\varphi)^3 qk - (1-\varphi)uk + 0.5f(1-\varphi)v \\ v' = (1-\varphi)^2 u - (1-\varphi)v \end{cases}$$

when $\epsilon = \frac{k_5 B}{k_3 AH}$, $\delta = \frac{2k_4 k_5 B}{k_2 k_3 AH}$, $q = \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3}$ (1)

式中 φ 为干状高分子链的体积与实时的凝胶溶胀体积之比。从方程(1)可知,当 BZ 反应的状态发生周期变化, φ 会形成受迫振荡。凝胶中嵌入的催化剂 $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 价态的改变会导致其渗透压的变化,进而改变胶体的溶胀特性。如果考虑凝胶颗粒的渗透压 π_{osm} 与其弹性应力 σ_{el} 始终维持在平衡状态,可得

$$\begin{cases} \pi_{\text{osm}}(\varphi, v) \equiv \sigma_{\text{el}}(\varphi) \\ \begin{cases} \pi_{\text{osm}}(\varphi, v) = (-k_B T/v_0)(\varphi + \ln(1-\varphi) + \chi^*(\varphi)\varphi^2 - \chi\varphi v) \\ \sigma_{\text{el}}(\varphi) = c_0 k_B T[(\varphi/\varphi_0)^{1/3} - \varphi/(2\varphi_0)] \end{cases} \end{cases}$$
 (2)

由方程(2)可得 v 与 φ 的一一对应关系,

$$v = \frac{1}{\chi} [v_0 c_0 (\varphi^{-2/3} \varphi_0^{-1/3} - 1/(2\varphi_0)) + 1 + \ln(1-\varphi)/\varphi + \chi_0 \varphi + \chi_1 \varphi^2]$$
 (3)

在不考虑扩散作用对过程动态行为的影响时,联合方程(1,3)组成微分-代数方程组 DAEs(differential algebraic equations),可研究自振荡凝胶的变形情况 φ 。

根据文献[14]可知, $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ 作为催化剂的 BZ 反应在 20 °C 下反应动力学参数为 $k_1 = 2 \text{ M}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 3 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_3 = 42 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_4 = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $k_5 = 6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当反应物的初始浓度选为 $A=0.0084 \text{ M}$ 和 $B=0.0625 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.3 \text{ M}$,可获得式(1)的无量纲参数为 $\epsilon = 0.354$, $q = 9.52 \times 10^{-5}$, $f = 0.7$ 。IPAAmcoRu(bpy)₃ 凝胶的力学参数 c_0 为凝胶的交联密度, v_0 为分子链单体体积,取值 $c_0 v_0 = 1.3 \times 10^{-3}$; $\varphi_0 = 0.139$ 为初始高分子链体积比; $\chi^*(\varphi) = \chi_0 + \chi_1 \varphi$ 是溶液-分子链之间的相互作用因子,其中 $\chi_0 = 0.338$ 与 $\chi_1 = 0.518$ 是与温度有关的常数; χ 为凝胶对 BZ 反应的响应强度系数, $\chi=0$ 表示凝胶对化学反应无溶胀

响应。

需要说明的是,在给定参数下该 DAEs 存在多平衡态解,需要甄别出具有物理意义的解以探讨其局部的动力学特性。选取初值为 $(0, 0.004, 0.035)$, ode23s 刚性方程数值积分计算的结果如图 1 所示,可以看出,当 $[\text{Ru}^{3+}(\text{bpy})_3]$ 的无量纲浓度 v 升高时, IPAAmcoRu(bpy)₃ 凝胶的链亲水性增强,凝胶体积膨胀,分子链体积占比 φ 减小。进一步地,为研究设计参数对自振荡凝胶动态行为的影响,需要计算 DAEs 随参数变化的动态轨迹。接下来,讨论使用配置法求解 DAEs 随参数变化形成的一系列极限环的过程。

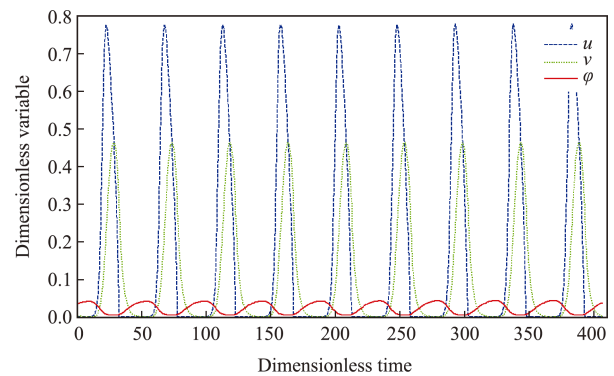


图1 自振荡凝胶内部的化学振荡及周期性变形过程($\chi=0.1$)
Fig. 1 Chemical oscillation and periodic deformation in the self-oscillating gel ($\chi=0.1$)

3 极限环数值延拓的离散化

3.1 标准两点边界问题 BVP(boundary value problem)

讨论 DAEs 的数值延拓问题。方程(1,3)可合并为微分方程,即

$$\begin{bmatrix} \epsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u' \\ k' \\ v' \\ \varphi' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1-\varphi)^3 qk - (1-\varphi)uk + (1-\varphi)^2 u - u^2 \\ -(1-\varphi)^3 qk - (1-\varphi)uk + 0.5f(1-\varphi)v \\ (1-\varphi)^2 u - (1-\varphi)v \\ \pi_{\text{osm}}(\varphi, v) - \sigma_{\text{el}}(\varphi) \end{bmatrix}$$
 (4)

为方便后续讨论,可将方程(4)写成如下一般形式,并假设极限环周期解为 T ,

$$\mathbf{M} \frac{dx}{dt} = f(x, \mu) \quad x(t=0) = x(t=T) \quad (5)$$

式中 \mathbf{M} 为方程(4)左侧奇异矩阵, T 是未知的, $x = [u, k, v, \varphi]^T$, μ 为延拓参数, $f(x, \mu): \mathbb{R}^4 \rightarrow \mathbb{R}^4$ 为时不变非线性映射。由于 $T_0 \approx 1 \text{ s}$, 单位化时间 $\tau = t/T_0 \sim t$, 可获得关于未知 T 的显式描述,并形成标准两点边界问题,

$$\begin{cases} Mx' = Tf(x, \mu) \\ x(\tau = 0) = x(\tau = 1) \end{cases} \quad (6)$$

由于周期 T 代入额外的未知参数,无法通过数值计算方法获得唯一解,可引入周期解的一个轨迹固定点作为额外的条件^[15],即锚定方程。基于数值延拓的思想,其额外方程写为

$$\int_0^1 \langle x(\mu, \tau), x'_{old}(\mu, \tau) \rangle d\tau = 0 \quad (7)$$

式中 x'_{old} 为延拓参数 μ 在上一取值时的极限环周期解(经配置法离散化)沿 μ 方向的变化率,方程(7)通过周期内的内积运算 $\langle x, v \rangle$ 确保 μ 取下一个延拓值时周期解能形成闭环。显然,该方法需要通过微分方程求解截断由于初值不确定性导致的瞬态变化量,以获取 $\mu = \mu_0$ 时的初始极限环及相应的 x'_{old} , 并且数值延拓法计算极限环随参数 μ 的变化情况时,还需满足极限环在 $\mu \in [\mu_0, \mu_f)$ 均一,即极限环周期相轨迹相似(极限环延拓路径上不存在余维-1 分岔)。

3.2 配置法对 DAE 进行离散化

当 μ 为固定值时,方程(6)可视为经典的 BVP。常见的 BVP 求解方法有打靶法和有限差分法,但考虑到周期解对初值的敏感性,本文讨论使用配置法,配置的思想是近似解在特定预选的配置点处满足方程(6)的 ODEs,进而离散化原问题,并使用最优逼近的方法获得给定计算量下最优数值的近似,

$$\begin{cases} x' = f(x) \\ g(x(a), x(b)) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

式中 g 为边界条件。如图 2 所示,假设在边界 $a \leq \tau \leq b$ 范围内有 N 个配置点,其中第 i 个离散区间 $[\tau_i, \tau_i + 1]$ 内 $k-1$ 阶多项式 x_π 满足插值条件

$$\begin{aligned} x_\pi(\tau_i) &= x_i, \quad x'_\pi(\tau_{ij}) = f(x_{ij}) \\ \text{for } (1 \leq i \leq N, 1 \leq j \leq k) \end{aligned} \quad (9)$$

$x_\pi(\tau)$ 的近似解可以通过初值为 $x_i(\tau_i)$ 的数值积分描述为

$$x_\pi(\tau) = x_i(\tau_i) + \int_{\tau_i}^{\tau} x'_\pi(\xi) d\xi \quad (10)$$

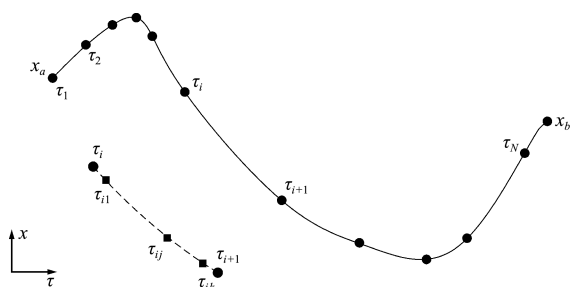


图 2 配置法进行 ODEs 离散化

Fig. 2 Discretization of ODEs by the configuration method

$$p(\tau) = \sum_{l=1}^k f(x_{il}) L_l(\rho)$$

$$\rho = (\tau_{il} - \tau_i) / h_i, \quad x_{il} = x_\pi(\tau_{il}), \quad h_i = \tau_{i+1} - \tau_i$$

$$L_l(\rho) = \prod_{j=1, j \neq l}^k \frac{\rho - \rho_j}{\rho_l - \rho_j}, \quad \rho_l = \frac{\tau_{il} - \tau_i}{h_i} \quad (\rho \in [0, 1]) \quad (11)$$

显然,多项式 $p(\tau)$ 满足插值条件 $f(\tau_{ij}) = p(\tau_{ij})$, 因此,方程(10)所示积分函数可写为

$$x_\pi(\tau) = x_i + \int_{\tau_i}^{\tau} \sum_{l=1}^k f(x_{il}) L_l(\rho) d\rho \quad (12)$$

如果插值点选取采用正交配置,那么,可获得两组离散化方程,即

$$x_\pi(\tau_{ij}) = x_i + h_i \sum_{l=1}^k \alpha_{jl} f(x_{il}), \quad \alpha_{jl} = \int_0^{\rho_l} L_l(\rho) d\rho$$

$$x_\pi(\tau_{i+1}) = x_i + h_i \sum_{l=1}^k \beta_{jl} f(x_{il}), \quad \beta_{jl} = \int_0^1 L_l(\rho) d\rho \quad (13)$$

式中 方程(13)第一式描述相邻离散点内的局部未知数,第二式描述离散点及边界点的全局未知数。

若将方程(13)的离散点 i 替换成 $i+1$, 就可匹配分段多项式在 $\tau_i + 1$ 处的连接关系。进一步地,扩展到整个 $1 \leq i \leq N$, 可得状态变量在 $[a, b]$ 上 k 阶的连续分段多项式函数,该函数在配置点 τ_{ij} 上与原 ODEs 重合。通过正交配置的方法可以使方程(13)具有与 Runge-Kutta 算法相同的矩阵形式。

3.3 极限环的数值延拓问题

通过正交配置可将方程(6)的 ODEs 转化成方程(13)所述代数问题,然而,极限环的周期解区别于传统的 BVP 问题,需要计算方程(6)中未知 T, 并且锚定方程还需消除初值动态演化形成瞬态误差,因此,本文采用数值延拓的思想计算参数 μ 变化的极限环簇的周期解。

首先,对离散化方程进行自由度分析。当延拓参数 μ 为定值,对于具有 N 个离散化节点的 n 维系统,当选用 k 阶正交配置(e.g., 坐标转化的 Legendre 多项式),将方程(6)离散化后有 $[(k+1) \cdot N + 1] \cdot n + 1$ 个未知数。那么,方程(8)通过式(13)离散化后获得一组个数为 $[(k+1) \cdot N] \cdot n$ 的非线性方程组;加上边界条件提供的 n 个方程;最后一个条件需要锚定方程提供。

假设状态变量在 τ 内离散化成 k 段,采用 Lagrange 插值,通过 Legendre 多项式获取正交配置的离散化节点 $\zeta_{i,k}$, 有 $\zeta_{i,k} = \zeta_{i,k}(\alpha, \beta)$ 。显然,方程(14)是大型稀疏和非线性方程组,一般通过式(1)拟线性化和式(2)线性 BVP 的稀疏矩阵的降维及迭代运算即可获得该离散化模型的数值计算结果。

$$\begin{cases} M\left(\sum_{j=0}^k x_{\pi} l'_{i,j}(\zeta_{i,k}(\alpha, \beta))\right) - \\ Tf\left(\sum_{j=0}^k x_{\pi} l_{i,j}(\zeta_{i,k}(\alpha, \beta)), \mu\right) = 0 \\ x^{0,0} - x^{N-1,k} = 0 \\ \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{k-1} [\alpha_{i,j} \langle x_{i,j}, x'_{old}{}^{i,j} \rangle + \beta_{N,0} \langle x_{i,j}, x'_{old}{}^{N,0} \rangle] = 0 \end{cases} \quad (14)$$

4 基于数值延拓研究自振荡凝胶的周期调控

实验室通过控制反应或力学条件可对自振荡凝胶的周期性(振荡周期、振幅)进行调控。影响BZ反应的主要因素有反应物浓度 $\epsilon \propto B/AH$ 及反应计量系数 f (与BZ反应中其他基元反应的进行程度、温度和pH值等因素有关)^[16];影响凝胶力学性质的有响应系数 χ (与催化剂负载量和结合程度有关)。因此,分别探讨参数 ϵ, f 和 χ 对自振荡凝胶周期性的影响。

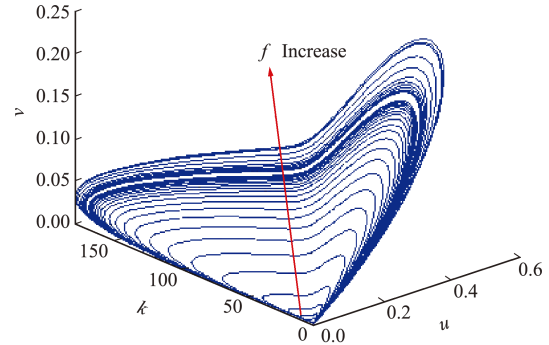
4.1 计量系数对自振荡凝胶周期性的影响

计量系数 f 是BZ反应的关键参数,前期研究发现, f 约为 0.5~2.2 时 BZ 反应会形成极限环簇。对确定性 ODEs 系统形成极限环簇的原因是发生 Andronov-Hopf 分岔,本文涉及到的 DAEs 也会随着 f 的延拓形成两个 Andronov-Hopf 分岔点,其中 H_1 为 $f=0.6871$, H_2 为 $f=1.624$,即在 $f \in (H_1, H_2)$ 时,不同的延拓值会形成独立的极限环,其动态特性与BZ反应不同,表明凝胶的形变过程也会对BZ反应产生耦合作用。如图3所示,随着 f 的增加,数值延拓会产生一簇极限环,并且其幅值会逐渐降低,直至 H_2 时为幅值零极限环。考虑到 φ 与 v 存在一一对应关系,降低 f 的值可以使自振荡凝胶的形变趋于明显,但是持续降低 f 的值可能会接近甚至穿越点 H_1 ,使系统趋于稳定。对比图3(b)可以看出, f 增加同时也会导致振荡周期变小,但是当 $f < 1.3$ 时,自振荡周期维持约在 33 s。

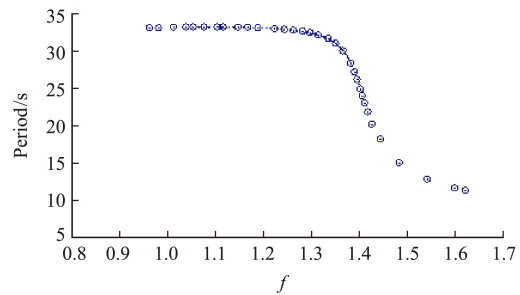
4.2 反应条件对自振荡凝胶周期性的影响

反应条件 ϵ 可直接设计用以调控自振荡凝胶的周期性。BZ反应在酸性条件下由 $A+B \rightarrow P$,其中间产物的周期性形成自振荡,因此,可通过设计不同的反应物及酸性条件,使自振荡凝胶的周期性得到调控。考虑到 $\epsilon \propto B/AH$,调节任意反应物/反应条件 A, B 或 H 均可使 ϵ 发生变化。如图4所示,随着 ϵ 的减小,即 B 下降或者 A 和 H 上升, ϵ 的数值

延拓也会产生一簇极限环,并且其幅值会变大,导致自振荡凝胶的形变趋于明显。对比图4(b)可以看出, ϵ 增加会使自振荡周期缓慢上升,但是对应的幅值却在减小。

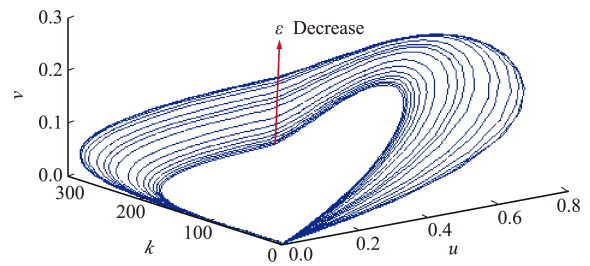


(a) 极限环簇的相轨迹
(a) Phase trajectories of limit cycle clusters

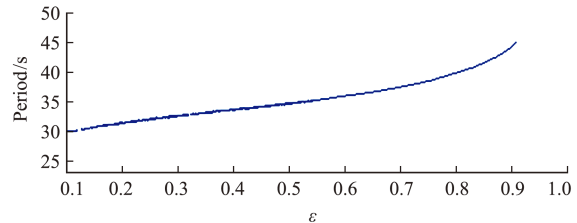


(b) 振荡周期变化
(b) Oscillation period variation

图3 自振荡凝胶模型随 f 变化极限环变化情况
Fig. 3 Limit cycle variation of self-oscillating gel model with f



(a) 极限环簇的相轨迹
(a) Phase trajectories of limit cycle clusters



(b) 振荡周期变化
(b) Oscillation period variation

图4 自振荡凝胶模型随 ϵ 变化极限环变化情况
Fig. 4 Limit cycle variation of self-oscillating gel model with ϵ

显然, ϵ 需要选取合适的范围才能确保BZ反应的中间产物形成极限环,为自振荡凝胶的形成提供必要条件。图5给出两参数(f, ϵ)空间的An-

dronov-Hopf 分岔曲线,在所示自振荡区间内任意工作点均能形成自振荡。如图 5 所示,在给定的区域内,不同的 ϵ 值能使 f 截出两个 Andronov-Hopf 分岔点,而随着 ϵ 的上升,即 B 上升或者 A 和 H 下降, f 形成自振荡的区间会变窄。本文讨论响应系数 χ 对自振荡凝胶动态行为的影响。如图 6 所示, χ 对该模型的周期性影响不明显。

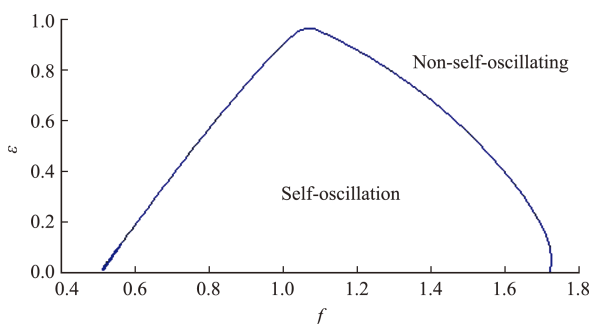


图 5 自振荡凝胶模型的 Andronov-Hopf 分岔曲线
Fig. 5 Andronov-Hopf bifurcation curve of self-oscillating gel model

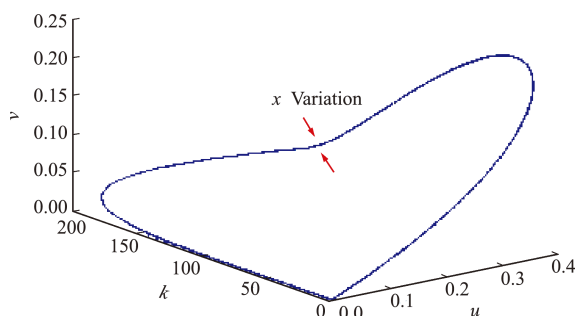


图 6 自振荡凝胶模型随 χ 变化极限环变化情况
Fig. 6 Limit cycle variation of self-oscillating gel model with χ

5 结论

根据自振荡凝胶的化学-力学耦合关系,本文构建基于 Oregonator 模型的自振荡凝胶模型。该模型为微分-代数方程组,在求解其极限环上存在挑战。运用正交配置将动态模型离散化,并利用数值延拓的思路避免极限环求解过程初值敏感性问题。通过构建的极限环数值延拓算法,研究影响自振荡凝胶周期性的参数,即反应物浓度 ϵ 、反应计量系数 f 及响应系数 χ 变化对自振荡凝胶周期性的影响,为设计可调控自振荡凝胶提供支撑。

参考文献 (References):

[1] Gupta P, Vermani K, Garg S. Hydrogels: From controlled release to pH-responsive drug delivery [J]. *Drug discovery today*, 2002, **7**(10): 569-579.
[2] Xian S J, Webber M J. Temperature-responsive su-

pramolecular hydrogels [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, **8**(40): 9197-9211.

- [3] Chen L, Liu M J, Lin L, et al. Thermal-responsive hydrogel surface: Tunable wettability and adhesion to oil at the water/solid interface [J]. *Soft Matter*, 2010, **6**(12): 2708-2712.
[4] Zhang J X, Huang Q T, Du J Z. Recent advances in magnetic hydrogels [J]. *Polymer International*, 2016, **65**(12): 1365-1372.
[5] Kulkarni R V, Biswanath S. Electrically responsive smart hydrogels in drug delivery: A review [J]. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics: JABB*, 2007, **5**(3): 125-139.
[6] White E M, Yatvin J, Grubbs J B III, et al. Advances in smart materials: Stimuli-responsive hydrogel thin films [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, **51**(14): 1084-1099.
[7] Yoshida R, Takahashi T, Yamaguchi T, et al. Self-oscillating gels [J]. *Advanced Materials*, 1997, **9**(2): 175-178.
[8] Yoshida R, Takahashi T, Yamaguchi T, et al. Self-oscillating gel [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**(21): 5134-5135.
[9] Yashin V V, Balazs A C. Modeling polymer gels exhibiting self-oscillations due to the Belousov-Zhabotinsky reaction [J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(6): 2024-2026.
[10] Hong W, Zhao X H, Zhou J X, et al. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2008, **56**(5): 1779-1793.
[11] 王鹏飞, 刘少宝, 周进雄, 等. 自振荡凝胶的动力学模型及可控性分析 [J]. *力学学报*, 2013, **45**(6): 888-896. (WANG Peng-fei, LIU Shao-bao, ZHOU Jin-xiong, et al. Dynamic model of self-oscillating gels and the controllability analysis [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2013, **45**(6): 888-896. (in Chinese))
[12] Yashin V V, Balazs A C. Pattern formation and shape changes in self-oscillating polymer gels [J]. *Science*, 2006, **314**(5800): 798-801.
[13] Zhai C, Palazoglu A, Sun W. Solution of the periodic Belousov-Zhabotinsky reaction using a closed-loop mechanism [J]. *IFAC-PapersOnLine*, 2018, **51**(18): 738-743.
[14] Yashin V V, Balazs A C. Theoretical and computational modeling of self-oscillating polymer gels [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, **126**(12): 124707.

- [15] 张锁春. 计算周期解的数值方法[J]. 计算物理, 1999, **16**(4): 337-345. (ZHANG Suo-chun. Numerical method for calculating periodic solutions[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 1999, **16**(4): 337-345. (in Chinese))
- [16] Mallon N J. Collocation: A method for computing periodic solutions of ordinary differential equations [J]. *American Journal of International Law*, 2002, **25**(4): 717-719.

Self-oscillating gel period regulation based on numerical continuation method

CHAI Xin-ming, ZONG Kai-qiang, ZHAI Chi*

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Self-oscillating gels are a class of deformable polymers driven by self-oscillating reactions, which can generate periodic deformation without any external stimulation, and are widely used in the research of biomimetic creeping robots. The chemical-mechanical relation of self-oscillating gels has always been the focus of research. In this paper, based on the mechanical properties of Ru(bpy)₃-catalyzed N-isopropylacrylamide (IPAAm) polymer gels and the 3-dimensional Oregonator model of the Belousov-Zhabotinsky reaction, the chemical-mechanical coupling model of the gel was established, and a numerical continuation algorithm was constructed, by which the variation of the self-oscillating gel periodicity with varying parameters is studied. Through the numerical continuation method of differential-algebraic equations constructed in this paper, the limit cycle of self-oscillating gels can be effectively determined, which provides a design basis for the period control of self-oscillating gels.

Key words: oregonator model; collocation method; differential-algebraic equations; limit cycles

引用本文/Cite this paper:

柴莘茗,宗凯强,翟 持. 基于数值延拓方法的自振荡凝胶周期调控[J]. 计算力学学报, 2024, **41**(2): 390-395.

CHAI Xin-ming, ZONG Kai-qiang, ZHAI Chi. Self-oscillating gel period regulation based on numerical continuation method[J]. *Chinese Journal of Computational Mechanics*, 2024, **41**(2): 390-395.