

KTH Matematisk
Hans Thunberg

5B1212 DIFFERENTIALEKVATIONER OCH
TRANSFORMER III, HT03

Miniprojekt 2

En kemisk oscillator

1. BAKGRUND

I detta miniprojekt skall ni studera ett system av 1:a ordningens differentialekvationer som modellerar en viss typ av kemiska reaktioner. Modellen beskriver ett tänkt idealiserat förlopp snarare än en specifik faktisk reaktion.

Det enklaste antagandet om reaktionshastigheten för en kemisk reaktion är att den är proportionell mot de ingående ämnens koncentrationer. Om A, B och C är tre ämnen som reagerar enligt



innebär det att man antar att deras koncentrationer, $A(t)$, $B(t)$ respektive $C(t)$, uppfyller

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = kAB,$$

där k är en positiv konstant, karaktäristisk för reaktionen. $C(t)$ växer då monotont, och närmar sig ett gränsvärde (som svarar mot att någon av reaktanterna har förbrukats).

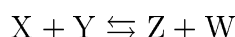
För en reaktion



fås med samma antagande att

$$\frac{dC}{dt} = kA^n B^m. \quad (\text{Varför då?})$$

Betrakta nu en reversibel kemisk reaktion av typ



där reaktionshastigheterna antas proportionella mot reaktanternas koncentrationer. X bryts ner med en takt proportionell mot produkten XY, och nybildas i en takt proportionell mot ZW, detta ger ekvationen

$$\frac{dX}{dt} = -k_+XY + k_-ZW.$$

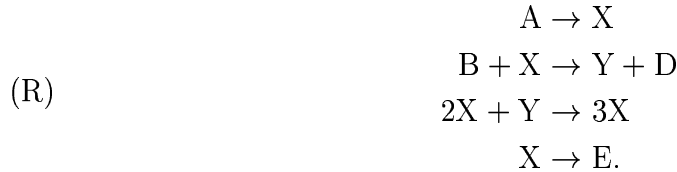
Här är k_+ och k_- positiva konstanter associerade med höger- respektive vänsterreaktionen. Motsvarande ekvationer fås för de andra koncentrationernas derivator, och vi får ett system med fyra stycken ordinära, 1:a ordningens ekvationer.

Normalt förväntar man sig att de ingående ämnens koncentrationer går mot stationära jämviktskoncentrationer, som är oberoende av startkoncentrationerna. Man har dock observerat reaktioner där "sluttillståndet" istället är periodiskt oscillerande koncentrationer. Naturligtvis måste detta tas med en nypa salt, det är inte en Perpetuum Mobile; antingen måste energi tillföras systemet på något sätt eller så är "sluttillståndet" snarare ett långlivat transient tillstånd.

De s.k. Belousov-Zhabotinsky reaktionerna (oxidation av malonsyra med kaliumbromat under inverkan av lämplig katalysator) uppvisar såväl denna typ av beteende som andra spännande fenomen, såsom stabila men rumsligt inhomogena tillstånd, koncentrationsvågor, m.m. Dessa är mycket komplexa reaktioner, och för att få förståelse för fenomenen har man studerat olika modeller. Den vi skall sysselsätta oss med här är en modell av Prigogine och Nicolis, "Brusselatorn", uppkallad efter forskargruppens hemstad.

Observera att för reaktioner i en levande cell är det helt naturligt att tänka sig reaktioner som sker under ett kontinuerligt inflytande av omgivningen (t.ex. tillförsel av näringsämnen).

1.1. **Brusselatorn.** Denna modell beskriver de hypotetiska ämnena A, B, D, E, X och Y som reagerar med varandra enligt följande schema:



Här är A, B, D och E start- och slut-produkter, och deras koncentrationer antas vara konstanta i tiden, dvs de tillförs/förs ut ur systemet i lämplig takt. Observera att 2:a och 3:e reaktionen ger ett reversibelt förlopp för X och Y, och att 3:e reaktionen beskriver ett självkatalytiskt förlopp för X.

Låt hädanefter $X = X(t)$ och $Y = Y(t)$ beteckna de tidsberoende koncentrationerna av X respektive Y, och låt likaså A, B, D, och E beteckna (de konstanta) koncentrationerna av resp. ämne. Om reaktionshastigheten i varje steg antas vara proportionell mot reagenternas koncentrationer fås följande differentialekvationer för X och Y:

$$(*) \quad \begin{cases} \frac{dX}{dt} = A - (B + 1)X + X^2Y \\ \frac{dY}{dt} = BX - X^2Y \end{cases}$$

Vi har antagit lämpliga värden på proportionalitets-konstanterna, för att få så enkla ekvationer som möjligt.

Vårt mål är att förstå hur koncentrationerna X och Y utvecklar sig i tiden för olika fixerade värden på de konstanta koncentrationerna $A > 0$ och $B > 0$. Speciellt är vi intresserade av det *asymptotiska* (=långtids) beteendet hos X och Y.

2. UPPGIFTER

Gör först en teroetisk analys enligt nedan:

- (1) Härled systemet (*) ur reaktionsschemat (R) utifrån de allmänna principerna i avsnitt 1.
- (2) Visa att systemet (*) har en unik kritisk punkt (X_0, Y_0) och bestäm denna (som funktion av A och B). Vad motsvarar denna kritiska punkt i vår kemiska reaktion?
- (3) Linjärisera kring den kritiska punkten genom att
 - (a) införa de nya variablerna $(x, y) = (X - X_0, Y - Y_0)$ och sedan förkasta högre ordningens termer;
 - (b) genom att beräkna lämplig Jacobi-matris.
 Övertyga dig om att dessa två metoder ger samma resultat! Vad har de nya variablerna $(x, y) = (X - X_0, Y - Y_0)$ för tolkning?

Vi studerar nu hur den kritiska punktens karaktär beror på parametrarna A och B . Vi sätter $A = 1$, detta kan alltid uppnås genom omskalning, och varierar B .

- (4) Klassificera den kritiska punkten till det linjäriserade systemet för olika värden på $B > 0$, ($A = 1$), och skissera relevanta fasporträtt! Det finns två speciella värden $B_1 < B_2$ när systemet byter karaktär, man säger att systemet genomgår en *bifurkation* (förgrening) vid B_1 respektive B_2 . Bestäm B_1 och B_2 .
- (5) Vad tillåter teorin oss att dra för slutsatser om det fulla systemet (*) för olika B -värden utifrån detta? Hur kan vi tolka detta i termer av vår kemiska modell?

Komplettera nu din teoretisk analys med en datorstöd numerisk/grafisk analys. Du kan med fördel använda de Maple-kommandon som finns beskrivna i *Maple och ordinära differentialekvationer ...*, avsnitt 3, på kurshemsidan.

För att få en bra plot (inom rimlig tid) är det viktigt att välja lagom långa intervall för t -variabeln och "bra" värden på `stepsize`. Pröva er fram; ett t -intervall `t=0..20` och `stepsize=0.01` fungerade bra för mig i samtliga fall, ibland kan man dock klara sig med ett större värde på `stepsize`. Försäkra er om att ni (om möjligt) har följt banorna under så lång tid att ni kan förutse deras fortsatta beteende.

- (6) Rita vektorfält och fasporträtt till systemet (*) med $A = 1$ och för minst fyra olika värden på B , förslagsvis $B = B_1 - 1$, $B = B_1 + 0.2$, $B = B_1 + 1$ och $B = B_2 + 1$. (Vi avstår ifrån att rita fasporträtt för fallen $B = B_1$ och $B = B_2$, eftersom problemet då är så numeriskt instabilt att inga tillförlitliga bilder kan fås.) Pröva med flera olika initialvillkor för varje B -värde. Initialvärden nära den kritiska punkten är ett naturligt val.
- (7) För $B > B_1$ ser vi något som inte kunde förutsägas från den teoretiska analysen. Vad då? Vad innebär detta för den kemiska reaktion vi vill modellera?
- (8) Sammanfatta dina resultat angående Brusselator-modellen: Beskriv hur det asymptotiska (=långtids) beteendet av koncentrationerna för ämnena X och Y varierar med koncentrationen av B .
- (9) Besök sidan <http://www.aw-bc.com/ide/index.html> och klicka dig fram via länkarna **Chaos and bifurcations** -> **Bifurcations in planar systems** -> **Chemical Oscillator Tool**. Här kan du interaktivt experimentera med ett likartat system som det ovan, som också beskriver en oscillerande kemisk reaktion.

3. REFERENSER

1. Ilya Prigogine och Isabelle Sterner: *Ordning ur Kaos*, Bokskogen, UDDEVALLA 1984.

Populärvetenskaplig framställning av de arbeten som renderade Prigogine ett Nobelpris. Ett av bokens viktigaste teman är det vi sett exempel på här: hur strukturer kan uppstå spontant i system långt ifrån jämvikt. Speciellt står det en del om Belousov-Zhabotinsky reaktionerna och Brusselatorn.

2. A. Babloyantz: *Molecules, Dynamics and Life. An Introduction to Self-Organization of Matter. Part II, A new Chemistry*. Wiley & Sons.

Författaren ingår i forskargruppen kring Prigogine. Boken behandlar kemiska reaktioner i öppna system, d.v.s. system som kan ta utväxla energi och substanser med omgivningen, och hur strukturer kan uppstå i sådana system. T.ex. behandlas Belousov-Zhabotinsky reaktionerna och Brusselatorn. Boken diskuterar också hur sådana modeller kan beskriva t.ex. biologiska klockor och pigmenteringsmönster hos djur.

3. J.D. Murray: *Mathematical Biology*. Springer 1993.

En introduktion till matematisk modeller inom biologi, populationsdynamik och biokemi. Bl.a. behandlas Belousov-Zhabotinsky reaktionerna och olika populationsmodeller.

4. J. M. T. Thompson: *Nonlinear dynamics and chaos: geometrical methods for engineers and scientists*, Wiley & Sons, 1986.

Min ursprungliga källa till Brusselator-modellen. Här finns många andra exempel på modeller som leder till icke-linjära system och en del allmän teori för sådana system.