19.11.15

Занятие № 16. Базовая модель «брюсселятор»

До начала 70-х гг. большинство химиков считало, что химические реакции не могут идти в колебательном режиме. Экспериментальные исследования советских ученых Б.П. Белоусова[1] и А.М. Жаботинского[2] продемонстрировали существование таких реакций[3]. Встал вопрос об их теоретическом анализе и построении соответствующих математических моделей.

Модель «брюсселятор», предложенная в Брюсселе в 1968 г. И. Пригожиным[4] и Р. Лефевром, является одной из наиболее известных моделей химической кинетики. Модель иллюстрирует существование автоколебаний в системе химических реакций.

Брюсселятор[5] представляет собой следующую схему гипотетических реакций:

$$A \xrightarrow{k_1} X, \quad 2X + Y \xrightarrow{k_2} 3X, \quad B + X \xrightarrow{k_3} Y + C, \quad X \xrightarrow{k_4} R.$$

При этом считается, что все стадии реакций необратимы. Здесь A, B – исходные вещества, C, R – продукты, X, Y – промежуточные вещества. Будем считать, что запас исходных веществ велик, а конечные продукты C и R немедленно удаляются из реакционного пространства. Концентрации веществ

---

[1] **Борис Павлович Белоусов** (19 февраля 1893, Москва — 12 июня 1970, Москва) — советский химик и биофизик.

[2] **Анатолий Маркович Жаботинский** (17 января 1938, Москва — 16 сентября 2008, Бостон) — советский и американский биофизик, физикохимик.

[3] В 1959 г. Белоусов Б.П. наблюдал периодические (частота порядка 10^{-2} Гц) изменения цвета раствора в реакции окисления лимонной кислоты броматом; катализатором служили ионы церия. Изменения окраски определялись периодическими превращениями $Ce^{+3} \leftrightarrows Ce^{4+}$. Детальные экспериментальные и теоретические исследования этого явления и подобных ему были осуществлены Жаботинским А.М. с сотрудниками в 1964–74 гг.

[4] **Илья Романович Пригожин** (фр. *Ilya Prigogine*; 25 января 1917, Москва — 28 мая 2003, Брюссель, Бельгия) — бельгийский физик и физикохимик российского происхождения. Лауреат Нобелевской премии по химии 1977 года.

[5] Брюсселятор содержит простейшую реализацию кубической нелинейности посредством химической реакции: $2X + Y \to 3X$. Это тримолекулярная стадия химической кинетики. Поэтому часто модель «брюсселятор» называют **тримолекулярной моделью**.

X и Y меняются в ходе химических превращений, и они являются переменными системы. Концентрации веществ A и B являются постоянными параметрами.

В соответствии с *законом действующих масс*, который гласит, что скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов, получим систему:

$$\begin{cases} \dfrac{dX}{dt'} = k_1 A - k_2 BX - k_4 X + k_3 X^2 Y, \\ \dfrac{dY}{dt'} = k_2 BX - k_3 X^2 Y, \end{cases} \tag{1}$$

где X, Y, A, B – концентрации реагентов (A, B - положительные постоянные).

Замены переменных, связанные с изменением масштабов t', X, Y и переобозначениями, позволяют перейти к уравнениям:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = a - (b+1)x + x^2 y, \\ \dfrac{dy}{dt} = bx - x^2 y. \end{cases} \tag{2}$$

Динамическую систему (2) называют **брюсселятором**.

Фазовым пространством системы (2) является множество

$$\mathrm{R}_+^2 = \{(x, y) : x \geq 0, y \geq 0\}.$$

1. Положения равновесия

$$\begin{cases} a - (b+1)x + x^2 y = 0, \\ bx - x^2 y = 0, \\ a, b > 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = a, \\ y = \dfrac{b}{a}. \end{cases}$$

Вывод 1. Система (2) имеет одно положение равновесия $P\left(a, \dfrac{b}{a}\right)$ при любых допустимых значениях параметров.

2. Исследование на устойчивость положений равновесия

В окрестности положения равновесия $P(a, b/a)$ системе (2) соответствует линеаризованная система:

$$\begin{cases} \dfrac{du}{dt} = (b-1)u + a^2 v, \\ \dfrac{dv}{dt} = -bu - a^2 v, \end{cases} \qquad (3)$$

где $u(t) = x(t) - a, \quad v(t) = y(t) - \frac{b}{a}$.

Характеристическое уравнение

$$\lambda^2 + (a^2 + 1 - b)\lambda + a^2 = 0$$

имеет корни

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

Вывод 2. Положение равновесия является асимптотически устойчивым, если $a^2 + 1 - b > 0$. Если же $a^2 + 1 - b < 0$, то положение равновесия становится неустойчивым, и у системы (2) появляется предельный цикл. Значения параметров *a* и *b*, для которых $a^2 + 1 - b = 0$, являются бифуркационными (парабола $a^2 + 1 - b = 0$ является бифуркационной кривой).

Вывод 3. Положение равновесия имеет тип «узел», если

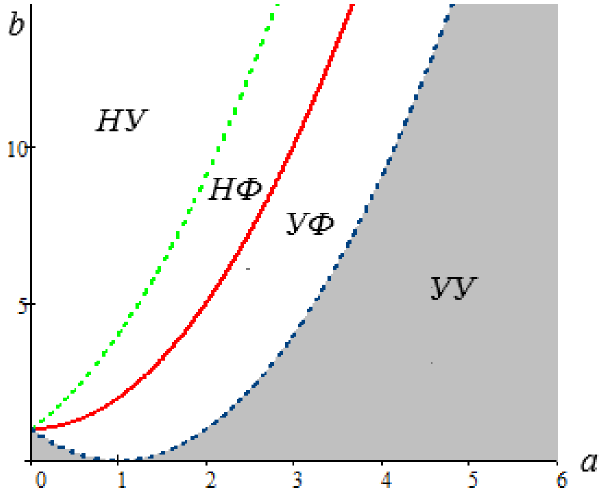
$$((a+1)^2 - b)((a-1)^2 - b) \geq 0.$$

Положение равновесия имеет тип «фокус», если

$$((a+1)^2 - b)((a-1)^2 - b) < 0.$$

3. Параметрический портрет системы (2)

Границы областей – параболы		
$b = a^2 + 1$	$b = (a+1)^2$	$b = (a-1)^2$



Заметим, что при $b < 1$ положение равновесия является асимптотически устойчивым для любых значений параметра $a > 0$.

4. Построение фазовых портретов нелинейной системы (2)

Главные изоклины:

Вертикальная: $$a-(b+1)x+x^2y=0 \Leftrightarrow y=\frac{(b+1)x-a}{x^2}$$

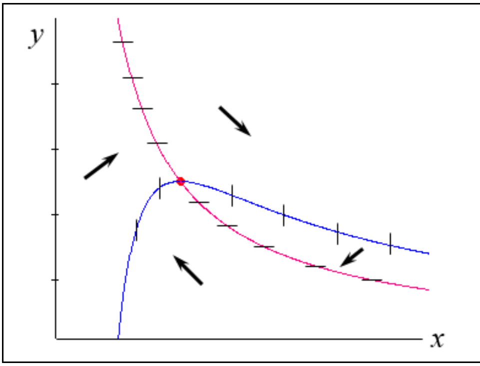
Вертикальная изоклина пересекает ось x в точке $x_1=\dfrac{a}{b+1}$, имеет точку максимума $x=x_2=\dfrac{2a}{b+1}$. Очевидно, $x_1 < a$. Для точки x_2 имеем:

$b < 1$	$b = 1$	$b > 1$
$x_1 < a < x_2$	$x_1 < x_2 = a$	$x_1 < x_2 < a$

Горизонтальные: $$bx-x^2y=0 \Leftrightarrow \left[\begin{array}{l} x=0, \\ xy=b. \end{array}\right.$$

Вертикальная изоклина пересекает горизонтальную изоклину $xy=b$ в одной точке – положении равновесия системы (2).

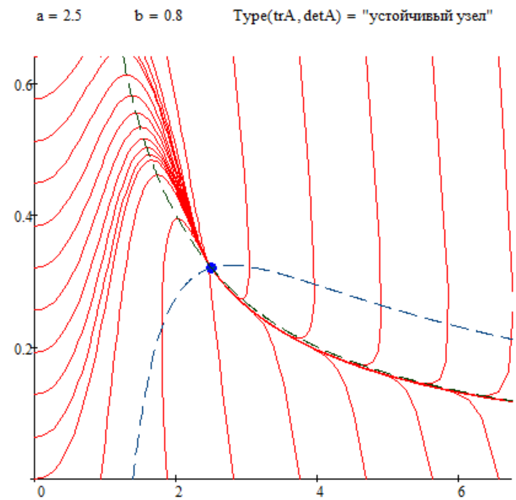
Области возрастания и убывания функций $x(t)$ и $y(t)$:

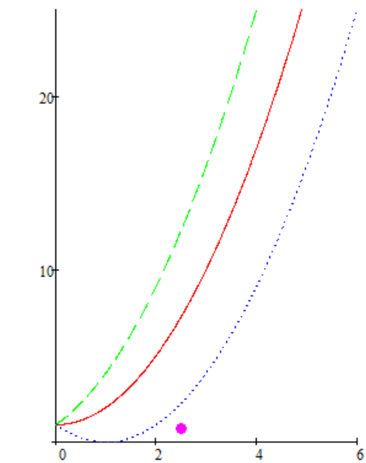


↗ x, y – возрастают;
↙ x, y – убывают;
↘ x – возрастает, а y – убывает;
↖ x – убывает, а y - возрастает

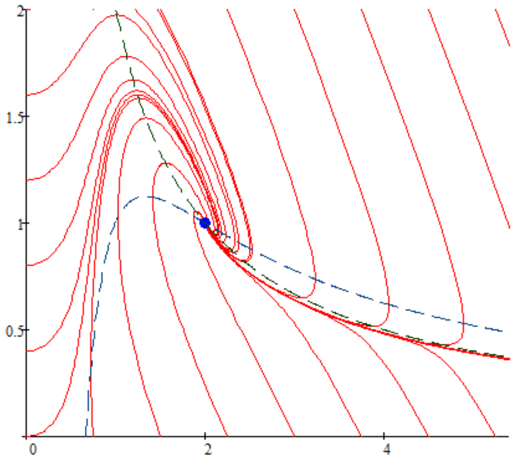
Вывод 4. Так как траектории системы (2) не могут уходить на бесконечность, то, если $a^2 + 1 - b < 0$, у системы (2) появляется предельный цикл, на который накручиваются изнутри траектории, начинающиеся в окрестности положения равновесия.

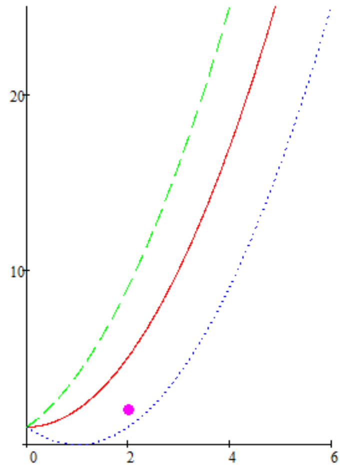
Фазовый портрет брюсселятора при различных значениях параметров $\boldsymbol{a}$ **и** $\boldsymbol{b}$



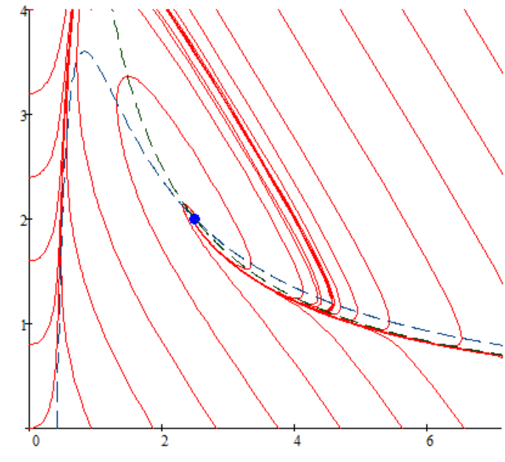


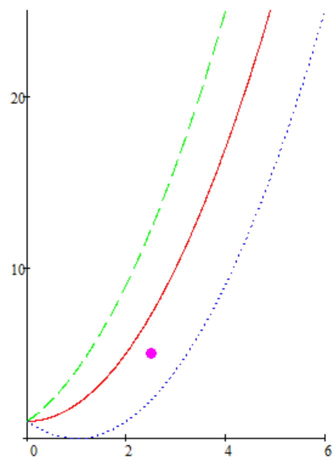
a = 2 b = 2 Type(trA, detA) = "устойчивый фокус"



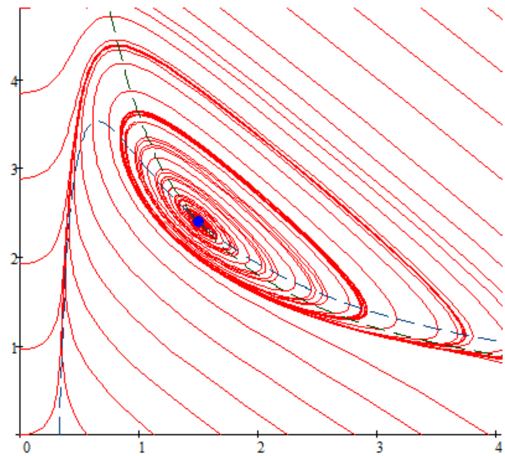


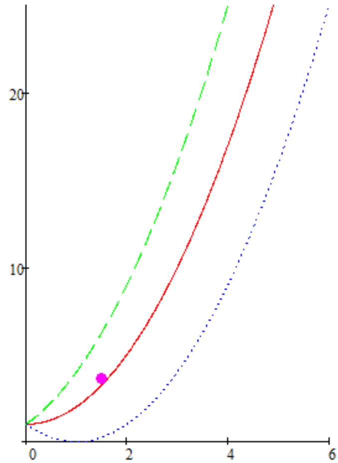
a = 2.5 b = 5 Type(trA, detA) = "устойчивый фокус"



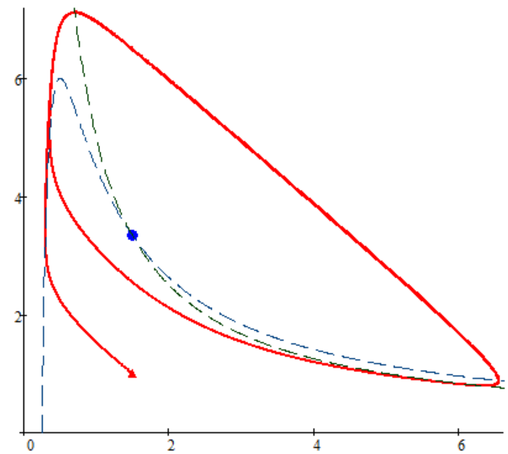


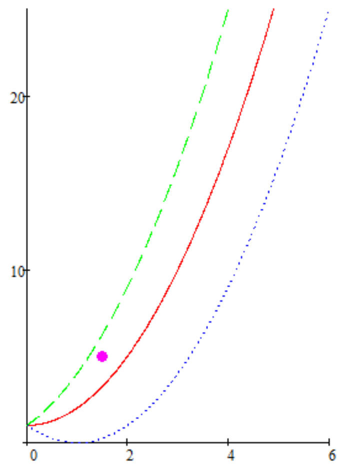
a = 1.5 b = 3.6 Type(trA, detA) = "неустойчивый фокус"



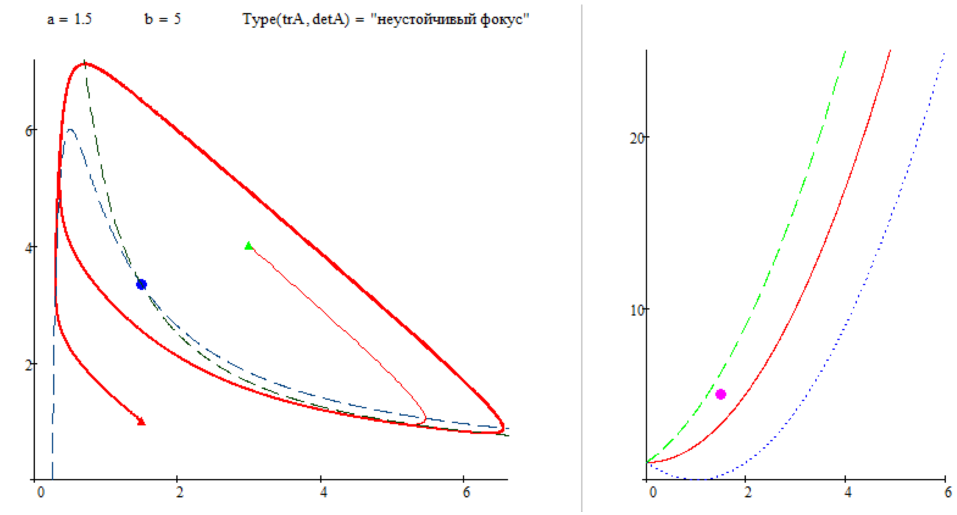


a = 1.5 b = 5 Type(trA, detA) = "неустойчивый фокус"

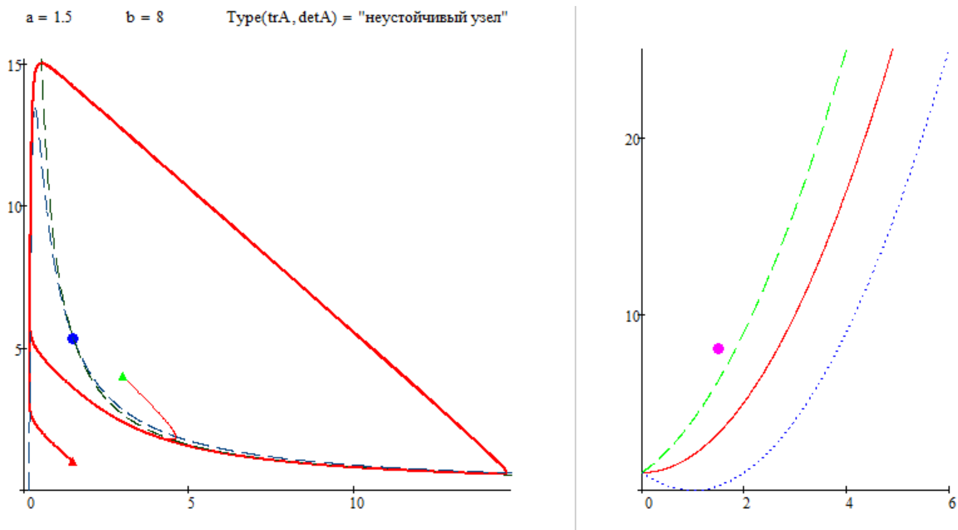




Траектория, начинающаяся в точке, помеченной треугольником, наматывается извне на предельный цикл.



Траектории, начинающиеся в точках, помеченных треугольником, наматываются извне и изнутри на предельный цикл.



С ростом параметра b увеличивается амплитуда колебаний.

Домашнее задание

1. С помощью какого преобразования система (1) приводится к виду (2)? Установите связь между новыми параметрами a и b системы (2) с параметрами системы (1).
2. Получите систему Лотки-Вольтерры, применив закон действующих масс к схеме реакций:

$$A + X \xrightarrow{k_1} 2X, \quad X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y, \quad Y \xrightarrow{k_3} B.$$