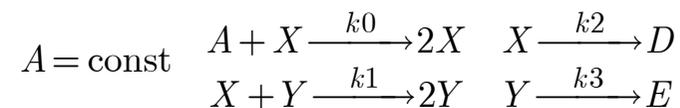


Провести численный расчет кинетики реакции Лотки-Вольтера $A = \text{const}$, $A + X \xrightarrow{k_0} 2X$, $X + Y \xrightarrow{k_1} 2Y$, $X \xrightarrow{k_2} D$, $Y \xrightarrow{k_3} E$, получить в символьном виде выражения для стационарных решений и собственных значений для системы дифференциальных уравнений описывающей изменение концентраций X и Y . Определить частоту колебаний используя быстрое преобразование Фурье. Построить качественный фазовый портрет системы ДУ с помощью векторного графика.



Система ДУ соответствующая рассматриваемой схеме имеет вид:

$$\begin{aligned} (1) \quad \frac{dA}{dt} &= k_4 - k_0 A X = 0 \\ (2) \quad \frac{dX}{dt} &= k_0 A X - k_1 X Y - k_2 X \\ (3) \quad \frac{dY}{dt} &= k_1 X Y - k_3 Y \\ (4) \quad \frac{dD}{dt} &= k_2 X \quad (5) \quad \frac{dE}{dt} = k_3 Y \end{aligned}$$

Для выяснения особенностей кинетики данной реакции достаточно рассмотреть подсистему из (2) и (3) уравнений, поскольку продукты D и E далее ни в каких реакциях не участвуют.

Стационарные решения

Найдем стационарные решения системы (2) и (3) уравнений:

$$\text{Given} \quad \begin{array}{l} k_0 \cdot A_0 \cdot X - k_1 \cdot X \cdot Y - k_2 \cdot X = 0 \\ k_1 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y = 0 \end{array}$$

$$\text{Find}(X, Y) \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & \frac{k_3}{k_1} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Стационарных решений оказалось два, одно из которых $X_{st} = Y_{st} = 0$ - тривиальное

Собственные значения

Для анализа на устойчивость этих решений необходимо определить собственные значения линеаризованной системы ДУ для малых отклонений от стационарных решений.

Линеаризуем систему при небольшом отклонении от стационарного состояния, произведя замену в правых частях уравнений (2) и (3) $X \rightarrow X_{st} + \Delta X$ и $Y \rightarrow Y_{st} + \Delta Y$ и убрав квадратичные члены по ΔX и ΔY .

$$k_0 \cdot A_0 \cdot X - k_1 \cdot X \cdot Y - k_2 \cdot X \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{substitute, } X = X_{st} + \Delta X \\ \text{substitute, } Y = Y_{st} + \Delta Y \rightarrow -X_{st} \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) - k_1 \cdot \Delta X \cdot \Delta Y \\ \text{series, } \Delta X, \Delta Y \end{array} \right.$$

$$-X_{st} \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1)$$

- линеаризованная правая часть уравнения (2)

$$\begin{array}{l}
 k_1 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X = X_{st} + \Delta X \\
 \text{substitute, } Y = Y_{st} + \Delta Y \rightarrow -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X + k_1 \cdot \Delta X \cdot \Delta Y \\
 \text{series, } \Delta X, \Delta Y
 \end{array} \right\} \\
 -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X
 \end{array}$$

- линеаризованная правая часть уравнения (3)

Теперь для каждой стационарной точки в линеаризованные правые части уравнений (2) и (3) вместо X_{st} и Y_{st} подставим стационарные решения.

Для первой стационарной точки ($X_{st} \rightarrow 0, Y_{st} \rightarrow 0$) имеем:

$$\begin{array}{l}
 -X_{st} \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = 0 \\
 \text{substitute, } Y_{st} = 0 \rightarrow A_0 \cdot k_0 \cdot \Delta X - k_2 \cdot \Delta X
 \end{array} \right\} \\
 \Delta \dot{X} = ([A]_0 k_0 - k_2) \cdot \Delta X + 0 \cdot \Delta Y \\
 \\
 -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = 0 \\
 \text{substitute, } Y_{st} = 0 \rightarrow -k_3 \cdot \Delta Y
 \end{array} \right\} \\
 \Delta \dot{Y} = 0 \cdot \Delta X - k_3 \cdot \Delta Y
 \end{array}$$

Составляем характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

и находим его собственные значения.

В Mathcad это можно легко сделать с помощью функции `eigenvals()`:

$$\text{eigenvals} \left(\begin{pmatrix} k_0 \cdot A_0 - k_2 & 0 \\ 0 & -k_3 \end{pmatrix} \right) \rightarrow \begin{pmatrix} -k_3 \\ A_0 \cdot k_0 - k_2 \end{pmatrix}$$

Аналогично для второй стационарной точки ($X_s \rightarrow k_3/k_1, Y_s \rightarrow (k_0 \cdot A_0 - k_2)/k_1$):

$$\begin{array}{l}
 -X_{st} \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) - X_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta Y - \Delta X \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0 + Y_{st} \cdot k_1) \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = \frac{k_3}{k_1} \\
 \text{substitute, } Y_{st} = \frac{k_0 \cdot A_0 - k_2}{k_1} \rightarrow -k_3 \cdot \Delta Y
 \end{array} \right\} \\
 \Delta \dot{X} = 0 \cdot \Delta X - k_3 \cdot \Delta Y \\
 \\
 -Y_{st} \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) - \Delta Y \cdot (k_3 - X_{st} \cdot k_1) + Y_{st} \cdot k_1 \cdot \Delta X \\
 \left. \begin{array}{l}
 \text{substitute, } X_{st} = \frac{k_3}{k_1} \\
 \text{substitute, } Y_{st} = \frac{k_0 \cdot A_0 - k_2}{k_1} \rightarrow A_0 \cdot k_0 \cdot \Delta X - k_2 \cdot \Delta X
 \end{array} \right\} \\
 \Delta \dot{Y} = ([A]_0 k_0 - k_2) \cdot \Delta X - 0 \cdot \Delta Y
 \end{array}$$

$$\text{eigenvals} \left(\begin{pmatrix} 0 & -k_3 \\ k_0 \cdot A_0 - k_2 & 0 \end{pmatrix} \right) \rightarrow \begin{pmatrix} \sqrt{k_3} \cdot \sqrt{k_2 - A_0 \cdot k_0} \\ -\sqrt{k_3} \cdot \sqrt{k_2 - A_0 \cdot k_0} \end{pmatrix}$$

Итак, для первой стационарной точки $(0,0)$ $\lambda_1 = -k_3$, $\lambda_2 = A_0 \cdot k_0 - k_2$,

для второй $(k_3/k_1, (k_0 \cdot A_0 - k_2)/k_1)$ $\lambda_1 = (k_3 \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0))^{1/2}$, $\lambda_2 = -(k_3 \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0))^{1/2}$.

В случае когда $k_2 < A_0 \cdot k_0$ первая стационарная точка оказывается неустойчивой т.к. $\lambda_2 > 0$, а в окрестности второй возможны осцилляции, причем как мы ниже убедимся они будут незатухающими с частотой $2\pi/|\text{Im}(\lambda_1)|$.

В случае $k_2 > A_0 \cdot k_0$ первая стационарная точка оказывается устойчивой т.к. $\lambda_1 < 0$ и $\lambda_2 < 0$, а вторая соответствует физически неосуществимому состоянию $[Y] < 0$.

Теперь перейдем к численному расчету и получим решение для произвольных начальных концентраций X и Y (т.е. не при не обязательно малых отклонений [X] и [Y] от стационарных значений). Убедимся также в правильности теоретических предсказаний.

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_0 A X - k_1 X Y - k_2 X \\ \frac{dY}{dt} &= k_1 X Y - k_3 Y \end{aligned}$$

Численный расчет

Зададим константы скоростей

$$k_0 := 1 \quad k_1 := .5 \quad k_2 := .01 \quad k_3 := 2 \quad A_0 := 1$$

Если при заданных выше значениях констант и A_0 условие колебаний $k_0 \cdot A_0 = 1 > k_2 = 0.01$ выполняется, то концентрации X и Y будут испытывать колебания вокруг второй стационарной точки

$$XY_{st} := \begin{pmatrix} 0 & \frac{k_3}{k_1} \\ 0 & \frac{k_0 \cdot A_0 - k_2}{k_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 4 \\ 0 & 1.98 \end{pmatrix} \quad XY_{st}^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad XY_{st}^{(1)} = \begin{pmatrix} 4 \\ 1.98 \end{pmatrix}$$

Чем ближе ко второй стационарной точке выбрать начальные концентрации веществ X и Y, тем более синусоидальный вид будут иметь колебания концентраций.

В пределе малых колебаний их частота будет равна $\nu_{small} := \frac{\text{Im}[\sqrt{k_3 \cdot (k_2 - A_0 \cdot k_0)}]}{2\pi} = 0.22395$, а период $T_{small} := \frac{1}{\nu_{small}} = 4.46527$.

$$X_0 := 1 \quad Y_0 := 1 \quad Y_0 := \begin{pmatrix} X_0 \\ Y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$t_b := 0$ $t_e := 300$ - начальное и конечное время интегрирования

Вектор правых частей ДУ:

$$\text{Sys}(t, Y) := \begin{pmatrix} k_0 \cdot A_0 \cdot Y_0 - k_1 \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_2 \cdot Y_0 \\ k_1 \cdot Y_0 \cdot Y_1 - k_3 \cdot Y_1 \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} 1 - X \\ 2 - Y \end{matrix}$$

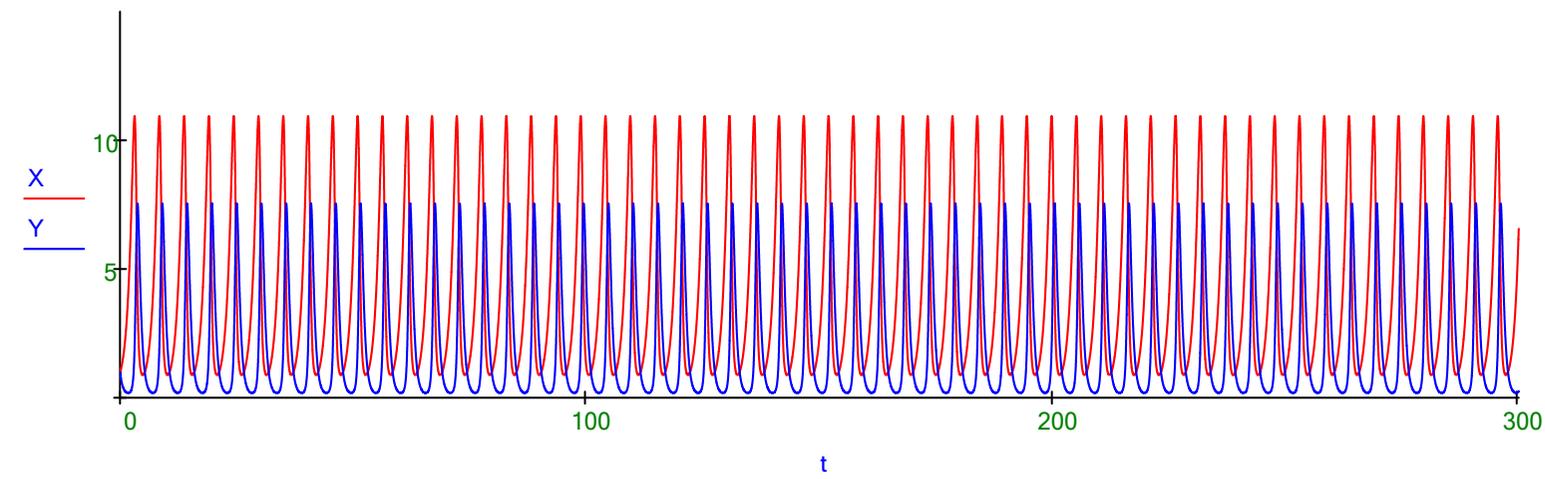
$N_{st} := 2^{15} - 1 = 32767$ - число точек решения на интервале $(t_b, t_e]$

Задаем в таком виде для того, чтобы иметь возможность воспользоваться в дальнейшем быстрым преобразованием Фурье!

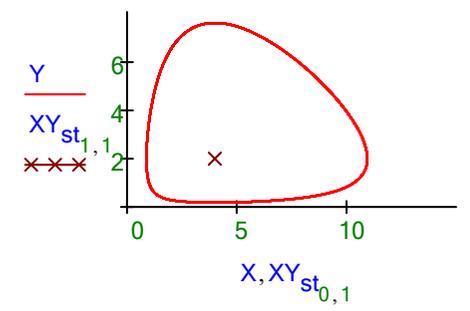
Матрица решения: $M := \text{Rkadapt}(Y_0, t_b, t_e, N, \text{Sys})$

$t := M^{(0)}$ $X := M^{(1)}$ $Y := M^{(2)}$ - дискретные значения времени и концентраций веществ X и Y в эти моменты времени

График численного решения:



Фазовая траектория решения:



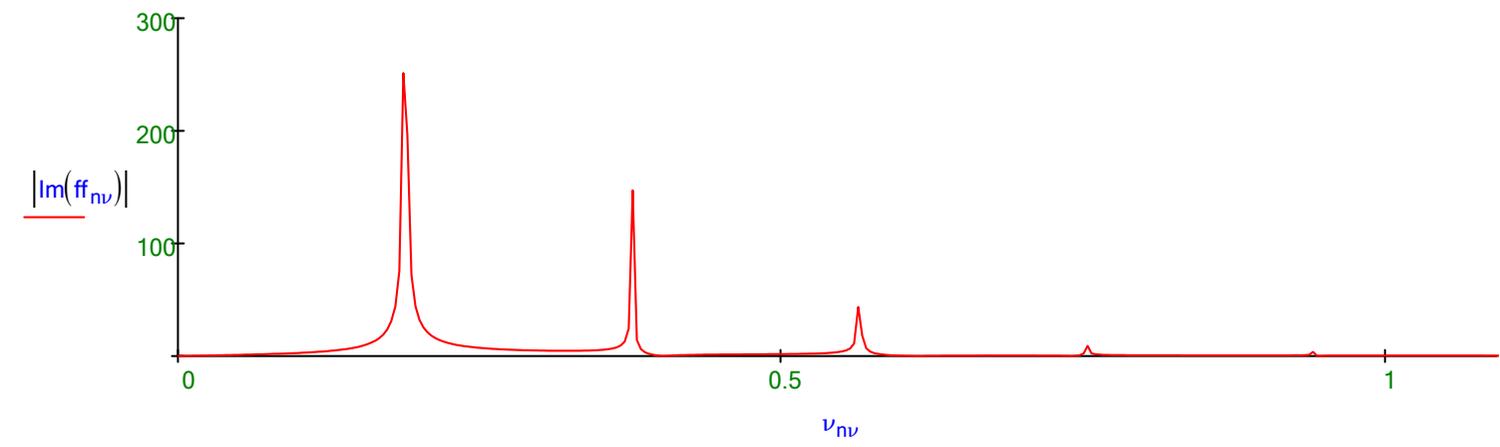
Частота осцилляций

Частоту осцилляций можно определить как непосредственно из приведенного выше графика, так и используя быстрое преобразование Фурье.

$$fs := \frac{N}{te} = 109.22333 \text{ - частота дискретизации (sampling frequency) = } 1/dt \quad \frac{1}{fs} = 0.00916 \quad t_1 = 0.00916$$

$$nv := 0.. \frac{N+1}{2} \quad \frac{N+1}{2} = 16384 \quad \nu_{nv} := nv \cdot \frac{fs}{N} \text{ - частоты, соответствующие } nv \text{ компоненте Фурье спектра}$$

$$ff := \text{fft}(X)$$



На графике также видны 2 - я и последующие гармоники, поскольку колебания носят отличный от синусоидального характер.

$$\max(|\text{Im}(ff)|) = 251.30475$$

$$N := \text{lookup}(\max(|\text{Im}(ff)|), |\text{Im}(ff)|, \nu)_0 = 0.18667 \text{ - частота осцилляций} \quad \frac{1}{te} = 0.00333 \quad \nu_1 = 0.00333 \text{ - точность измерения частоты}$$

Заметим, что с ростом амплитуды колебаний их частота уменьшается: $N = 0.18667 < \nu_{\text{small}} = 0.22395$.

Фазовый портрет

Представление о фазовом портрете рассматриваемой системы ДУ (кривых $Y(X)$ при различных начальных условиях) можно получить с помощью векторного графика, показывающего направление и скорость изменения X и Y (вектор с компонентами $(dX/dt; dY/dt)$) в различных точках плоскости XY .

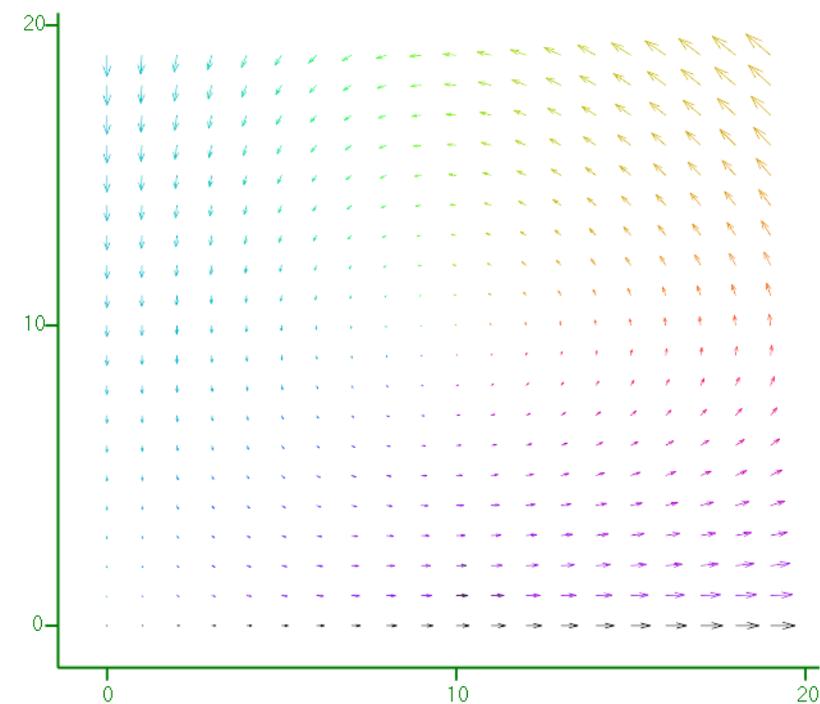
$$xlow := 0 \quad xhigh := 2 \cdot XY_{st_{0,1}} \quad xn := 20$$

$$ylo := 0 \quad yhigh := 2 \cdot XY_{st_{1,1}} \quad yn := xn$$

$$i := 0..xn - 1 \quad xind_j := xlow + i \cdot \frac{xhigh - xlow}{xn - 1}$$

$$j := 0..yn - 1 \quad yind_j := ylow + j \cdot \frac{yhigh - ylow}{yn - 1}$$

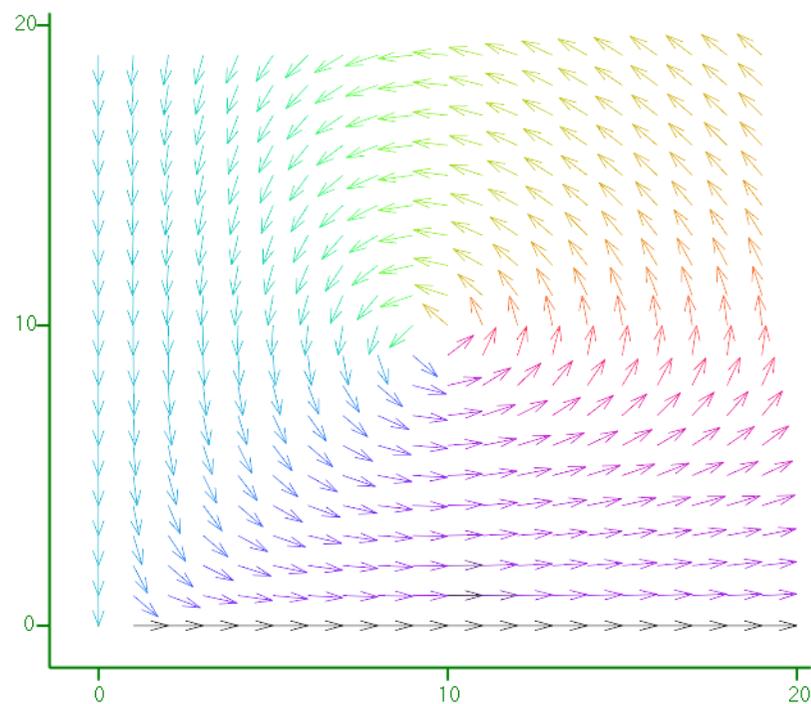
$$gX_{i,j} := Sys \left[0, \begin{pmatrix} xind_j \\ yind_j \end{pmatrix} \right]_0 \quad gY_{i,j} := Sys \left[0, \begin{pmatrix} xind_j \\ yind_j \end{pmatrix} \right]_1$$



(gX, gY)

Направление маленьких стрелок на предыдущем графике можно лучше рассмотреть, если пронормировать вектора:

$$gXn_{i,j} := \frac{gX_{i,j}}{\sqrt{(gX_{i,j})^2 + (gY_{i,j})^2}} \quad gYn_{i,j} := \frac{gY_{i,j}}{\sqrt{(gX_{i,j})^2 + (gY_{i,j})^2}}$$

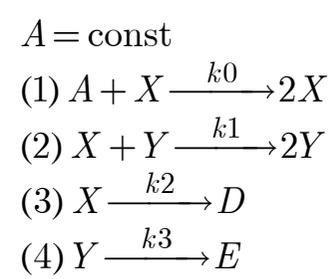


(gXn, gYn)

Чтобы получить точный фазовый портрет решений необходимо изобразить множество зависимостей $Y(X)$ при различных начальных условиях.

Фазовая диаграмма

Подробное объяснение построения фазовой диаграммы приводится в задаче о Брюсселяторе. Здесь мы построим ее без объяснений, записав правые части СДУ с использованием стехиометрической матрицы α (Stoichiometric Matrix) и вектора скоростей реакций R .



$$\alpha := \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad Z := \alpha^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \\ -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad R(k, XY) := \begin{pmatrix} k_0 \cdot A_0 \cdot XY_0 \\ k_1 \cdot XY_0 \cdot XY_1 \\ k_2 \cdot XY_0 \\ k_3 \cdot XY_1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha \cdot R(k, XY) \rightarrow \begin{pmatrix} XY_0 \cdot k_0 - XY_0 \cdot k_2 - XY_0 \cdot XY_1 \cdot k_1 \\ XY_0 \cdot XY_1 \cdot k_1 - XY_1 \cdot k_3 \end{pmatrix}$$

$$k := \begin{pmatrix} k_0 \\ k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix} \quad XY_{st} := \begin{pmatrix} 0 & \frac{k_3}{k_1} \\ 0 & \frac{k_0 \cdot A_0 - k_2}{k_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 4 \\ 0 & 1.98 \end{pmatrix}$$

$$\frac{dX}{dt} = k_0 A X - k_1 X Y - k_2 X$$

$$\frac{dY}{dt} = k_1 X Y - k_3 Y$$

$N := 2047$ $te := 1.5 \cdot T_{\text{small}} = 6.6979$

$nx := 7$ $ny := 5$ $xb := 0.9$ $xe := 2XY_{st_{n,1}}$

$tb = 0$

$yb := 0.3$ $ye := 2XY_{st_{1,1}} = 3.96$

```
v := for j ∈ 0..ny - 1
  for i ∈ 0..nx - 1
    v0,j,nx+i ← i · (xe - xb) / (nx - 1) + xb
    v1,j,nx+i ← j · (ye - yb) / (ny - 1) + yb
  v
```

	0	1	2	3	4	5	6
0	0.9	2.08333	3.26667	4.45	5.63333	6.81667	8
1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	...

$E(k, t, Y) := \alpha \cdot R(k, Y)$

$q(k, C_0) := Rkadapt(C_0, tb, te, N, E(k))$

```
U := y ← v<0>
Z ← q(k, y)
z1 ← Z
for i ∈ 1..last[(v^T)<1>]
  y ← v<i>
  z2 ← q(k, y)
  z1 ← stack(z1, z2)
z1
```

