Химические колебания. Брюсселятор.

К настоящему времени известно достаточно много колебательных реакций. Наиболее знаменитая них была открыта Б.П. Белоусовым в 1950 г. и позднее детально изучена А.М. Жаботинским. Здесь мы рассмотрим более простой модельный пример: гипотетическую химическую реакцию, которая получила название *брюсселятор* [I. Prigogine and R. Lefever, "Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems II," *Journal of Chemical Physics*, **48**, 1968 pp. 1695–1700.] (И. Пригожин, Р. Лефевр). Уравнения этой реакции имеют вид

$$A \xrightarrow{k1} X \qquad \begin{matrix} B + X \xrightarrow{k2} Y + D \\ 2X + Y \xrightarrow{k3} 3X \end{matrix} \qquad X \xrightarrow{k4} E$$

Предполагается, что реагенты *A* и *B* имеются в избытке, так что их концентрации можно считать постоянными, а *D* и *E* ни в какие реакции не вступают. Кинетические уравнения, соответствующие данной схеме имеют вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 A - k_2 BX + k_3 X^2 Y - k_4 X$$
$$\frac{dY}{dt} = k_2 BX - k_3 X^2 Y$$

Приведем эти уравнения к безразмерному виду, содержащему минимальное число управляющих параметров. Для этого перейдём к новым переменным $\tau = k_4 t$, $x = (k_3/k_4)^{½}X$, $y = (k_3/k_4)^{½}Y$. Тогда наши уравнения примут вид

$$\dot{x} = a - (b+1)x + x^2 y$$
$$\dot{y} = bx - x^2 y \qquad (1)$$

где $a = (k_1^2 k_3/k_4^3)^{½}A$, $b = (k_2/k_4)B$.

Найдем стационарные решения:

Given

$a - (b + 1)\cdot x + x^2\cdot y = 0$

$b\cdot x - x^2\cdot y = 0$

$ss(a,b) := \mathrm{Find}(x,y) \rightarrow \begin{pmatrix} a \\ \frac{b}{a} \end{pmatrix}$

Линеаризуем систему при небольшом отклонении от стационарного состояния, произведя замену x -> x_{stat} + δx and y -> y_{stat} + δy:

$$a-(b+1)\cdot x+x^2\cdot y \;\left|\begin{array}{l}\text{substitute}, x=a+\delta x\\ \text{substitute}, y=\dfrac{b}{a}+\delta y\\ \text{series}, \delta x, \delta y\end{array}\right. \rightarrow a^2\cdot\delta y-\frac{\delta x\cdot(a-a\cdot b)}{a}+2\cdot a\cdot\delta x\cdot\delta y+\frac{b\cdot\delta x^2}{a}+\delta x^2\cdot\delta y$$

$$a^2\cdot\delta y-\frac{\delta x\cdot(a-a\cdot b)}{a}\ \text{simplify}\ \rightarrow \delta y\cdot a^2-\delta x+b\cdot\delta x$$

$$b\cdot x-x^2\cdot y \;\left|\begin{array}{l}\text{substitute}, x=a+\delta x\\ \text{substitute}, y=\dfrac{b}{a}+\delta y\\ \text{series}, \delta x, \delta y\end{array}\right. \rightarrow -a^2\cdot\delta y-b\cdot\delta x-2\cdot a\cdot\delta x\cdot\delta y-\frac{b\cdot\delta x^2}{a}-\delta x^2\cdot\delta y$$

и убрав квадратичные члены по δх и δу. Получим:

$$\dot{\delta}x=(b-1)\cdot\delta x+a^2\cdot\delta y$$

$$\dot{\delta}y=-b\cdot\delta x-a^2\cdot\delta y$$

Собственные значения для данной системы можно легко получить с помощью специальной функции Mathcad-a:

$$ev(a,b):=\text{eigenvals}\left(\begin{pmatrix}b-1 & a^2\\ -b & -a^2\end{pmatrix}\right)\rightarrow\begin{bmatrix}\dfrac{b}{2}-\dfrac{\sqrt{-(2\cdot a-a^2+b-1)\cdot(a^2+2\cdot a-b+1)}}{2}-\dfrac{a^2}{2}-\dfrac{1}{2}\\ \dfrac{b}{2}+\dfrac{\sqrt{-(2\cdot a-a^2+b-1)\cdot(a^2+2\cdot a-b+1)}}{2}-\dfrac{a^2}{2}-\dfrac{1}{2}\end{bmatrix}$$

$$\lambda=-\frac{a^2-b+1}{2}\pm\sqrt{\left(\frac{a^2-b+1}{2}\right)^2-a^2}$$

Можно показать, что при $b > a^2+1$ величина Re(λ) > 0, т.е. состояние равновесия становится неустойчивым. Это и есть условие самовозбуждения автоколебаний.

Следует отметить, что в отличие от модели Лотки-Вольтерра колебания Брюсселятора не зависят от начальных концентраций реагентов. Если $b>a^2+1$, то спустя достаточное время они приближаются к предельному циклу.

Построим фазовый портрет системы (1), т.е. семейство зависимостей y(x) с разными начальными условиями (н.у.). Для надежного исследования фазового портрета необходимо решить систему ОДУ с самыми разными НУ и с разным набором параметров модели. В Mathcad можно реализовать эту задачу с использованием элементов программирования и элемента управления "слайдер" (Insert -> Control -> Slider).

Зададим сетку начальных условий:

$nx:=7 \quad ny:=7 \quad xb:=0.01 \quad xe:=6 \quad yb:=0.01 \quad ye:=6$

```
v := | for j ∈ 0 .. ny − 1
     |   for i ∈ 0 .. nx − 1
     |     | v[0, j·nx+i] ← i·(xe − xb)/(nx − 1) + xb
     |     | v[1, j·nx+i] ← j·(ye − yb)/(ny − 1) + yb
     | v
```

v =

	0	1	2
0	0.01	1.0083333333333333	2.006666666666667
1	0.01	0.01	...

Например nx=2, ny=3, xb=0, xe=1, yb=0, ye=2

	j=0		j=1		j=2	
vx:	0	1	0	1	0	1
vy:	0	0	1	1	2	2
i:	0	1	0	1	0	1

Дополним ее также еще одной точкой, координаты которой мы сможем менять с помощью слайдера:

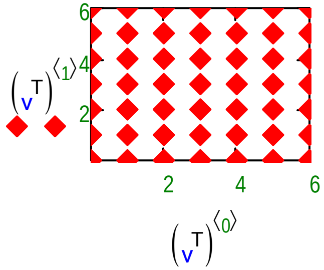
$v1x :=$ $\quad v1x := 4 \cdot \frac{v1x}{100} = 0.88$

$v1y :=$ $\quad v1y := 8 \cdot \frac{v1y}{100} = 5.84$

$v1 := \begin{pmatrix} v1x \\ v1y \end{pmatrix}$

$v := \text{augment}(v, v1) =$

	0	1	2
0	0.01	1.0083333333333333	2.0066666666666667
1	0.01	0.01	...



Зададим также значения параметров a и b:

$a :=$ $\quad a := 2 \cdot \frac{a}{100} = 0.5$

$b :=$ $\quad b = 59 \quad 3 \cdot b = 177 \quad b := 3 \cdot \frac{b}{100} = 1.77$

Задание параметра b для получения анимированной фазовой диаграммы: $\quad b := \frac{FRAME}{100}$

Стационарное решение и собственные значения для текущих параметров a и b:

$ss(a, b) = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 3.54 \end{pmatrix}$ $\quad ev(a, b) = \begin{pmatrix} 0.26 - 0.4270831300812525i \\ 0.26 + 0.4270831300812525i \end{pmatrix}$

$b = 1.77$ если > пред.цикл $a^2 + 1 = 1.25$

Теперь решим систему дифференциальных уравнений, правые части, которой имеют вид:

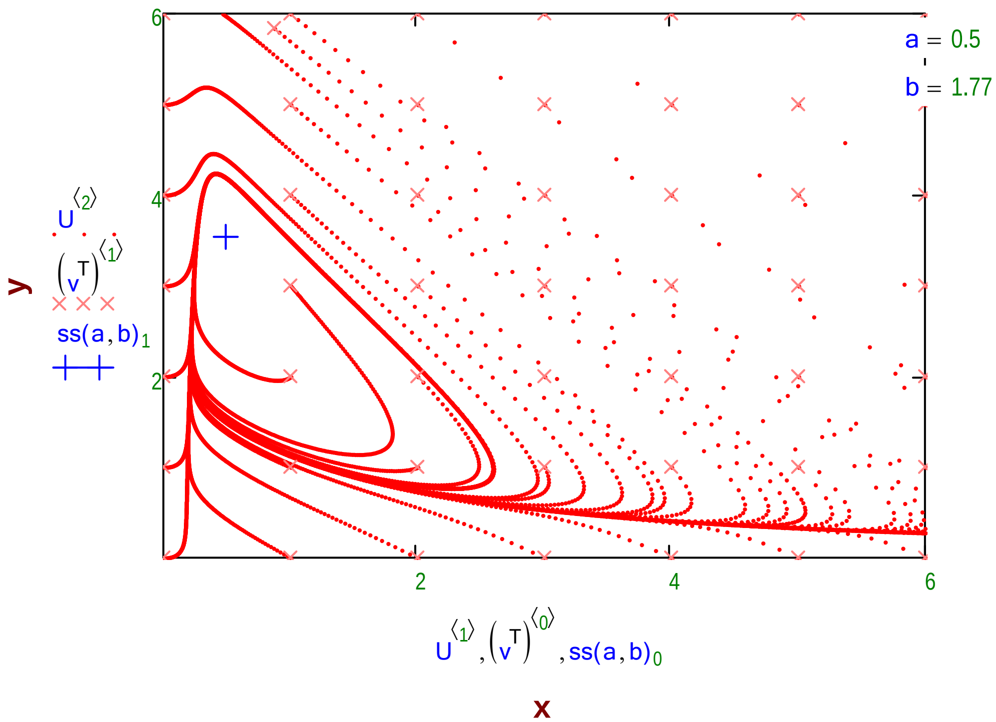
$$D(t,Y) := \begin{bmatrix} a-(b+1)\cdot Y_0+(Y_0)^2\cdot Y_1 \\ b\cdot Y_0-(Y_0)^2\cdot Y_1 \end{bmatrix}$$

а начальные условия задаются матрицей v.

$tb := 0 \quad te := 20 \quad N := 1500$

```
U :=  | y ← v⟨0⟩
      | Z ← Rkadapt(y, tb, te, N, D)
      | z1 ← Z
      | for  k ∈ 1 .. last[(vT)⟨1⟩]
      |     | y ← v⟨k⟩
      |     | z2 ← Rkadapt(y, tb, te, N, D)
      |     | z1 ← stack(z1, z2)
      | z1
```

Матрица U имеет размерность (К-во нач.усл.)*N x 3. Решения для последовательности н.у. идут одно за другим. Чтобы конечные решения для k-го н.у. не соединялись линией с начальными значениями i+1-го решения, график строим в виде точек.

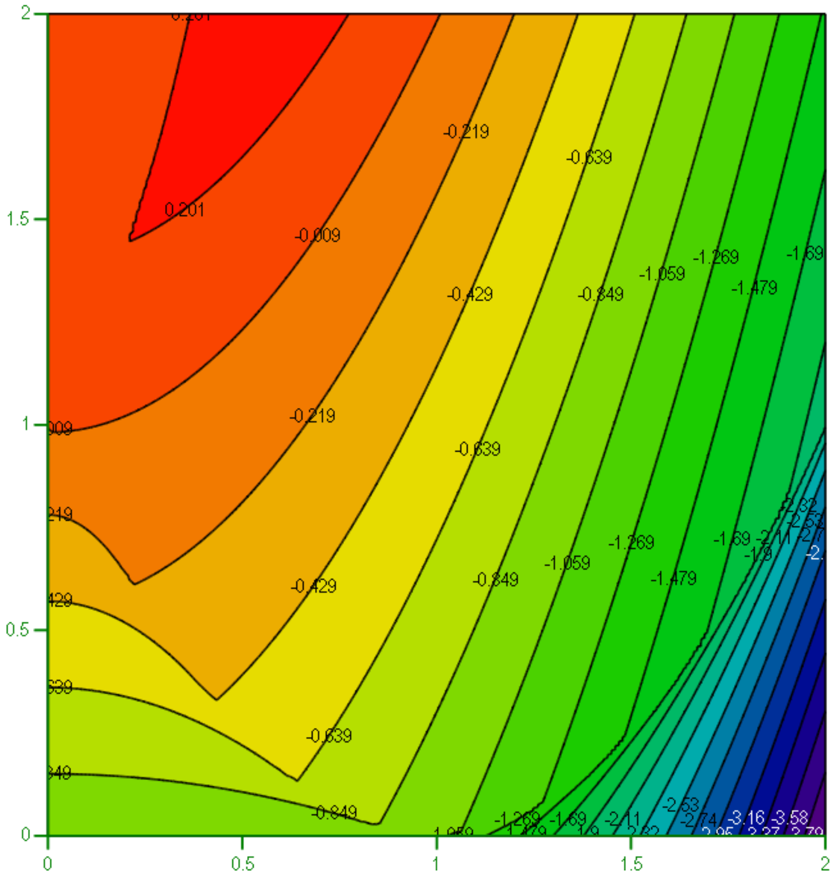


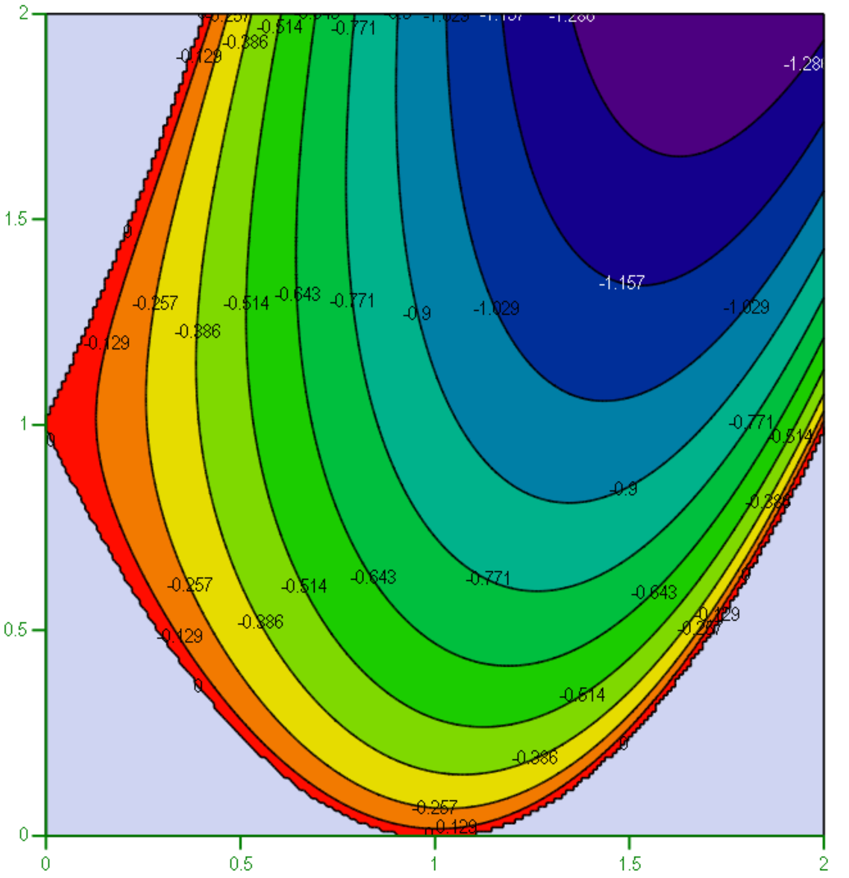
Контурные диаграммы Re(λ(a,b)) и Im(λ(a,b)) можно построить показанным ниже способом. Из первого видно, что при $b > a^2+1$ действительно Re(λ) > 0.

$Ncm := 200 \quad a1 := 0 \quad a2 := 2 \quad b1 := 0 \quad b2 := 2$

$re(a,b) := Re\left(ev(a,b)_0\right) \quad im(a,b) := Im\left(ev(a,b)_0\right)$

$R := CreateMesh(re, a1, a2, b1, b2, Ncm, Ncm)$ $\quad I := CreateMesh(im, a1, a2, b1, b2, Ncm, Ncm)$





R

I