Lietuvos matematikos rinkinys. LMD darbai
51 tomas, 2010, 232–237

ISSN 0132-2818
www.mii.lt/LMR/

Cheminių reakcijų dinamika: briuseliatoriaus modelio analizė

Liana Stonkienė, Donatas Švitra

Klaipėdos universitetas
H. Manto 84, LT-92294 Klaipėda
E. paštas: mk.gmmf@ku.lt; donatas@ik.ku.lt

Santrauka. Straipsnyje nagrinėjamos netiesinės diferencialinės lygtys, aprašančios savaiminius svyravimus, atsirandančius cheminės reakcijos – briuseliatoriaus metu. Atlikta briuseliatoriaus dinamikos lygčių tiesinė analizė. Netiesinė šių lygčių analizė atlikta taikant bifurkacijų teoriją ir gauta apytikrio sprendinio išraiška.

Raktiniai žodžiai: Briuseliatorius, netiesinės diferencialinės lygtys, periodiniai sprendiniai.

Įvadas

Cheminės reakcijos metu reaguojančių cheminių medžiagų tankiai paprastai didėja arba mažėja, todėl praėjus pakankamai ilgam laiko tarpui reakcija užgęsta. Tačiau yra ir tokių cheminių reakcijų, kuriose dalyvaujančių medžiagų tankiai osciliuoja, t.y. reakcija periodiškai vyksta tai į vieną, tai į kitą pusę. Jų pagalba 1967 m. Briuselio mokslininkai I. Prigogine, G. Nicolis ir R. Lefever [3] sukūrė briuseliatorių. Jis aprašomas netiesinių diferencialinių lygčių sistema, kuri nusako reakcijos produktų tankio kitimą laikui bėgant.

Manoma, jog kiekviena gyva sistema sudaryta iš šimtų cheminių osciliatorių. Dauguma šių reakcijų atkartoja gyvų organizmų periodinius reiškinius: širdies plakimą, hormonų koncentracijos svyravimus, kraujo gamybos procesų dinamiką ir kt.

1 Briuseliatoriaus modelis

Briuselio mokyklos pasiūlytas cheminių reakcijų modelis gerai aprašo autosvyravimus ir erdvinių sandarų susidarymą. Realioms sistemoms šis modelis ryškiai supaprastina situaciją, bet kokybiškai jis gerai iliustruoja parametrų kitimo vaidmenį [1]. Briuseliatoriaus modelį [4] nusako tokios keturios elementarios reakcijos:

$$A \overset{k_1}{\Longleftrightarrow} X, \qquad B + X \overset{k_2}{\Longleftrightarrow} Y + D,$$
$$2X + Y \overset{k_3}{\Longleftrightarrow} 3X, \qquad X \overset{k_4}{\Longleftrightarrow} E,$$

čia A ir B yra reaguojančiosios medžiagos, D ir E – galiniai reakcijos produktai, X ir Y – tarpiniai produktai. Tarkime, kad A ir B tolygiai pasiskirsto sistemoje, o D ir E iš karto pašalinami. Tada A ir B medžiagų koncentracija yra pastovi, o D ir E – lygi nuliui, todėl atvirkštinių reakcijų galime nepaisyti. Reakcijų spartos koeficientai k_i

yra iš anksto žinomi dydžiai ir jie nepriklauso nuo reakcijoje dalyvaujančių medžiagų kiekio ar jų santykio mišinyje.

Nagrinėjama diferencialinių lygčių sistema:

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2Y - (B+k)X, \tag{1}$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2Y. \tag{2}$$

2 Tiesinė analizė

Pakeitimais $x = X - A/k$, $y = Y - Bk/A$ koordinačių pradžią perkelkime į pusiausvyros būseną $C(A/k; Bk/A)$. Gauname:

$$\dot{x} = x^2y + \frac{Bk}{A}x^2 + \frac{2A}{k}xy + (B-k)x + \left(\frac{A}{k}\right)^2 y, \tag{3}$$

$$\dot{y} = -x^2y - \frac{Bk}{A}x^2 - \frac{2A}{k}xy - Bx - \left(\frac{A}{k}\right)^2 y. \tag{4}$$

Randame šios sistemos tiesinės dalies charakteringąją lygtį

$$\lambda^2 + \bigl(k + (A/k)^2 - B\bigr)\lambda + A^2/k = 0. \tag{5}$$

Savaiminiai svyravimai nagrinėjamoje sistemoje atsiras tik tuo atveju, jei diferencialinių lygčių sistemos (3)–(4) tiesinės dalies charakteringoji lygtis turės dvi kompleksines šaknis. Tarkime, tokia situacija mūsų atveju yra įmanoma. Tada lygtis (5) turės šaknis:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\left(B - k - \frac{A^2}{k^2}\right) \pm i\sqrt{\frac{A^2}{k} - \frac{1}{4}\left(B - k - \frac{A^2}{k^2}\right)^2}. \tag{6}$$

Įvedus mažą parametrą $\varepsilon = B - k - A^2/k^2$, lygties (5) šaknys:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2}\varepsilon \pm i\sqrt{\frac{A^2}{k} - \frac{\varepsilon^2}{4}}. \tag{7}$$

Diferencialinių lygčių sistema turės periodinį sprendinį tik tada, kai charakteringoji lygtis turės kompleksinių jungtinių šaknų porą, todėl reikalaujame, kad būtų patenkintos sąlygos:

$$\frac{A^2}{k} - \frac{\varepsilon^2}{4} > 0, \qquad \frac{A^2}{k} > 0. \tag{8}$$

Prie šių sąlygų (5) lygtis turi kompleksinių jungtinių šaknų porą: $\lambda(\varepsilon) = \tau(\varepsilon) + i\sigma(\varepsilon)$, $\bar{\lambda}(\varepsilon) = \tau(\varepsilon) - i\sigma(\varepsilon)$, čia $\tau(\varepsilon) = \frac{1}{2}\varepsilon$ ir $\sigma(\varepsilon) = \sqrt{\frac{A^2}{k} - \frac{\varepsilon^2}{4}}$ yra parametro ε funkcijos ir tenkina sąlygas:

$$\tau(0) = 0, \qquad \tau_0' = \frac{d}{d\varepsilon}\tau(\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=0} = \frac{1}{2} \neq 0, \qquad \sigma_0 = \sigma(0) = \sqrt{\frac{A^2}{k}} > 0. \tag{9}$$

Sistemos (3)–(4) tiesinę dalį užrašome matriciniu pavidalu:

$$\dot{z} = A(\varepsilon)\cdot z, \quad \text{kur } A(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \left(\frac{A}{k}\right)^2 + \varepsilon & (\frac{A}{k})^2 \\ -k - \left(\frac{A}{k}\right)^2 - \varepsilon & -(\frac{A}{k})^2 \end{pmatrix}, \quad z = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}.$$

Matricos $A_0 = A(0)$ ir jai prijungtinės matricos A_0^* (mūsų atveju A_0^T) tikriniai vektoriai e_0 ir h_0 atitinkamai, kurie tenkina lygybes $A_0 e_0 = i\sigma_0 e_0$, $-A_0^* h_0 = i\sigma_0 h_0$:

$$e_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} + i\begin{pmatrix} 0 \\ k/\sigma_0 \end{pmatrix}, \qquad h_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + i\begin{pmatrix} \sigma_0/k \\ \sigma_0/k \end{pmatrix}. \tag{10}$$

Tarkime, $E_1(t)$ ir $E_2(t)$ yra tiesinių diferencialinių lygčių sistemos

$$\dot{z}(t) = A_0 \cdot z \tag{11}$$

tiesiškai nepriklausomi $2\pi/\sigma_0$ – periodiniai sprendiniai, o funkcijos $H_1(t)$ ir $H_2(t)$ yra prijungtinės tiesinių diferencialinių lygčių sistemos

$$\dot{z}(t) = -A_0^* \cdot z \tag{12}$$

$2\pi/\sigma_0$ – periodiniai sprendiniai.

Iš ortogonalumo sąlygos:

$$(h_k, e_j) = \delta_{kj} = \begin{cases} 0, & k \neq j, \\ 1, & k = j, \end{cases} \qquad k, j = 1, 2. \tag{13}$$

Gauname, kad

$$E_1(t) = \begin{pmatrix} \cos\sigma_0 t \\ -\cos\sigma_0 t - \frac{k}{\sigma_0}\sin\sigma_0 t \end{pmatrix}, \qquad E_2(t) = \begin{pmatrix} \sin\sigma_0 t \\ -\sin\sigma_0 t + \frac{k}{\sigma_0}\cos\sigma_0 t \end{pmatrix}, \tag{14}$$

$$H_1(t) = \begin{pmatrix} \cos\sigma_0 t - \frac{\sigma_0}{k}\sin\sigma_0 t \\ -\frac{\sigma_0}{k}\sin\sigma_0 t \end{pmatrix}, \qquad H_2(t) = \begin{pmatrix} \sin\sigma_0 t + \frac{\sigma_0}{k}\cos\sigma_0 t \\ \frac{\sigma_0}{k}\cos\sigma_0 t \end{pmatrix}. \tag{15}$$

3 Netiesinė analizė

Toliau nagrinėsime sistemą (3)–(4). Įvedus į ją parametrą $\varepsilon = B - k - A^2/k^2$, gauname sistemą pavidalu:

$$\dot{z}(t) = A(\varepsilon)\cdot z(t) + \Phi\big(z(t); \varepsilon\big). \tag{16}$$

Kai $\varepsilon = 0$, turime:

$$\dot{x} = \left(\frac{A}{k}\right)^2 (x + y) + x^2 y + \left(\frac{A}{k} + \frac{k^2}{A}\right)x^2 + \frac{2A}{k}xy, \tag{17}$$

$$\dot{y} = -\left(\left(\frac{A}{k}\right)^2 + k\right)x - \left(\frac{A}{k}\right)^2 y - x^2 y - \left(\frac{A}{k} + \frac{k^2}{A}\right)x^2 - \frac{2A}{k}xy. \tag{18}$$

Matricinis šios sistemos pavidalas:

$$\dot{z} = A_0 z + \Phi_0(z), \tag{19}$$

kur vektorius $\Phi_0(z) = \Phi(z; 0)$.

Toliau pasiremsime bifurkacijų teorija, išvystyta įvairioms diferencialinių lygčių klasėms monografijose [2, 5]. Matricinėje lygtyje (19) normuojame laiką, t.y. atliekame keitimą

$$t = \left(1 + c_0\xi^2\right)\tau.$$

Gauname lygtį:

$$\dot{z} = \left(1 + c_0\xi^2\right)\left(A_0 z + \Phi(z)\right). \tag{20}$$

Į (20) įstatome išraišką

$$z(\tau, \xi) = \xi E_1(\tau) + \xi^2 z_2(\tau) + \xi^3\left(z_3(\tau) + d_0\tau E_1(\tau)\right), \tag{21}$$

kur c_0 ir d_0 – tam tikri pastovūs dydžiai, o

$$z_k(\tau) = \begin{pmatrix} x_k(\tau) \\ y_k(\tau) \end{pmatrix}, \quad k = 2, 3.$$

Surenkame lygtyje (20) koeficientus prie ξ^2. Gauname diferencialinių lygčių sistemą:

$$\dot{x}_2(\tau) = \left(\frac{A}{k}\right)^2 (x_2 + y_2) + \left(\frac{k^2}{A} - \frac{A}{k}\right)\cos^2\sigma_0\tau - \frac{A}{\sigma_0}\sin 2\sigma_0\tau, \tag{22}$$

$$\dot{y}_2(\tau) = -\left(\left(\frac{A}{k}\right)^2 + k\right)x_2 - \left(\frac{A}{k}\right)^2 y_2 - \left(\frac{k^2}{A} - \frac{A}{k}\right)\cos^2\sigma_0\tau + \frac{A}{\sigma_0}\sin 2\sigma_0\tau. \tag{23}$$

Šios sistemos sprendinio ieškome pavidale

$$x_2(\tau) = A_0^{(2)} + A_{2s}^{(2)}\sin 2\sigma_0\tau + A_{2c}^{(2)}\cos 2\sigma_0\tau, \tag{24}$$

$$y_2(\tau) = B_0^{(2)} + B_{2s}^{(2)}\sin 2\sigma_0\tau + B_{2c}^{(2)}\cos 2\sigma_0\tau. \tag{25}$$

Įstatę išraiškas (24)–(25) į sistemą (22)–(23) ir prilyginę koeficientus prie vienodų harmonikų, gauname šešių tiesinių lygčių sistemą koeficientams $A_0^{(2)}$, $A_{2s}^{(2)}$, $A_{2c}^{(2)}$, $B_0^{(2)}$, $B_{2s}^{(2)}$, $B_{2c}^{(2)}$ nustatyti. Ją išsprendę, gauname:

$$A_0^{(2)} = 0, \qquad A_{2s}^{(2)} = \frac{\sigma_0(A^2 - k^3)}{A(A^2 - 4k\sigma_0^2)}, \qquad A_{2c}^{(2)} = -\frac{2Ak}{A^2 - 4k\sigma_0^2},$$

$$B_0^{(2)} = \frac{k(A^2 - k^3)}{2A^3}, \qquad B_{2s}^{(2)} = \frac{A^2(k^2 - \sigma_0^2) + k^3\sigma_0^2}{A\sigma_0(A^2 - 4k\sigma_0^2)}, \qquad B_{2c}^{(2)} = \frac{k(5A^2 - k^3)}{2A(A^2 - 4k\sigma_0^2)}.$$

Toliau lygtyje (20) surenkame koeficientus prie ξ^3. Kad gautoji diferencialinių lygčių sistema turėtų $2\pi/\sigma_0$ periodinį sprendinį, būtina ir pakankama, kad būtų patenkintos lygybės:

$$\frac{2\pi}{\sigma_0}\int_0^{\frac{2\pi}{\sigma_0}} \left(F(\tau), H_1(\tau)\right) d\tau = 0, \tag{26}$$

$$\frac{2\pi}{\sigma_0}\int_0^{\frac{2\pi}{\sigma_0}} \left(F(\tau), H_2(\tau)\right) d\tau = 0, \tag{27}$$

kur $F(\tau) \in \mathbb{R}^2$ – gautos sistemos nehomogeninė dalis. Iš sąlygų (26)–(27) vienareikšmiškai nustatome dydžius c_0 ir d_0:

$$d_0 = \frac{-2k^3 n_5 + A^2 n_6}{10A^2 n_1}, \tag{28}$$

$$c_0 = \frac{1}{n_1 n_2}\left(\frac{\sigma_0}{A} n_7 - \frac{1}{4}k^2 n_4 - \frac{\pi n_3}{10A^2\sigma_0}\left(A^2 n_6 - 2k^3 n_5\right)\right), \tag{29}$$

čia $n_1 = A^2 - 4k\sigma_0^2$, $n_2 = A^2 + k\sigma_0^2$, $n_3 = A^2 - k\sigma_0^2$, $n_4 = 9A^2 - 4k\sigma_0^2$, $n_5 = 5A^2 - 8k\sigma_0^2$, $n_6 = 7A^2 - 4k\sigma_0^2$, $n_7 = (A^2 k + A^2\sigma_0 - k^3\sigma_0)(A^2 k - A^2\sigma_0 + k^3\sigma_0)$.

1 teorema. (Žr. [5].) *Esant $|\varepsilon| \leqslant \varepsilon_0$ galioja tokie teiginiai:*

1. *Jei $\varepsilon\tau_0' d_0 < 0$, tai lygtis (16) turi vienintelį periodinį sprendinį*

$$z(t,\varepsilon) = \sqrt{\frac{-\tau_0'\varepsilon}{d_0}} E_1(\tau) - \frac{\tau_0'\varepsilon}{d_0} z_2(\tau) + o(\varepsilon), \tag{30}$$

kur

$$\tau\left[1 - \left(\frac{\tau_0' c_0}{d_0} + \frac{\sigma_0'}{\sigma_0}\right)\varepsilon\right] = t. \tag{31}$$

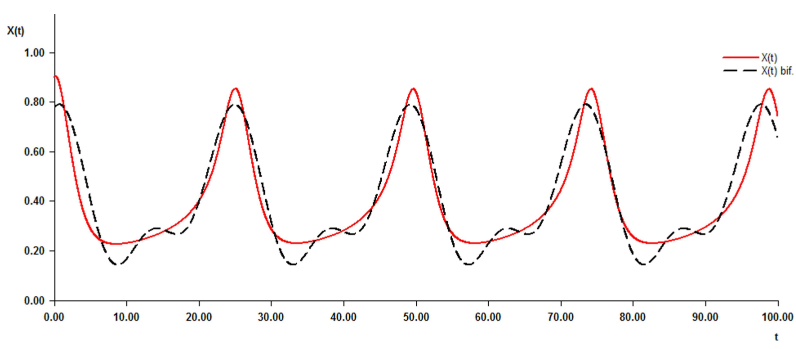
2. *Šis sprendinys stabilus, jei $d_0 < 0$, ir nestabilus, jei $d_0 > 0$.*

Mūsų atveju periodinis sprendinys $X(t,\varepsilon) = x(t,\varepsilon) + A/k$, $Y(t,\varepsilon) = y(t,\varepsilon) + Bk/A$:

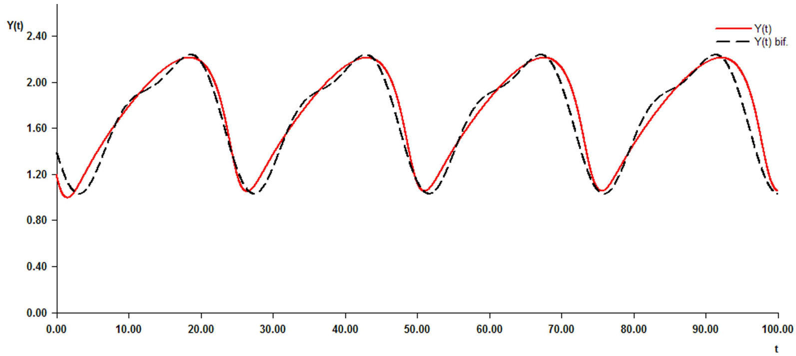
$$X(t,\varepsilon) = \sqrt{\frac{-\tau_0'\varepsilon}{d_0}} \cos\sigma_0\tau - \frac{\tau_0'\varepsilon}{d_0}\left(A_0^{(2)} + A_{2s}^{(2)}\sin 2\sigma_0\tau + A_{2c}^{(2)}\cos 2\sigma_0\tau\right) + o(\varepsilon) + \frac{A}{k}, \tag{32}$$

$$Y(t,\varepsilon) = \sqrt{\frac{-\tau_0'\varepsilon}{d_0}}\left(-\cos\sigma_0\tau - \frac{k}{\sigma_0}\sin\sigma_0\tau\right) - \frac{\tau_0'\varepsilon}{d_0}\left(B_0^{(2)} + B_{2s}^{(2)}\sin 2\sigma_0\tau + B_{2c}^{(2)}\cos 2\sigma_0\tau\right) + o(\varepsilon) + \frac{Bk}{A}. \tag{33}$$

Sistemos (1)–(2) periodiniai sprendiniai, rasti taikant bifurkacijų teoriją, pavaizduoti grafiškai 1 ir 2 pav. Matyti, jog gauti teorinių sprendinių grafikai gerai sutampa su Rungės–Kuta metodo pagalba gautais sprendiniais ($A = 0.2$, $B = 0.76$, $k = 0.5$).



1 pav. Periodinis $X(t)$ sprendinys.



2 pav. Periodinis $Y(t)$ sprendinys.

Literatūra

[1] J.J. Kaladė, L. Valkūnas. *Matematinis modeliavimas ir sinergetikos pagrindai.* VU leidykla, Vilnius, 2009.

[2] Ю.С. Колесов, Д.И. Швитра. *Автоколебания в системах с запазданим.* Мокслас, Вилънюс, 1979.

[3] R. Lefever, G. Nicolis and I. Prigogine. On the occurrence of oscillations around the steady state in systems of chemical reactions far from equilibrium. *Journal of Chemical Physics*, **47**:1045–1047, 1967.

[4] J.J. Tyson. Some further studies of nonlinear oscillations in chemical systems. *Journal of Chemical Physics*, **58**, 1973.

[5] Д.И. Швитра. *Динамика физиологических систем.* Мокслас, Вилънюс, 1979.

SUMMARY

Chemical reaction dynamics: analysis of the brusselator model

L. Stonkienė, D. Švitra

It is observed the differential equations system. The stable periodic solution of the nonlinear differential equations system is constructed, which is based on the theory of bifurcations.

Keywords: Brusselator, nonlinear differential equations, periodic solution.