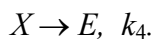
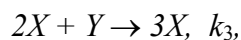
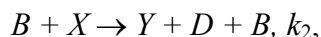
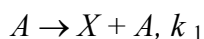


Модель Пригожина и его школы - Брюсселятор. Общая схема процесса:



Как и в схеме Лотка-Вольтерра система открыта по исходным веществам А и В.

Недостатком схемы является то, что на третьей стадии реакция тримолекулярна. Однако в ферментативных реакциях тримолекулярные стадии возможны.

Кинетические уравнения для промежуточных соединений имеют вид:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - (k_2[B] + k_4)[X] + k_3[X]^2[Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y].$$

Из условий стационарности для промежуточных веществ получим стационарные концентрации:

$$[X]_{st} = \frac{k_1}{k_4}[A] \text{ и } [Y]_{st} = \frac{k_2 k_4 [B]}{k_1 k_3 [A]}.$$

Для простоты анализа перейдем к безразмерным координатам.

$$[X]_{br} = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{1/2} [X], \quad [Y]_{br} = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{1/2} [Y], \quad [A]_{br} = \left(\frac{k_1^2 k_3}{k_4^3}\right)^{1/2} [A], \quad [B]_{br} = \frac{k_2}{k_4}.$$

Дальше индекс *br* опускаем. Такой прием позволяет также для моделирования использовать значения для всех констант равными 1.

$$\text{Тогда } [X]_{st} = [A] \text{ и } [Y]_{st} = \frac{[B]}{[A]}.$$

Характеристическое уравнение для анализируемой системы имеет вид:

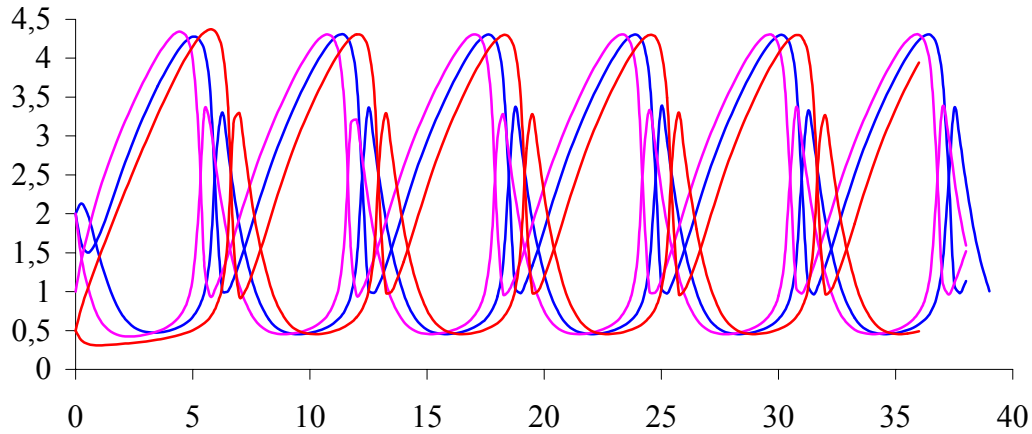
$$\omega^2 + ([A]^2 - [B] + 1)\omega + [A]^2 = 0 \text{ и}$$

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2}([B] - 1 - [A]^2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{([B] - 1 - [A]^2)^2 - 4[A]^2}.$$

Отсюда получаем условие нейтральной устойчивости:  $[B] = [A]^2 + 1$ .

При  $[B] > [A]^2 + 1$  будем наблюдать незатухающие колебания. Период колебаний для данной системы при нейтральной устойчивости определяется уравнением:

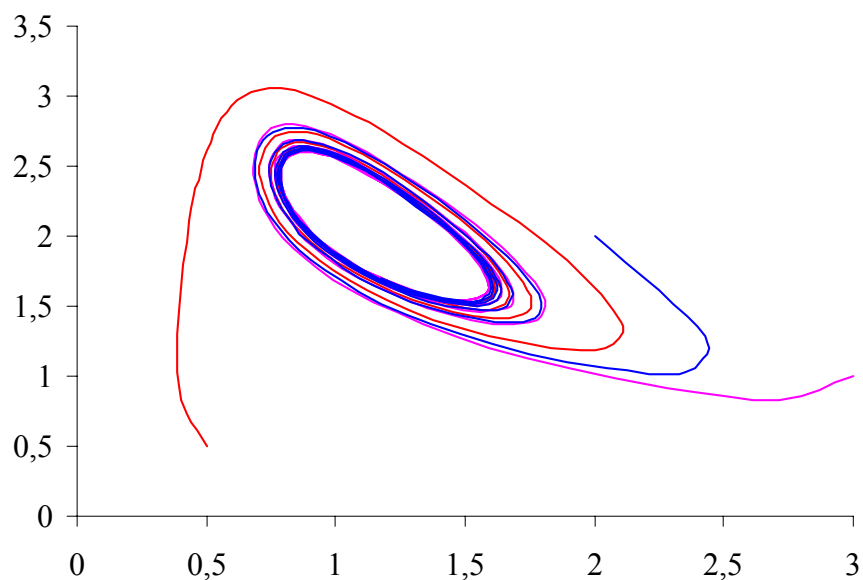
$\tau = \frac{2\pi}{k_1[A]} \left( \frac{k_4}{k_4} \right)^{1/2}$ . Поведение системы во времени можно провести, используя для численного решения кинетических уравнений программу KINET.



Моделирование проведено при условиях: безразмерные концентрации  $[A] = 1,1$ ,  $[B] = 3,0$ ,  $[X]_0 = 0,5$ ,  $[Y]_0 = 0,5$  - красные кривые,  $[X]_0 = 2,0$ ,  $[Y]_0 = 1,0$  - фиолетовые кривые,  $[X]_0 = 2,0$ ,  $[Y]_0 = 2,0$  - синие кривые.

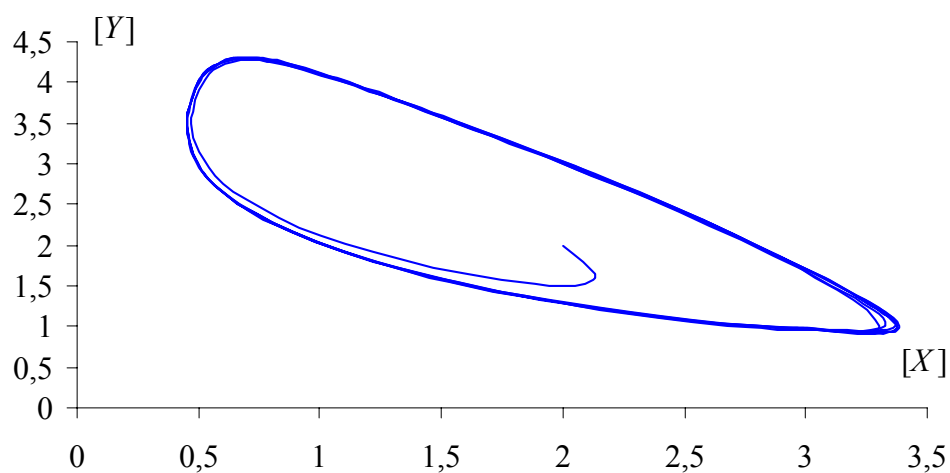
Фазовый портрет при таких условиях имеет вид предельного цикла. Однако форма портрета зависит от параметров модели.

При  $[B] < ([A]^2 + 1)^2$  система выходит на предельный цикл по спирали, причем число витков спирали тем больше, чем больше мнимая часть решения, т.е. чем больше разница  $([A]^2 + 1)^2 - [B]$ . На следующем рисунке эта разница равна 2.



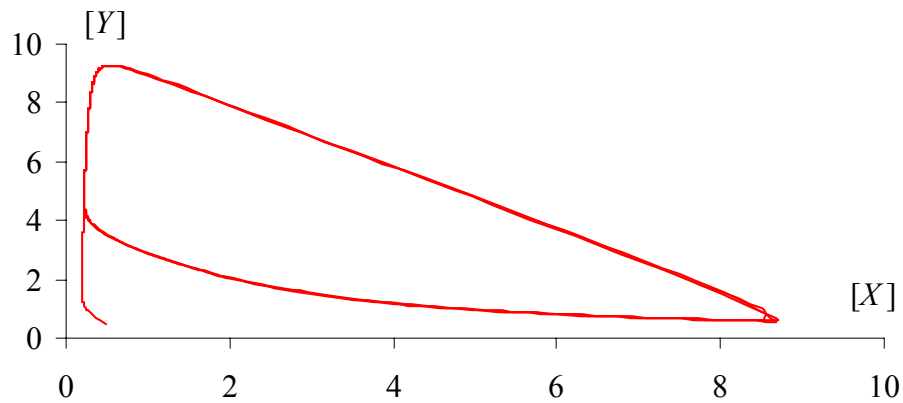
Безразмерные концентрации  $[A] = 1,1$ ,  $[B] = 2,31$ ,  $[X]_0 = 0,5$ ,  $[Y]_0 = 0,5$  - красные кривые,  $[X]_0 = 3,0$ ,  $[Y]_0 = 1,0$  - фиолетовые кривые,  $[X]_0 = 2,0$ ,  $[Y]_0 = 2,0$  - синие кривые.

При разнице  $\left([A]^2 + 1\right)^2 - [B]$ , равной 1,31 число витков спирали меньше.



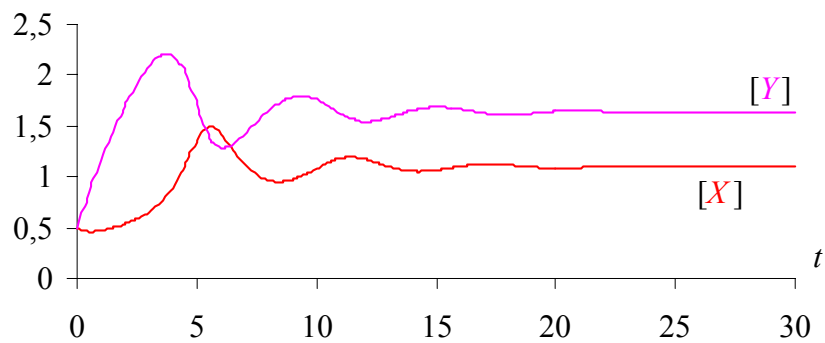
Безразмерные концентрации  $[A] = 1,1$ ,  $[B] = 3,0$ ,  $[X]_0 = 2,0$ ,  $[Y]_0 = 2,0$  - синяя кривая.

А при  $[B] > \left([A]^2 + 1\right)^2$  система сразу выходит на предельный цикл.



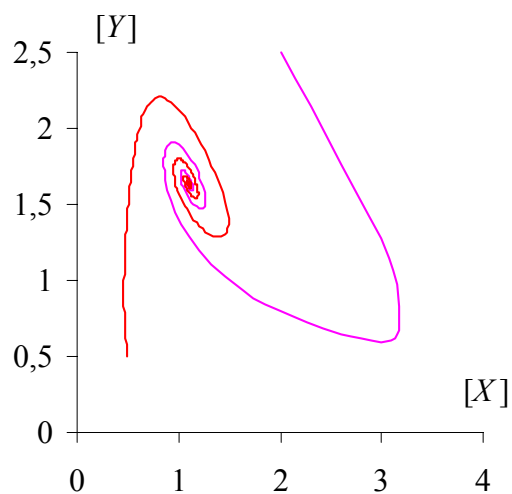
Безразмерные концентрации  $[A] = 1,1$ ,  $[B] = 5,0$ ,  $[X]_0 = 0,5$ ,  $[Y]_0 = 0,5$ .

При  $[B] < [A]^2 + 1$  будем наблюдать затухающие колебания.



Моделирование проведено при условия:  $[A] = 1,1$ ,  $[B] = 1,8$ ,  $[X] = [Y] = 0,5$ .

На фазовом портрете получим фокус ( рисунок для одних и тех же значениях  $A$  и  $B$  использованы два разных набора концентраций промежуточных веществ).



Аналитическое решение схемы.

Перейдем к новым переменным  $\begin{matrix} x = X - X_{st} \\ y = Y - Y_{st} \end{matrix}$ : 
$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = (k_2 B - k_4)x + \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} A^2 y + o(x^2, xy, x^2 y) \\ \frac{dy}{dt} = -k_2 Bx - \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} A^2 y - o(x^2, xy, x^2 y) \end{cases},$$

где  $o(x^2, xy, x^2 y) = \frac{k_2 k_4}{k_1} \frac{B}{A} x^2 + 2 \frac{k_1 k_3}{k_4} Axy + k_3 x^2 y$ .

Обозначим  $a = k_2 B - k_4$ ,  $b = \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} A^2$ ,  $c = -k_2 B$  и пренебрежем членами порядка малости

выше первого.

Получаем систему дифференциальных уравнений  $\begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax + by \\ \frac{dy}{dt} = cx - by \end{cases}$  с начальными условиями

$$\begin{cases} x(t=0) = x_0 \\ y(t=0) = y_0 \end{cases}.$$

Предложенная система сводится к однородному линейному уравнению второго порядка:

выразим  $y(t)$  из первого уравнения системы:  $y = \frac{1}{b} \left( \frac{dx}{dt} - ax \right)$  и приравняем его производную

по  $t$  ко второму:  $\frac{1}{b} \left( \frac{d^2 x}{dt^2} - a \frac{dx}{dt} \right) = cx - b \frac{1}{b} \left( \frac{dx}{dt} - ax \right)$ , откуда  $\frac{d^2 x}{dt^2} + (b-a) \frac{dx}{dt} - b(a+c)x = 0$ .

Характеристическое уравнение:  $\omega^2 + (b-a)\omega - b(a+c) = 0$ , корнями которого будут

$$\omega_{1,2} = \frac{1}{2} \left( a-b \pm \sqrt{(a+b)^2 + 4bc} \right).$$

Если корни  $\omega_{1,2}$  действительны, то общее решение есть  $x(t) = C_1 e^{\omega_1 t} + C_2 e^{\omega_2 t}$ , в котором нет колебательной составляющей.

Наличию колебаний при  $D = (a+b)^2 + 4bc < 0$  соответствует пара сопряженных комплексных корней  $\omega_{1,2} = \alpha \pm i\beta$  где  $\alpha = \frac{1}{2}(a-b)$ ,  $\beta = \frac{1}{2}\sqrt{-D}$ .

Легко показать (см. **Приложение**), что в этом случае общее решение есть

$$x(t) = e^{\alpha t} (C_1 \cos \beta t + C_2 \sin \beta t). \text{ Выразим } y(t) = \frac{1}{b} \left( \frac{dx}{dt} - ax \right):$$

$$y(t) = e^{\alpha t} \left( \left( \frac{\alpha-a}{b} C_1 + \frac{\beta}{b} C_2 \right) \cos \beta t + \left( \frac{\alpha-a}{b} C_2 - \frac{\beta}{b} C_1 \right) \sin \beta t \right).$$

Осталось определить константы интегрирования. Из начальных условий сразу получаем значение  $C_1$ . Дифференцируя  $x$  по  $t$  и подставив значение производной, а также для  $x$  в

$$x_0 = x(0) = C_1 \quad C_1 = x_0$$

выражение для  $y$ , получим и значение  $C_2$ .

$$y_0 = y(0) = \frac{\alpha - a}{b} C_1 + \frac{\beta}{b} C_2, \quad C_2 = \frac{b}{\beta} y_0 - \frac{\alpha - a}{\beta} x_0.$$

Окончательно получаем:

$$x(t) = e^{\alpha t} \left[ x_0 \cos \beta t + \left( \frac{b}{\beta} y_0 - \frac{\alpha - a}{\beta} x_0 \right) \sin \beta t \right]$$

$$y(t) = e^{\alpha t} \left[ y_0 \cos \beta t + \left( \frac{\alpha - a}{\beta} y_0 - \left( \frac{(\alpha - a)^2}{b\beta} + \frac{\beta}{b} \right) x_0 \right) \sin \beta t \right].$$

Понятно, что в силу того, что при выводе пренебрегаем при решении членами

$$o(x^2, xy, x^2 y) = \frac{k_2 k_4}{k_1} \frac{B}{A} x^2 + 2 \frac{k_1 k_3}{k_4} Axy + k_3 x^2 y$$

решение в большей степени, чем при анализе

схемы Лотка-Вольтерра, зависит от соотношений  $x/X$  и  $y/Y$ : близкие результаты численного моделирования и аналитического решения будут получаться только при малых значениях  $x$  и  $y$ .

### Приложение.

Из теории однородных дифференциальных уравнений известно, что функции  $x_1(t) = e^{(\alpha+i\beta)t}$ ,  $x_2(t) = e^{(\alpha-i\beta)t}$  являются частными решениями однородного линейного уравнения 2-го порядка и образуют фундаментальную систему решений, т.е. их произвольная линейная комбинация будет общим решением указанного уравнения:  $x(t) = C_1 x_1(t) + C_2 x_2(t)$ . Вместо этих двух функций рассмотрим следующие их линейные комбинации:  $\tilde{x}_1(t) = \frac{x_1(t) + x_2(t)}{2}$ ,  $\tilde{x}_2(t) = \frac{x_1(t) - x_2(t)}{2i}$  и

преобразуем полученные функции по формулам Эйлера:  $\cos t = \frac{e^{it} + e^{-it}}{2}$ ,  $\sin t = \frac{e^{it} - e^{-it}}{2i}$ :

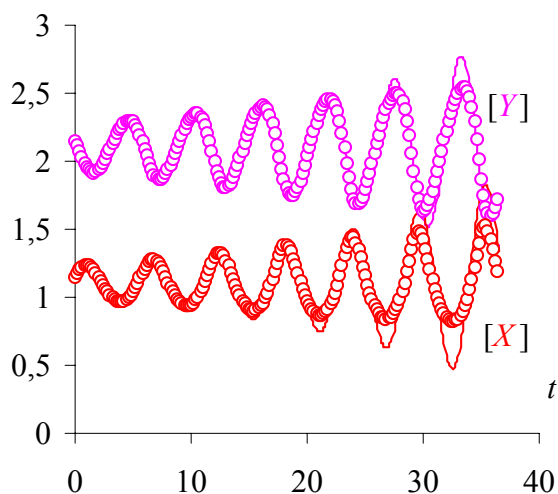
$$\tilde{x}_1(t) = \frac{e^{(\alpha+i\beta)t} + e^{(\alpha-i\beta)t}}{2} = e^{\alpha t} \frac{e^{i\beta t} + e^{-i\beta t}}{2} = e^{\alpha t} \cos \beta t$$

$$\tilde{x}_2(t) = \frac{e^{(\alpha+i\beta)t} - e^{(\alpha-i\beta)t}}{2i} = e^{\alpha t} \frac{e^{i\beta t} - e^{-i\beta t}}{2i} = e^{\alpha t} \sin \beta t$$

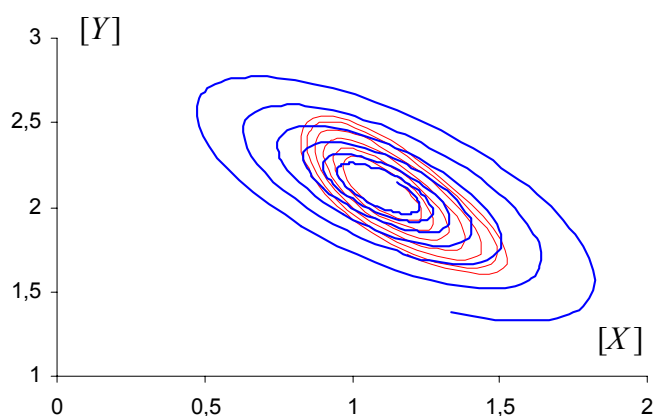
Известно, что такая замена не нарушает фундаментальности системы решений, т.е. общее решение снова получается как линейная комбинация  $x(t) = C_1 \tilde{x}_1(t) + C_2 \tilde{x}_2(t)$ , но уже не содержит

комплексных чисел:  $x(t) = e^{\alpha t} (C_1 \cos \beta t + C_2 \sin \beta t)$ .

Расчет по выведенным уравнениям и моделирование с использованием программы KINET были проведены при следующих параметрах модели: все константы приняты равными единице, начальные концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно равны 1,1 и 2,31, отклонения начальных концентраций  $X$  и  $Y$  составляли 0,05.



Здесь точками приведены результаты компьютерного моделирования.



На фазовом портрете процесса красная траектория - результат компьютерного моделирования, синяя - расчет концентраций веществ  $X$  по  $Y$  выведенным формулам. Как видно из приведенных рисунков приближенные аналитические решения удовлетворительно совпадают с результатами компьютерного моделирования при не очень больших значениях времени, а далее наблюдаются значительные расхождения.