Proyecto final Sistemas Dinámicos no Lineales: Brusselator y la reacción imposible

Valeria Carolina Dehesa Corona

Enero 2021

1. Introducción

El Brusselator fue propuesto por Ilya Prigogine, R. Lefever y G. Nicholis en 1971. Es un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales, que modela teóricamente las dinámicas de una reacción autocatalítica. En el presente trabajo revisaremos la reacción autocatalítica más comunmente relacionada con el Brusselator: la reacción Belousov-Zhabotinsky (B-Z).

Una reacción autocatalítica es aquella que produce uno o varios productos, y alguno de ellos induce a que vuelva a ocurrir la misma reacción otra vez. Este proceso es finito, ya que alguno de los reactivos iniciales se reduce hasta que ya no vuelve a inducirse la reacción.

La reacción B-Z fue primeramente descubierta por Boris Belousov en 1951, mientras intentaba recrear una versión inorgánica del ciclo de Krebs. Belousov combinó sales de Cerio y Bromo en ácido cítrico y consiguió una reacción que cada pocos segundos cambiaba de color; pero no supo identificar la razón de que la reacción continuase ocurriendo una y otra vez. Un detalle curioso es que al intentar publicar los resultados recibió cartas de renombradas revistas científicas, quienes dudaban de la veracidad del experimento, de aquí el apodo: 'La reacción imposible'.

En la época en la que ocurrió el descubrimiento, la química consideraba que las reacciones únicamente pasaban de reactivos a productos, no se conocían ejemplos inórganicos que causaran ciclos que se repitieran hasta que un reactivo se agotara. Ahora, a este tipo de reacciones se les reconoce como 'oscilantes'.

En 1961, el químico Zhabotinsky cambió algunos de los reactivos utilizados por Belousov. Por ejemplo, cambió el ácido cítrico por ácido malónico, para mejorar su contraste y visualizar mejor el comportamiento de la reacción.

Aquí tenemos la mecánica de la reacción B-Z:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \tag{1}$$

$$B + X \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Y + D \tag{2}$$

$$2X + Y \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 3X \tag{3}$$

$$X \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} E \tag{4}$$

donde k_i son las constantes cinéticas de los pasos individuales de la reacción. X, Y, D, E son concentraciones de productos y A, B concentraciones de reactivos. En el presente trabajo, enfocaremos el sistema Brusselator en las concentraciones de los productos X y Y.

2. Análisis

Comenzaremos analizando las dinámicas del sistema observando su comportamiento en el plano fase. Después, como el Brusselator tiene oscilaciones que tienden a un ciclo límite, probaremos la existencia de dicho ciclo y calcularemos el periodo para una oscilación. Finalmente, mediante métodos numéricos observaremos un ciclo límite dado ciertos parámetros.

Para establecer el sistema, suponemos que no ocurren más reacciones en reversa y que los productos D, E son removidos inmediatamente. Analizamos por cada paso de la reacción:

Por(1):

$$\frac{dA}{dt} = -k_1(A)$$
$$\frac{dX}{dt} = k_1(A)$$

Por(2):

$$\frac{dB}{dt} = -k_3(B)(X)$$
$$\frac{dX}{dt} = -k_3(B)(X)$$
$$\frac{dY}{dt} = k_3(B)(X)$$
$$\frac{dD}{dt} = k_3(B)(X)$$

Por(3):

$$\frac{dX}{dt} = k_2(X)^2(Y)$$
$$\frac{dY}{dt} = -k_2(X)(Y)$$

Por(4):

$$\frac{dX}{dt} = -k_4(X)$$
$$\frac{dE}{dt} = k_4(X)$$

Para simplificar el sistema, hacemos $a = k_2$, $b = k_3(B)$ donde $a, b > 0$ y tomamos $k_1(A) = 1 - X$ por (1).Entonces el sistema Brusselator queda:

$$\frac{dX}{dt} = 1 - (b+1)X + aX^2Y \tag{5}$$

$$\frac{dY}{dt} = bX - aX^2Y \tag{6}$$

Para obtener los puntos fijos, comenzamos igualando las dos ecuaciones anteriores a 0:

$$1 - (b+1)X + aX^2Y = 0$$
$$bX - aX^2Y = 0$$

Si sumamos estas dos ecuaciones nos queda $x = 1$. Después de sustituir en una de las anteriores, tenemos $y = b/a$, por lo que hay un único punto de equilibrio, de la forma:

$$(x^*, y^*) = \left(1, \frac{b}{a}\right)$$

A continuación analizaremos la estabilidad de este punto con ayuda del Jacobiano.

$$Df(x,y) = \begin{pmatrix} -(b+1) + 2aXY & aX^2 \\ b - 2aXY & -aX^2 \end{pmatrix}$$

Evaluamos en el punto de equilibrio:

$$Df(x,y) = \begin{pmatrix} b-1 & a \\ -b & -a \end{pmatrix}$$

Para determinar la solución del polinomio característico buscamos la traza del Jacobiano y su determinante:

$$traza(Df(1, b/a)) = b - 1 - a \tag{7}$$
$$det(Df(1, b/a)) = a \tag{8}$$

Recordemos que si $traza(D_f) > 0$ el punto de equilibrio es inestable y si $traza(D_f) < 0$, es estable. Para encontrar los parámetros críticos tomamos $traza(D_f) = 0$:

$$traza(D_f) = b - 1 - a = 0 \rightarrow b = 1 + a$$

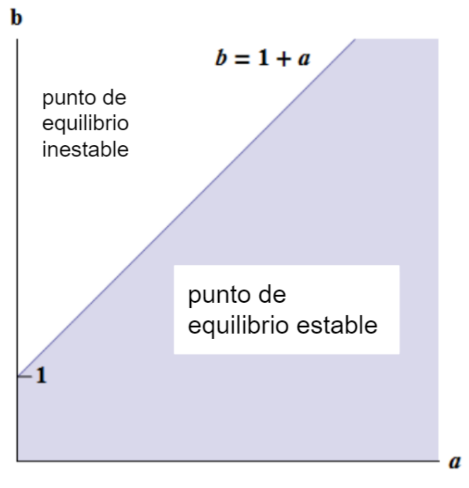

Figura 1: Espacio parametral y estabilidad de los puntos de equilibrio

En el punto $(a, b) = (0, 0)$ del espacio de parámetros, $traza(D_f)$ es negativa, porlo que el punto de equilibrio es estable. Por lo tanto, el equilibrio es estable debajo de la recta $b = 1 + a$ de la región de parámetros. Para dibujar el retrato fase, primero encontramos las isoclinas nulas:

$$1-(b+1)X+aX^2Y=0$$
$$\Rightarrow Y=\frac{(b+1)X-1}{aX^2}$$

$$bX-aX^2Y=0$$
$$\Rightarrow Y=\frac{b}{aX}$$

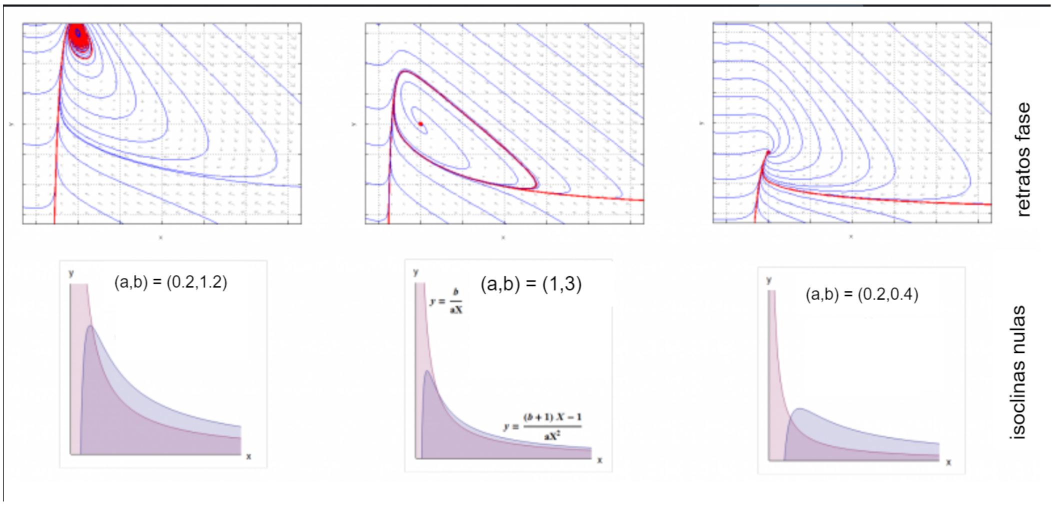

Figura 2: Ejemplos de retratos fase

Para probar la existencia de una órbita cerrada utilizaremos el Teorema Poincaré-Bendixon. Primero, construimos una región 'de captura'. Recordemos que necesitamos que se cumpla la condición $traza(D_f)>0$ $(b>a+1)$, por lo que el punto fijo $(1,b/a)$ es inestable y podemos encontrar una región alrededor del punto fijo donde toda trayectoria se aleja de esta región.

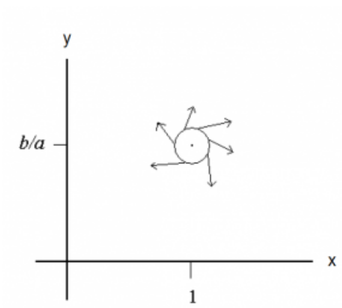

Figura 3: Vecindad alrededor de punto de equilibrio inestable

Utilizamos el eje x como un límite o borde de la región 'de captura' y comenzamos una línea paralela al eje y, comenzando por la intersección de la nulclina con el eje x. Entonces podemos asegurar que todos los vectores en el punto límite apuntan hacia la derecha.

$$\frac{(b+1)X-1}{aX^2} = 0$$
$$\Rightarrow X = \frac{1}{1+b}$$

El borde superior de la región 'de captura' puede ser encontrada en la intersección de $X = \frac{1}{1+b}$ con la nulclina de $\dot{y} = 0$ y es paralela al eje x.

$$Y = \frac{b}{aX}$$
$$\Rightarrow Y = \frac{b(b+1)}{a}$$

Ahora escogemos el límite de la derecha para $x = k > 1$ que se alza hasta que intersecta con la nulclina de $\dot{x} = 0$. Por lo tanto, debemos escoger k suficientemente grande tal que los vectores en la diagonal, que intersecta el borde o límite superior y de la derecha, apunten en la región 'de captura'. Este es el caso cuando el producto del vector normal $\mathbf{n} = (n_1, n_2)$ con campo vectorial de (5) y (6) es negativo.

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} < 0$$

Simplemente escogemos $n_1 = n_2 = 1$ y nos queda

$$1 - (b+1)X + aX^2Y + bX - aX^2Y < 0$$
$$1 < X$$

Entonces mientras k sea suficientemente grande, la condición $X > 1$ se cumple en cualquier punto de la línea punteada.

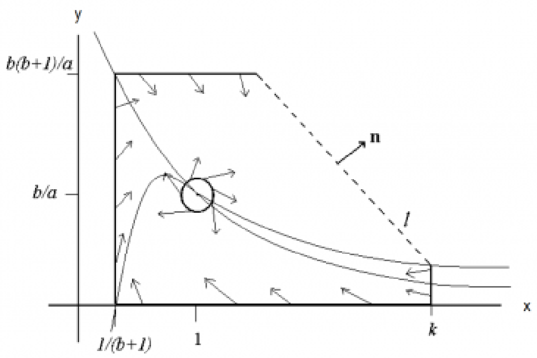

Figura 4: Región de captura

Como todos los vectores del punto límite van hacia la región 'de captura' y no hay un punto de equilibrio en la región debe existir un ciclo límite estable por el Teorema Poincaré-Bendixon.

Finalmente nos interesa saber el periodo de tiempo $T = 2\pi/\omega$ que necesita una trayectoria para una oscilación cerca del parámetro crítico $b_c = a + 1$, donde $traza(D_f) = 0$. Para esto calculamos la parte imaginaria de λ, por lo que para la frecuencia angular ω:

$$i\omega = |Im(\lambda_c)| = \left| Im\left(\frac{\tau \pm \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2}\right)\right| = \frac{\sqrt{-4\Delta}}{2} = i\sqrt{\Delta}$$

Por (8), lo anterior indica que la trayectoria recorre un periodo en:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{a}}$$

3. Solución numérica

Nos interesa encontrar un método numérico para hallar el ciclo límite de un sistema Brusselator dados ciertos parámetros (a, b). En este ejemplo, establecemos $a = 1$, $b = 3$ y resolvemos en python:

```
In [1]: from scipy import linspace
        import numpy as np
        from scipy.integrate import solve_ivp
        import matplotlib.pyplot as plt
```

```
In [2]: a, b = 1,3 #Parámetros del sistema

        def Brusselator(t, z):
            x, y = z
            return [1 + a*x*x*y - (b+1)*x, b*x - a*x*x*y] #Ecuaciones del sistema
```

```
In [3]: t0, tf = 0,10 #Establecemos un periodo de tiempo
        t = np.linspace(t0, tf, 1000)

        for x0 in range(0, 4):
            for y0 in [0, 4]:
                sol = solve_ivp(Brusselator, [t0, tf], [x0, y0], t_eval=t)
                plt.plot(sol.y[0], sol.y[1], ":", color="tab:blue")
        plt.show()
```

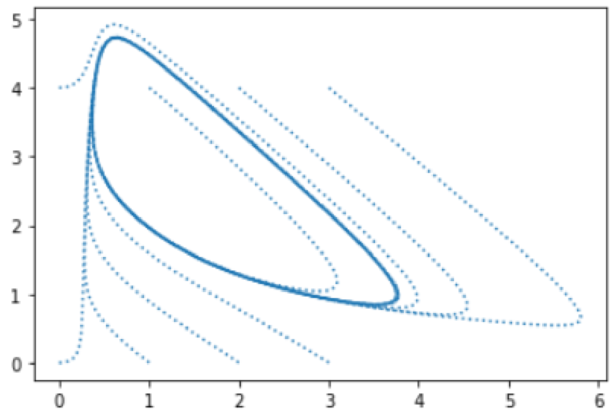

Figura 5: Código hecho en Jupyter Notebook

4. Conclusiones

La reacción Belousov-Zhabotinsky remarca una y otra vez su importancia dentro de la química y la matemática. Su interesante comportamiento aportó, para este proyecto, contexto para el sistema Brusselator y un claro ejemplo para aplicar el Teorema de Poincaré-Bendixon. Pero su importancia relacionada al curso se extiende, por ejemplo, la ecuación B-Z también ha sido estudiada como un sistema de dinámicas caóticas bajo ciertas condiciones que asemeja un atractor de Rössler.

Desarrollando este proyecto quise entender, aunque fuese de una manera muy básica, la explicación de la reacción desde la química. Aún sin poder entenderla, me sentí muy admirada del impacto histórico que tuvo en la ciencia. Como matemáticos tenemos la posibilidad de maravillarnos con la construcción puramente matemática de los modelos que analizamos. Sin embargo, muchos de estos modelos, también tienen maravillas ocultas en su explicación basada en otras ciencias y es nuestro gusto como matemáticos aplicados poder extender nuestro entendimiento de los fenómenos en los que se basan.

Referencias

[1] Lefever, R. y G. Nicholis. Chemical instabilities and sustained oscillations. Journal of Theoretical Biology. Issue 2, February 1971, Pages 267-284.

[2] Hannon, B., Matthias, R. The Brusselator in Modeling Dynamic Biological Systems. Springer, Second Edition, 2014, Pages 85-89

[3] Strogatz, Steven H., Oscillating Chemical Reactions in Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology, chemistry, and engineering. PERSEUS BOOKS, 1994, Page 255,290

[4] Hirsch, Morris W., Smale, Devaney S., Robert L. The Poincare–Bendixson Theorem, in Differential Equations, Dynamical Systems, and an Introduction to Chaos. Elsevier, Third Edition, 2013, Pages 222-223.

[5] Piehler, Andreas. Brusselator. http://www.bio-physics.at/wiki/index.php?title=Brusselator , Last edit: 16:27, 4 July 2014