Oscilace v chemickém systému

Uvažujme Bělousov-Žabotinskáho autokatalytickou chemickou reakci. Bělousovova-Žabotinského reakce je tzv. autokatalyzovaná oxidačně-redukční reakce, které se účastní redoxní katalyzátor, organický substrát, který lze snadno bromovat a oxidovat, a bromičnanový iont ve formě $NaBrO_3$ nebo $KBrO_3$. Látky jsou rozpuštěny v roztoku kyseliny sírové nebo dusičné. Katalyzátorem byly v původní práci Ce^{3+}/Ce^{4+} ionty, ale lze je nahradit ferroinem nebo Mn^{2+} ionty. Cyklická oxidace a redukce bromičnanových iontů na bromidové a zpět způsobuje barevnou změnu. Tuto reakci objevil sovětský chemik Boris P. Bělousov v 50. letech 20. století, povšiml si, že ve směsi bromičnanu draselného, síranu ceričitého a kyselin propionové a citronové ve zředěné kyselině sírové osciluje koncentrace ceričitých a ceritých iontů tak, že se směs střídavě zabarvuje žlutě a odbarvuje do bezbarvé formy. Takovýto typ reakce později potvrdil i další sovětský chemik Anatolij Žabotinský. Oscilační reakce slouží jako učebnicový příklad oscilací v nelineárních dynamických systémech.

1. Formulace modelu

Reakci můžeme schematicky zapsat následovně

$$\begin{aligned} A + X &\xrightarrow{k_1} 2\,X \\ X + Y &\xrightarrow{k_2} 2\,Y \\ Y &\xrightarrow{k_3} B \end{aligned}$$

Předpokládejme otevřený reakční systém, tj. koncentrace látky A je konstantní.

1.1. Cíle modelu

Od modelu budeme chtít, aby řešení měla oscilační chování, které můžeme pozorovat u Bělousov-Žabotinskáho reakce.

1.2. Matematický model

Zvolíme proměnné a parametry modelu:

Parametry a proměnné	Symbol
koncentrace látky A	a
koncentrace látky B	b
koncentrace látky X	x
koncentrace látky Y	y
rychlostní konstanty jednotlivých reakcí	$k_1,\ k_2,\ k_3$

$a,\ b,\ x,\ y,\ k_1,\ k_2,\ k_3\ >\ 0.$

Matematický model, který poprvé vytvořil A. J. Lotka (1920), může být zapsán následujícími rovnicemi

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= -k_1\,a\,x + 2\,k_1\,a\,x - k_2\,x\,y \;=\; k_1\,a\,x - k_2\,x\,y \\ \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} &= -k_2\,x\,y + 2\,k_2\,x\,y - k_3\,y \;=\; k_2\,x\,y - k_3\,y \end{aligned} \tag{1}$$

Matematický model je stejný jako model "Dravec-kořist".

2. Kvalitativní analýza modelu

2.1. Stacionární řešení

Rovnovážné body soustavy diferenciálních rovnic (1) jsou

$$S_1 = [0, 0] \qquad \text{a} \qquad S_2 = \left[\frac{k_3}{k_2}, \frac{k_1\,a}{k_2}\right].$$

Rovnovážné body dávají stacionární řešení:

$$S_1 : \begin{aligned} x(t) &= 0 \\ y(t) &= 0 \end{aligned} \qquad\qquad S_2 : \begin{aligned} x(t) &= \frac{k_1\,a}{k_2} \\ y(t) &= \frac{k_3}{k_2} \end{aligned} .$$

2.2. Stabilita stacionárních řešení

Vypočteme Jacobiho matici $J(x, y)$ zobrazení:

$$
\begin{aligned}
f(x, y) &= k_1\, a\, x - k_2\, x\, y \\
g(x, y) &= k_2\, x\, y - k_3\, y\,,
\end{aligned}
\tag{2}
$$

$$
J(x, y) = \begin{bmatrix} k_1 a - k_2 y & -k_2 x \\ k_2 y & k_2 x - k_3 \end{bmatrix}.
$$

Jacobiho matice v rovnovážném stavu $S_1 = [0, 0]$ je

$$
J_1 = \begin{bmatrix} k_1 a & 0 \\ 0 & -k_3 \end{bmatrix}.
$$

Vlastní čísla matice J_1 jsou: $\lambda_1 = -k_1$ a $\lambda_2 = -k_3$. Rovnovážný stav $S_1 = [0, 0]$ je nestabilní (sedlo). Stacionární řešení

$$
\begin{aligned}
x(t) &= 0 \\
y(t) &= 0\,,\ t \geq 0\,,
\end{aligned}
$$

je tedy nestabilní.
Jacobiho matice v rovnovážném stavu $S_2 = [\frac{k_3}{k_2}, \frac{k_1\, a}{k_2}]$ je

$$
J_2 = \begin{bmatrix} 0a & -k_1 a \\ k_3 & 0 \end{bmatrix}.
$$

Vlastní čísla matice J_2 jsou: $\lambda_1 = +\mathrm{i}\sqrt{k_1 k_2 a}$ a $\lambda_2 = -\mathrm{i}\sqrt{k_1 k_2 a}$. Rovnovážný stav $S_2 = [\frac{k_3}{k_2}, \frac{k_1\, a}{k_2}]$ není hyperbolický, protože $\mathrm{Re}\lambda_{1,2} = 0$.

Nemůžeme rozhodnout o stabilitě stacionárního řešení

$$\begin{aligned} x(t) &= \frac{k_3}{k_2} \\ y(t) &= \frac{k_1\, a}{k_2}\,,\ t \geq 0\,. \end{aligned}$$

Pokusíme se vyšetřit naši soustavu diferenciálních rovnic pomocí prvého integrálu. Hledáme funkci $F(x, y)$ pro kterou platí

$$\frac{\partial F}{\partial x}(x,y) f(x,y) \ + \ \frac{\partial F}{\partial y}(x,y) g(x,y) \ = \ 0$$

Přepišme soustavu (1) do tvaru

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} \ = \ \frac{k_2\, x\, y - k_3\, y}{k_1\, a\, x - k_2\, x\, y}\,.$$

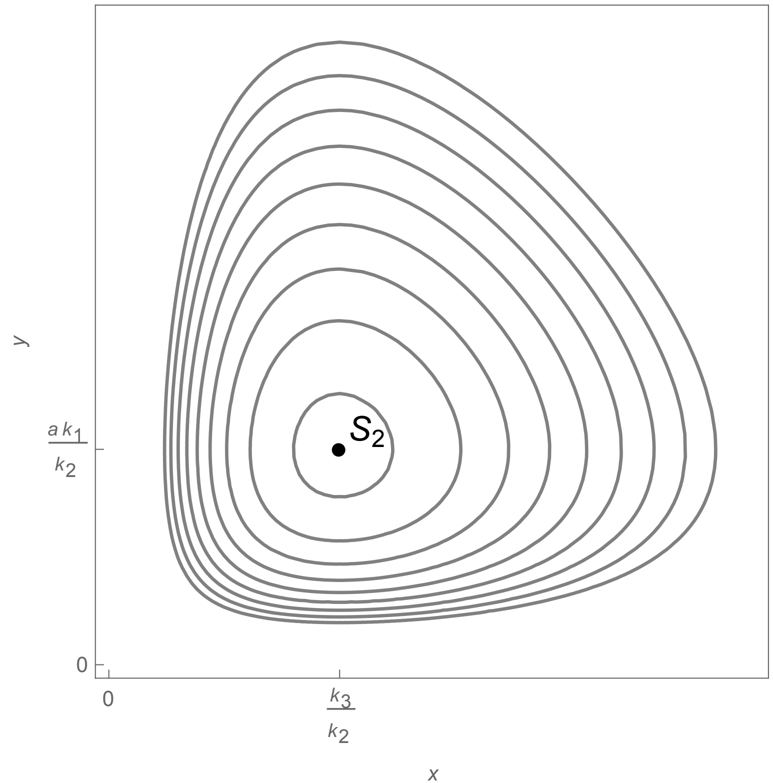
Tuto rovnici vyřešíme separací a dostaneme:

$$y \,+\, x \,-\, \frac{k_3}{k_2}\ln x \,-\, \frac{a\, k_1}{k_2}\ln y \ = \ C\,,\ \text{kde } C \in \mathbb{R}.$$

Prvý integrál tedy je

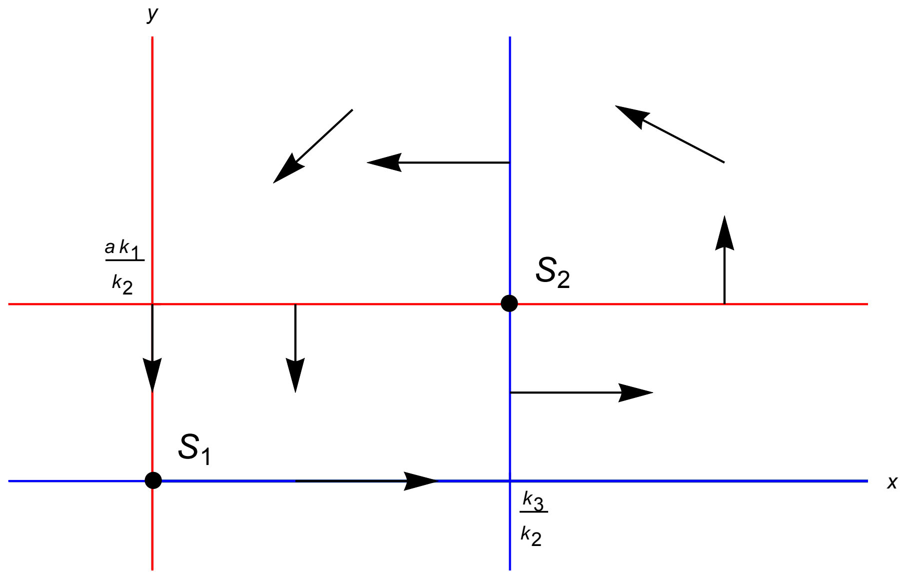
$$F(x,y) \ = \ y \,+\, x \,-\, \frac{k_3}{k_2}\ln x \,-\, \frac{a\, k_1}{k_2}\ln y\,.$$

Vykreslením ekviskalárních křivek prvého integrálu, dostaneme fázový portrét soustavy (1).



.

Pro orientaci trajektorií si vykreslíme vektorové pole:



.

3. Formulace modelu s limitním cyklem

Tento systém poprvé popsal Schnakenberg (1979):

$$\begin{aligned} 2X + Y &\rightleftharpoons 3X \\ A &\longrightarrow Y \\ X &\longrightarrow B \end{aligned}$$

3.1. Cíle modelu

Od modelu budeme chtít, aby se v něm vyskytoval limitní cyklus.

3.2. Matematický model

Zvolíme proměnné a parametry modelu:

Parametry a proměnné	Symbol
koncentrace látky A	a
koncentrace látky B	b
koncentrace látky X	x
koncentrace látky Y	y

a, b, x, y, > 0.
Matematický model pro Schnakenbergův systém je následující

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} &= x^2y - x \\ \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} &= a - x^2y \end{aligned} \tag{3}$$

4. Kvalitativní analýza modelu

4.1. Stacionární řešení

Rovnovážný bod soustavy diferenciálních rovnic (3) je

$$S_1 = \left[a, \frac{1}{a}\right].$$

Rovnovážný bod dává stacionární řešení:

$$\begin{array}{rrcl} S_1: & x(t) & = & a \; . \\ & y(t) & = & \frac{1}{a} \end{array}$$

4.2. Stabilita stacionárního řešení

Vypočteme Jacobiho matici $J(x, y)$ zobrazení:

$$\begin{aligned} f(x,y) &= x^2 y - x \\ g(x,y) &= a - x^2 y \,, \end{aligned} \tag{4}$$

$$J(x,y) = \begin{bmatrix} 2xy - 1 & x^2 \\ -2xy & -x^2 \end{bmatrix}, \quad J_1 = J(a, \frac{1}{a}) = \begin{bmatrix} 1 & a^2 \\ -2 & -a^2 \end{bmatrix}.$$

Vlastní čísla matice J_1 jsou:

$$\lambda_{1,2} = \frac{(1-a^2) \pm \sqrt{(1-a^2)^2 - 4a^2}}{2}$$

Rozebereme si vlastní čísla v závislosti na parametru a:

Diskriminant

$$(1-a^2)^2 - 4a^2 = a^4 - 6a^2 - 1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad a^2 = 3 \pm 2\sqrt{2}$$

$0 < a^2 \leq 3 - 2\sqrt{2}$ - reálná vlastní čísla $\lambda_{1,2} > 0$, rovnovážný bod je nestabilní uzel,

$3 - 2\sqrt{2} < a^2 < 1$ - komplexní vlastní čísla $\mathrm{Re}\lambda_{1,2} > 0$, rovnovážný bod je nestabilní ohnisko,

$a^2 = 1$ - $\mathrm{Re}\lambda_{1,2} = 0$, rovnovážný stav není hyperbolický,

$1 < a^2 < 3 + 2\sqrt{2}$ - komplexní vlastní čísla $\mathrm{Re}\lambda_{1,2} < 0$, rovnovážný bod je stabilní ohnisko,

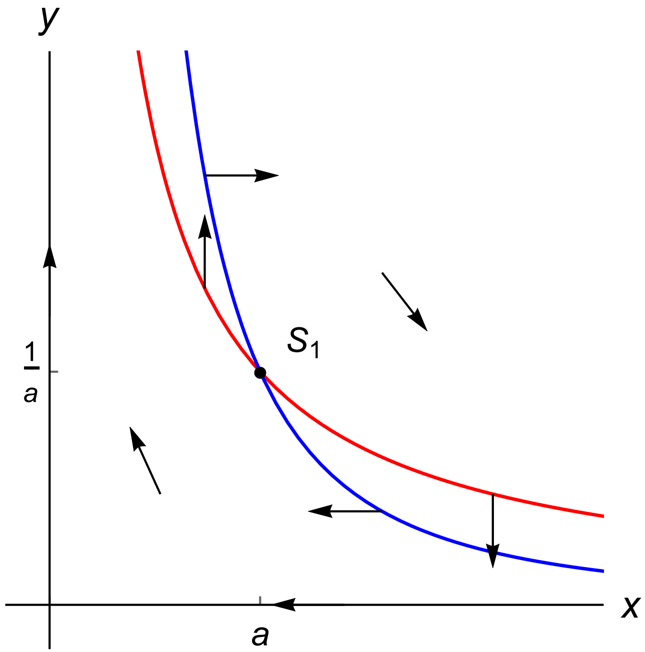
$3 + 2\sqrt{2} \leq a^2$ - reálná vlastní čísla $\lambda_{1,2} < 0$, rovnovážný bod je stabilní uzel.

Lze tedy udělat závěr: pro $0 < a < 1$ je rovnovážný bod $S_1(a, \frac{1}{a})$ nestabilní uzel nebo ohnisko, pro $a > 1$ je to stabilní uzel nebo ohnisko. Musíme nyní vyšetřit zda pro $a = 1$ nastává Hopfova bifurkace. Protože

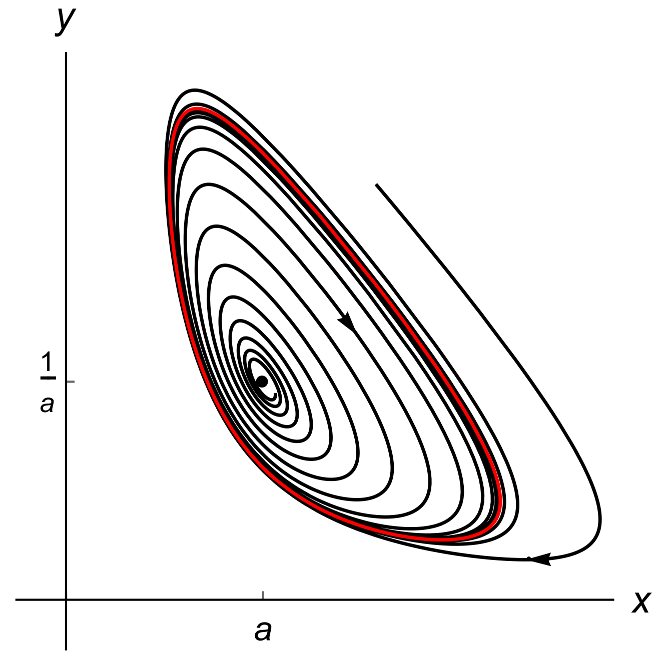
$$\mathrm{R}e\lambda_{1,2} = 0 \qquad a \qquad \frac{\mathrm{dR}e\lambda_{1,2}}{\mathrm{d}a} = -a \neq 0$$

nastává pro $a = 1$ Hopfova bifurkace, tj. z rovnovážného bodu se oddělí uzavřená trajektorie. Uzavřená trajektorie se oddělí při přechodu z $a > 1$ k $a < 1$.

Na následujících obrázcích je znázorněno schematické vektorové pole a fázový portrét pro hodnotu parametru $a = 0.95$. Ve vektorovém poli je červeně znázorněna x-nulklína a modře y-nulklína. Ve fazovém portrétu je červeně označena uzavřená trajektorie.



y
1
a
S1
a
x



y
1
a
a
x