

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

Kapari Dávid

**PERIODIKUS VISELKEDÉS KÉMIAI REAKCIÓK
DIFFERENCIÁLEGYENLETEIBEN**

BSc Szakdolgozat

Témavezető:

Simon L. Péter

Alkalmazott Analízis és Számításmatematikai Tanszék



Budapest, 2014

Köszönetnyilvánítás

Első sorban témavezetőmnek, Simon L. Péternek szeretnék köszönetet mondani. Ő ajánlotta figyelmembe ezt a témát, és az Ő segítsége, útmutatása nélkül nem jöhetett volna létre ez a dolgozat. Hálás vagyok Neki, hogy mindenben számíthattam a segítségére. Emellett családomnak, hogy mindig számíthattam a támogatásukra, és bizalmukra. Barátaimnak, akik tartották bennem a lelket még a legnehezebb időszakokban is.

És nem utolsó sorban Pataki Henriette-nek, hogy annak idején megszerettette velem a matematikát.

Tartalomjegyzék

1. Matematikai bevezető	6
1.1. Autonóm differenciálegyenletek	6
1.2. Nemlineáris rendszerek vizsgálata	7
1.3. Bifurkációelmélet	8
1.3.1. Példa bifurkációra	9
2. Oregonátor modell	11
2.1. A dimenziómentes egyenletek	12
2.2. Egyensúlyi pontok	14
2.2.1. Az origó stabilitása	15
2.2.2. Pozitív egyensúlyi pont létezése	16
2.3. Bifurkációs paraméterek keresése MATLAB segítségével	16
2.4. Periodikus viselkedés	18
2.5. Az eredmények összegzése	20
3. Módosított Field-Noyes-modell	25
3.1. A dimenziómentes egyenletek	26
3.2. Egyensúlyi pontok	28
3.2.1. Az origó stabilitása	29
3.2.2. Pozitív egyensúlyi pont létezése	29
3.3. Bifurkációs paraméterek keresése MATLAB segítségével	30
3.3.1. Pozitív egyensúlyi pont stabilitásának vizsgálata	30
3.4. Összefoglaló	36

Előszó

Az ötvenes évek elején Belouszov a szerves molekulák élő sejtbeli oxidációjának egyszerű, jól ismert reakciókból álló kémiai modelljét próbálta kifejleszteni. A biokémiai folyamatok középpontjában a Krebs-ciklus áll, amelyben a szerves savak lassú elégetésével szén-dioxid és víz képződik. Aerob élőlények esetén az oxidálószer az oldott oxigén, és a folyamatokat olyan enzimek, illetve elektronszállító fehérjék katalizálják, amelyekben igen gyakran vasionok segítik az elektron vándorlását. Az anyagcsere folyamat "kémcső"-változatát Belouszov a következőképpen alkotta meg: szerves szubsztrátumnak a citromsavat, oxidálószernek a savas bromátot, katalizátornak pedig a cériumiont választotta. Egy ilyen egyszerű rendszer esetén minden kémikus azt várná, hogy a reakció monoton módon halad előre az egyensúlyi állapot eléréséig, s közben a színtelen oldatból (redukált állapot) fokozatosan halvány sárga színű oldat lesz (oxidált állapot). Elképzelhetjük, mennyire meglepődhetett Belouszov, amikor azt látta, hogy a sárga színűvé vált oldat hirtelen újból elszíntelenedett, aztán ismét sárga, majd ismét színtelen lett- több tucatszor oszcillálva az oxidált és redukált állapotok között.

Belouszov többször is próbálkozott felfedezése közzétételével, de kísérletei sorra kudarcot vallottak. A folyóiratok bírálói folyamatosan arra a meggyőződésükre hivatkoztak, hogy "márpedig" periodikus kémiai reakció homogén rendszerekben nem lehetséges, mert ez ellentmond a termodinamika 2. főtételeinek. 1959-ben egy moszkvai orvoskonferenciáról beszámoló kiadványban Belouszovnak ugyan sikerült megjelentetnie egy rövid (kb. kétoldalas) összefoglalót a reakció meglepő viselkedéséről és a periodicitás lehetséges kémiai mechanizmusáról, de nagyon valószínű, hogy ezt a publikációt csak kevés szakember olvashatta (különösen a Szovjetunió kívül).

1961-ben Anatolij Zsabotyinszkij, aki a Moszkvai Állami Egyetemen biokémiából készített doktori dolgozatát, S.E. Schnoll professzor biztatására kísérletekbe kezdett az érdekes citromsavas reakcióra vonatkozó (az intézetben egyébként közkézen forgó) recept alapján. 1962-ben a kísérletek sikeréről levélben számolt be Belouszovnak, aki az ifjú kutatónak válaszul elküldte az eredeti, 1951-es kézirat egyik példányát. Zsabotyinszkij azon túl, hogy kísérleteivel meggyőzően igazolta Belouszov felfedezésének helyességét, további igen fontos megállapításokat tett a reakció mechanizmusára vonatkozóan is. Neki szerencsére nagyobb sikere volt az eredmények szovjetunióbeli közlésekor. Lényegében Zsabotyinszkij tette ismerté a reakciót a nyugati tudományos világ számára is, amikor 1968-ban egy prágai nemzetközi biokémiai szimpóziumon beszámolhatott eredményeiről.

Napjainkban Belouszov-Zsabotyinszkij(BZ)-reakciónak nevezünk minden olyan reak-

ciót, amelyben valamilyen szerves szubtrátumot oxidálnak savas bromáttal átmenetifém-ionok jelenlétében.

Szakedolgozatomban kettő BZ-reakciót leíró nemlineáris, paraméteres autonóm rendszert fogunk megvizsgálni. Célunk, hogy periodikus viselkedést mutassunk ki a megoldásokban. A dolgozatban elvégzett számítások saját munkák, megoldásukhoz a Matlab nevű numerikus matematikai programcsomagot használtam fel. Az első fejezetben az egyenletek vizsgálatához szükséges matematikai háttérrel fogom bemutatni. Az ott említett tételeket nem fogjuk bizonyítani, mert ezt a dolgozat terjedelme nem engedi, de a megadott forrásjegyzékben minden bizonyítás megtalálható.

1. fejezet

Matematikai bevezető

1.1. Autonóm differenciálegyenletek

Legyen $M \subset \mathbb{R}^n$ tartomány, $f : M \rightarrow \mathbb{R}^n$ adott függvény lokálisan Lipschitz-tulajdonságú. Az

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= f(x(t)) \\ x(t_0) &= q_0\end{aligned}\tag{1.1}$$

differenciálegyenletet autonóm differenciálegyenleteknek hívjuk. Ennek bármely $t_0 \in \mathbb{R}$ és $q_0 \in \mathbb{R}^n$ esetén létezik $x(t_0) = q_0$ kezdeti feltételt kielégítő $t \rightarrow x(t) = \varphi(t, t_0, q_0)$ teljes megoldása valamilyen $I(t_0, q_0)$ intervallumon.

Ez a megoldás invariáns az eltolásra, tehát ha $x(t)$ megoldás, akkor $\forall \delta \in \mathbb{R}$ esetén $y(t) = x(t + \delta)$ is megoldás. Gondoljuk meg

$$\dot{y}(t) = \dot{x}(t + \delta) = f(x(t + \delta)) = f(y(t)).$$

Ezen tulajdonság miatt elég csak a $t_0 = 0$ időpontban az eltérő $q \in M$ pontokból induló megoldásokat ismerni, ugyanis a többi megoldás ezek eltolásával előállítható. Ezek után a későbbiekben legyen $\varphi(t, q) = \varphi(t, 0, q)$ és $I(q) = I(0, q)$.

1.1.1. Definíció. Tetszőleges $p \in M$ pont pályájának (trajektóriájának) a $\{\varphi(t, p) : t \in I(p)\}$ görbét nevezzük.

1.1.2. Tétel. Picard-Lindelöf-féle egzisztencia- és unicitástétel Ha az f függvény a t_0 pontban teljesíti a lokális Lipschitz-féle feltételt, akkor az (1.1) kezdetiérték-problémának létezik megoldása, és az lokálisan egyértelmű.

Periodikusnak nevezünk egy pályát, ha $\varphi(T, q) = q$ valamely $T \in \mathbb{R}$ esetén. Emellett fontos, hogy az egzisztencia- és unicitástétel miatt az autonóm rendszer pályái nem metszik egymást, és lefedik az egész M halmazt.

1.1.3. Definíció. Ha $\varphi(t, p) = p$ minden $t \in \mathbb{R}$, akkor p -t egyensúlyi pontnak nevezzük.

1.1.4. Definíció. Ha $\varphi(t, p) = p$ valamely $0 < t \in \mathbb{R}$ -re, és nem egyensúlyi pont, akkor p -t periodikus pontnak nevezzük.

Ezek szerint $p \in M$ akkor egyensúlyi pontja a rendszernek, ha a $t \in \mathbb{R}$, $t \rightarrow x(t) = p$ konstans függvény az (1.1) differenciálegyenlet megoldása. Könnyen láthatóan ez azt jelenti, hogy $f(p) = 0$.

A dolgozat szempontjából definiáljuk most a legfontosabb tulajdonságot az egyensúlyi pontokról

1.1.5. Definíció. Az (1.1) rendszer $p \in M$ egyensúlyi pontja stabilis, ha minden $\epsilon > 0$ -hoz létezik olyan $\delta > 0$ szám, hogy $q \in M$, $|q - p| < \delta$, $t \geq 0$ esetén $|\varphi(t, q) - p| < \epsilon$.

Az egyensúlyi pont aszimptotikusan stabilis, ha stabilis és q fenti választása mellett $t \rightarrow +\infty$ esetén $|\varphi(t, q) - p| \rightarrow 0$.

1.2. Nemlineáris rendszerek vizsgálata

Legyen $M \subset \mathbb{R}^n$ tartomány, $f : M \rightarrow \mathbb{R}^n$ differenciálható függvény. Legyen $p \in M$

$$\dot{x}(t) = f(x(t))$$

autonóm differenciálegyenlet egyensúlyi pontja, tehát $f(p) = 0$. A p pont körüli lokális vizsgálathoz célszerű a pontot az origóba tolni, vagyis bevezetni a $t \in I(p)$ $t \rightarrow y(t) := x(t) - p$ új függvényt, amelyre

$$\dot{y}(t) = f(y(t) + p) \quad (1.2)$$

differenciálegyenlet áll fenn. Az f függvény differenciálhatósága miatt

$$f(p + q) = f'(p)q + \epsilon(q) \parallel q \parallel, \quad (1.3)$$

minden $q \in M$ pontra p alkalmas környezetében, ahol ϵ olyan függvény, melyre

$$\lim_{q \rightarrow 0} \epsilon(q) = 0.$$

Bevezetve az $A = f'(p)$ jelölést (1.2) és (1.3) egyenletekből alkalmas a függvénnyel az y függvényre az alábbi differenciálegyenletet kapjuk:

$$\dot{y}(t) = Ay(t) + a(y(t)). \quad (1.4)$$

A (1.4) differenciálegyenlet azonosan nulla megoldásának stabilitása (aszimptotikus stabilitása) egyenértékű a p pont stabilitásával (aszimptotikus stabilitásával). A linearizálás esetünkben azt jelenti, hogy a p pont stabilitását a lineáris rész, vagyis az A mátrix sajátértékeinek segítségével döntjük el.

1.2.1. Tétel. *Ha az $A = f'(p)$ mátrix minden sajátértékének a valós része negatív, akkor p aszimptotikusan stabilis egyensúlyi pontja az (1.1) differenciálegyenletnek.*

Tehát számunkra elegendő csak az A mátrix sajátértékei valós részének az előjelét ismerni, a pontos értékre nincs szükségünk. A következő tétel segítséget nyújt abban, hogy nem kell kiszámolni a karakterisztikus polinom gyökeit, elegendő az együtthatóit ismernünk, ugyanis abból meghatározhatóak lesznek a gyökök valós részének előjelei.

1.2.2. Tétel. Routh-Hurwitz-kritérium *Legyen $N \in \mathbb{N}$, $a_0, \dots, a_{N-1} \in \mathbb{R}$, és tekintsük a $p(x) := x^N + a_{N-1}x^{N-1} + \dots + a_1x + a_0$ valós együtthatós polinomot. A p polinom minden gyökének valós része negatív akkor és csak akkor, ha az*

$$\begin{bmatrix} a_{N-1} & 1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ a_{N-3} & a_{N-2} & a_{N-1} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & a_0 & a_1 & a_2 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & a_0 \end{bmatrix}$$

$N \times N$ -es mátrix Δ_i aldeterminánsai minden i -re pozitívak, azaz a mátrix pozitív-definit.

1.3. Bifurkációelmélet

Az általunk vizsgált differenciálegyenletek paramétereket tartalmaznak, ezért felvetődik a kérdés, hogyan függ a fáziskép a paraméterektől. Egy paraméter értékét megváltoztatva megváltozik a differenciálegyenlet megoldása is, ám minőségi változás csak bizonyos paramétereknél történik. Azon paraméterértékeket, melyeknél minőségi változás történik, tehát a fáziskép topologikusan nem ekvivalens a közeli paraméterekhez tartozó rendszerek

fázisképével, bifurkációs paraméterértéknek nevezzük, a bekövetkező minőségi változást pedig bifurkációnak hívjuk. Ezt fogalmazzuk meg általánosan a következő definícióban.

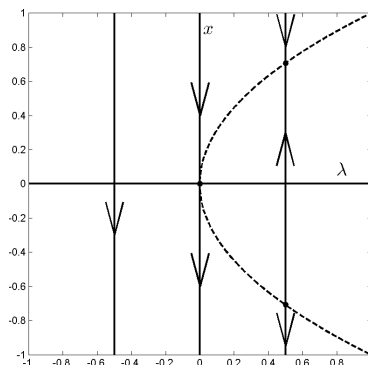
Legyen $f : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}^n$ folytonosan differenciálható függvény, a $\lambda \in \mathbb{R}^k$ vektor a paraméter. Tekintsük az $\dot{x}(t) = f(x(t), \lambda)$ egyenletet.

1.3.1. Definíció. A $\lambda_0 \in \mathbb{R}^k$ paraméterérték reguláris, ha létezik olyan $\delta > 0$, hogy $|\lambda - \lambda_0| < \delta$ esetén az $f(\cdot, \lambda)$ rendszer topologikusan ekvivalens a $f(\cdot, \lambda_0)$ rendszerrel. A $\lambda_0 \in \mathbb{R}^k$ bifurkációs paraméter, ha nem reguláris.

1.3.1. Példa bifurkációra

Fold bifurkáció

Tekintsük a $\dot{x} = \lambda - x$ egyenletet, ahol $\lambda \in \mathbb{R}$ paraméter. Az egyensúlyi pont létezése most függ λ értékétől. Ugyanis ha $\lambda < 0$, akkor nem létezik egyensúlyi pont, ha $\lambda = 0$, akkor pontosan egy, az $x = 0$ van, és ha $\lambda > 0$, akkor kettő, az $x = \pm\sqrt{\lambda}$ létezik. Az 1.1.



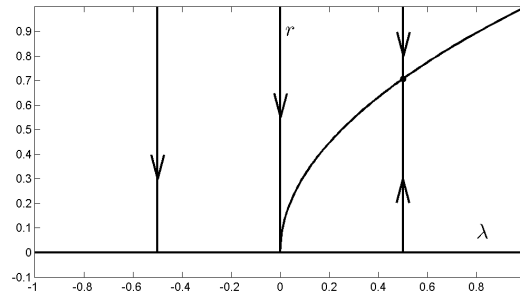
1.1. ábra. Bifurkáció a $\dot{x} = \lambda - x$ egyenletben $\lambda = 0$ paraméter esetén

ábrán láthatjuk, hogy $\lambda = 0$ bifurkációs érték, hiszen a jobb és baloldalán különböző a fáziskép. A $\lambda \neq 0$ értékek viszont regulárisak, hiszen negatív és pozitív λ értékek körül (λ értékét kellően kicsinek választva), nem változik a fáziskép. A különböző $\lambda \neq 0$ értékekhez tartozó fázisképek topologikus ekvivalenciája formálisan is igazolható a pályákat egymásba vivő homeomorfizmusok megadásával.

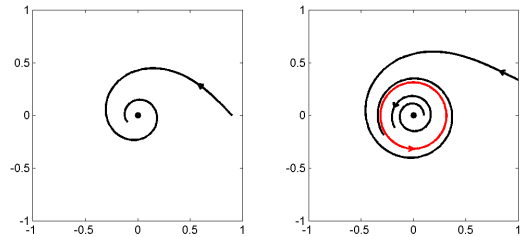
Andronov-Hopf-bifurkáció

Tekintsük a polárkoordinátákkal megadott $\dot{r} = \lambda r + \sigma r^3$, $\dot{\phi} = 1$ kétdimenziós rendszert, melyben $\lambda \in \mathbb{R}$ és $\sigma \in \mathbb{R}$ a paraméterek. Rögzítsük először a $\sigma = -1$ értéket (bármely $\sigma < 0$ ugyanilyen jelenséget tapasztalnánk), és vizsgáljuk a fáziskép alakulását, amint λ

értéke változik. Az origó bármely λ esetén egyensúlyi pont, stabilitása az r függvényére vonatkozó differenciálegyenlet segítségével egyszerűen eldönthető. Ha ugyanis $\lambda < 0$, akkor $\dot{r} = \lambda r - r^3 < 0$, tehát r szigorúan fogyó függvény, így minden megoldás az origóhoz tart. Ha viszont $\lambda > 0$, és $r < \sqrt{\lambda}$, akkor $\dot{r} = r(\lambda - r^2) > 0$, tehát r szigorúan növekvő függvény, így az origó instabil. Ezenkívül $r = \sqrt{\lambda}$ esetén $\dot{r} = 0$, vagyis a $\sqrt{\lambda}$ sugarú kör a rendszer periodikus pályája, amely orbitálisan aszimptotikusan stabilis, mivel $r < \sqrt{\lambda}$ esetén $\dot{r} > 0$, és $r > \sqrt{\lambda}$ esetén $\dot{r} < 0$. A most leírt jelenséget az 1.2. ábra szemlélteti. A



1.2. ábra. Bifurkáció a $\dot{r} = \lambda r - r^3$ egyenletben $\lambda = 0$ paraméter esetén



1.3. ábra. Szuperkritikus Andronov-Hopf-bifurkáció az origó elveszíti stabilitását, és egy stabil periodikus pálya jön létre. A baloldali képen $\lambda < 0$, míg a jobboldalin $\lambda > 0$.

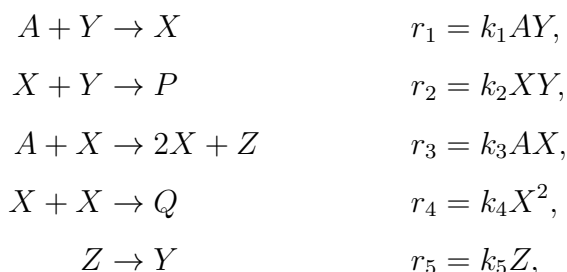
kétdimenziós fázistérben a bifurkációt az 1.3. ábrán láthatjuk. Ha $\lambda < 0$, akkor az origó globálisan aszimptotikusan stabilis, ha pedig $\lambda > 0$, akkor az origó instabilis, és a vonzást a stabil határciklus veszi át, melynek mérete a λ értékével növekszik. Ezt a bifurkációt szuperkritikus Andronov-Hopf-bifurkációnak nevezik.

2. fejezet

Oregonátor modell

A BZ-reakció izgalmas története 1969-ben a világ másik felén, az Oregon állambeli Eugene-ban folytatódott, az Állami Egyetem Kémiai Tanszékén. Robert Mazo professzor élménybeszámolót tartott előző évi európai útjáról, s bemutatta az útja során megismert, akkor még név nélküli különös reakciót is. Az ezt követő néhány évben Richard Noyes professzor (Oregon) és PhD diákja, Richard Field egy magyar vendégkutatóval, Kőrös Endrével (ELTE) együttműködve kidolgozta a BZ-reakció mások által később FKN-mechanizmusnak elnevezett modelljét. Ám ez a mechanizmus az elméletben túlságosan bonyolult volt ahhoz, hogy a BZ-reakcióban kialakuló oszcillációk kvantitatív kinetikai analízisét egyszerűen lehessen elvégezni. Az oszcilláció eredetének és dinamikájának megértésében nagyot lendített egy úgynevezett vázmodell kialakítása, amelyben csak a kinetikában leglényegesebb szerepet betöltő reagenseket és részfolyamatokat vették figyelembe. Később mások ennek a vázmodellnek az Oregonátor nevet adták (Oregon állam tiszteletére).

Tekintsük a következő reakciót



ahol az egyes betűk jelentése: $A = \text{BrO}_3^-$, $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = 2\text{Ce}^{4+}$, P, Q semleges termékeket jelöl. A jobboldali egyenletekben jelölje a megfelelő betű az azonos

anyagfajta moláris koncentrációját és k_1, \dots, k_5 az egyes lépések sebességi együtthatóját. Az egyes reakciólépések sebességét (r_1, \dots, r_5) a reakciókinetikai tömeghatás-törvény feltételezésével tudjuk felírni.

Az $X = HBrO_2$, $Y = Br^-$, $Z = Ce^{4+}$ koncentrációjának a változását az időben az alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dT} &= r_1 - r_2 + r_3 - 2r_4, \\ \frac{dY}{dT} &= -r_1 - r_2 + r_5, \\ \frac{dZ}{dT} &= r_3 - r_5.\end{aligned}\tag{2.1}$$

A (2.1) egyenletrendszerben az egyenletek jobb oldalán minden tagban a reakciólépés során a megfelelő anyagfajtaához tartozó mólszám-változást szoroztuk meg a reakciólépés sebességével. Például az X anyagból az 1. reakciólépésben egy keletkezik (tehát megváltozása a reakciólépés lezajlása során $+1$ mol), a 2. reakciólépésben egy X fogy (-1), a 3. reakciólépésben egy fogy és kettő X keletkezik, tehát a megváltozása $+1$, és végül a 4. reakciólépésben kettő fogy (-2). A (2.1) egyenletrendszerbe az r_1, \dots, r_5 reakciósebességekre vonatkozó kifejezéseket beírva

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dT} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2, \\ \frac{dY}{dT} &= -k_1AY - k_2XY + k_5Z, \\ \frac{dZ}{dT} &= k_3AX - k_5Z.\end{aligned}\tag{2.2}$$

Itt T az időt jelenti, tehát ezek az egyenletek a reagensek mennyiségének az időbeli változását írják le.

2.1. A dimenziómentes egyenletek

Az egyszerűbb matematikai kezelhetőség érdekében vezessük be az X , Y , Z és T változók alkalmas konstans szorosait olyan módon, hogy az egyenletek minél egyszerűbb alakba legyenek írhatóak. Ezeket a reakciókinetikai differenciálegyenleteket dimenziómentes formába fogjuk átalakítani, ahol

$$t = \sqrt{k_1 k_3 A^2 T}, \quad x(t) = \frac{k_2 X(T)}{k_1 A}, \quad y(t) = \frac{k_2 Y(T)}{k_3 A}, \quad z(t) = \frac{k_2 k_5 Z(T)}{k_1 k_3 A^2}$$

a dimenziómentes változók és

$$s = \sqrt{\frac{k_3}{k_1}}, \quad q = \frac{2k_1k_4}{k_2k_3}, \quad w = \frac{k_5}{\sqrt{k_1k_3A^2}}$$

a dimenziómentes paraméterek.

Az

$$x(t) = \frac{k_2}{k_1A}X(T)$$

egyenletet deriváljuk t szerint

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= \frac{k_2}{k_1A} \dot{X}(T) \frac{dT}{dt} = \frac{k_2}{k_1A} \dot{X}(T) \frac{1}{\sqrt{k_1k_3A^2}} = \\ &= \frac{k_2}{k_1A} (k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2) \frac{1}{\sqrt{k_1k_3A^2}} = \\ &= \frac{k_2Y}{\sqrt{k_1k_3A^2}} - \frac{k_2^2XY}{k_1A\sqrt{k_1k_3A^2}} + \frac{k_2k_3X}{k_1\sqrt{k_1k_3A^2}} - \frac{2k_2k_4X^2}{k_1A\sqrt{k_1k_3A^2}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

A tagokat bővítve $\frac{\sqrt{k_3}\sqrt{k_3}}{k_3}$ -mal, kiemelve belőlük $\sqrt{\frac{k_3}{k_1}}$ -at és egyszerűsítve a törtet a

$$\sqrt{\frac{k_3}{k_1}} \left(\frac{k_2Y}{k_3A} - \frac{k_2X}{k_1A} \frac{k_2Y}{k_3A} + \frac{k_2X}{k_1A} - \frac{2k_1k_4}{k_2k_3} \frac{k_2X}{k_1A} \right)$$

kifejezést kapjuk, melybe behelyettesítve a dimenziótlan változókat és paramétereket

$$\dot{x} = s(y - xy + x - qx^2)$$

egyenletet kapjuk.

y -ra hasonlóan kapjuk meg az egyenletet, ha

$$y(t) = \frac{k_2Y(T)}{k_3A}$$

egyenletet deriváljuk t szerint

$$\begin{aligned} \dot{y}(t) &= \frac{k_2}{k_3A} \dot{Y}(T) \frac{dT}{dt} = \frac{k_2}{k_3A} \dot{Y}(T) \frac{1}{\sqrt{k_1k_3A^2}} = \\ &= \frac{k_2}{k_3A} (-k_1AY - k_2XY + k_5Z) \frac{1}{\sqrt{k_1k_3A^2}} = \\ &= -\frac{k_2k_1Y}{k_3\sqrt{k_1k_3A^2}} - \frac{k_2^2XY}{k_3A\sqrt{k_1k_3A^2}} + \frac{k_2k_5Z}{k_3\sqrt{k_1k_3A^2}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

A tagokat bővítve $\frac{\sqrt{k_1}\sqrt{k_1}}{k_1}$ -gyel, kiemelve belőlük $\sqrt{\frac{k_1}{k_3}}$ -at, és egyszerűsítve a törtet a

$$\sqrt{\frac{k_1}{k_3}} \left(-\frac{k_2Y(T)}{k_3A} - \frac{k_2X(T)}{k_1A} \frac{k_2Y(T)}{k_3A} + \frac{k_2k_5Z(T)}{k_1k_3A^2} \right)$$

kifejezést kapjuk, melybe behelyettesítve a dimenziótlan változókat és paramétereket

$$\dot{y} = \frac{1}{s}(-y - xy + z)$$

egyenletet kapjuk.

z -re az egyenletet a

$$z(t) = \frac{k_2 k_5 Z(T)}{k_1 k_3 A^2}$$

t szerinti deriválásával kapjuk

$$\begin{aligned} \dot{z}(t) &= \frac{k_2 k_5}{k_1 k_3 A^2} \dot{Z}(T) \frac{dT}{dt} = \frac{k_2 k_5}{k_1 k_3 A^2} \dot{Z}(T) \frac{1}{\sqrt{k_1 k_3 A^2}} = \\ &= \frac{k_5}{\sqrt{k_1 k_3 A^2}} \left(x(t) = \frac{k_2 X(T)}{k_1 A} - \frac{k_2 k_5 Z(T)}{k_1 k_3 A^2} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Behelyettesítve a dimenziótlan változókat és paramétereket a kifejezésbe a

$$\dot{z} = w(x - z)$$

egyenletet kapjuk.

Tehát a dimenziótlan egyenletek:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= s(y - xy + x - qx^2), \\ \dot{y} &= \frac{1}{s}(-y - xy + z), \\ \dot{z} &= w(x - z), \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.2. Egyensúlyi pontok

A rendszer vizsgálatához számunkra nem az egyenleteket megoldó függvények előállítása szükséges, hanem hogy a megoldások hogyan viselkednek. Ennek vizsgálatához van szükségünk az egyensúlyi pontokra (1.1.2. Definíció). A meghatározásukra

$$\begin{aligned} s(y - xy + x - qx^2) &= 0, \\ \frac{1}{s}(-y - xy + z) &= 0, \\ w(x - z) &= 0. \end{aligned} \quad (2.7)$$

egyenletrendszer kell megoldanunk. Ebből rögtön látszódik, hogy

$$z = x,$$

amit a második egyenletbe helyettesítve, és átrendezve kapjuk, hogy

$$y = \frac{x}{x+1}.$$

Ezt szintén behelyettesítve az első egyenletbe, és leosztva s -sel azt kapjuk, hogy

$$\frac{x}{x+1} - \frac{x}{x+1}x + x - qx^2 = 0.$$

Kiemelve x -et kapjuk, hogy az origó, vagyis $p = (0, 0, 0)$ pont egyensúlyi pontja a rendszernek. Ezután megszorozva $x + 1$ -gyel az egyenletet, és felbontva a zárójeleket, összevonva a tagokat, és leosztva -1 -gyel a kifejezést a

$$qx^2 - qx - 2 = 0$$

egyenletet kapjuk. Tehát az egyensúlyi pontjaink ennek az egyenletnek a két gyökéből fognak származni.

2.2.1. Az origó stabilitása

Amint fent megmutattuk, a rendszernek a $p = (0, 0, 0)$ vektor egyensúlyi pontja. Nekünk azt kell megállapítani, hogy az egyensúlyi pontok hogyan viselkednek, vagyis hogy stabilak vagy sem. Ezt az $f'(p)$ mátrix sajátértéke valós részének előjele határozza meg. A (2.6) rendszer Jacobi-mátrixa

$$\begin{bmatrix} s(-y+1-2qx) & s(1-x) & 0 \\ -\frac{y}{s} & -\frac{x+1}{s} & \frac{1}{s} \\ w & 0 & -w \end{bmatrix}$$

amibe behelyettesítve a $p = (0, 0, 0)$ vektort a

$$\begin{bmatrix} s & s & 0 \\ 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{s} \\ w & 0 & -w \end{bmatrix}$$

mátrixot kapjuk. Ennek a karakterisztikus polinomja

$$k(\lambda) = \lambda^3 + (-s + \frac{1}{s} - w)\lambda^2 + (ws - \frac{w}{s} - 1)\lambda + 2w.$$

Ha $k(\lambda)$ -nak van negatív együtthatója, akkor nem lehet minden gyöke negatív valós részű, tehát az origó nem lesz stabil egyensúlyi pontja a (2.6) rendszernek.

Legyen $d = \frac{1}{s} - s$. Ekkor a négyzetes tag együtthatója $d - w$, míg az elsőfokú tag együtthatója $-dw - 1$. Így ha $d - w > 0$, akkor $d > w > 0$, viszont ekkor $-dw - 1$ negatív, amiből következik, hogy az origóra nem teljesül az 1.2.1. Tétel.

2.2.2. Pozitív egyensúlyi pont létezése

Az egyensúlyi pontok meghatározásakor az x koordináta meghatározására egy másodfokú polinomot kaptunk. A

$$p(x) = qx^2 - qx - 2$$

polinom az $x = 0$ helyen negatív, ám $\lim_{x \rightarrow \infty} p(x) = +\infty$, mivel pozitív a főegyüttható. Ebből és a Bolzano-tételből következik, hogy pontosan egy pozitív gyöke lesz.

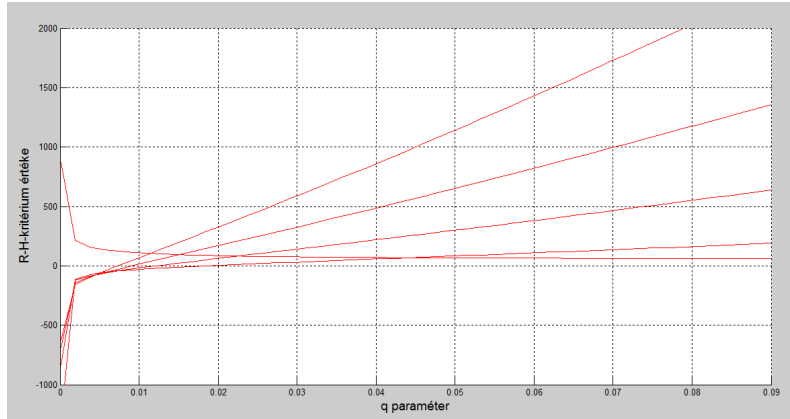
2.2.1. Tétel. *A (2.6) rendszernek létezik pontosan egy pozitív koordinátájú egyensúlyi pontja.*

Ez az egyensúlyi pontok meghatározásából következik, mivel ha x pozitív, akkor y és z is pozitív lesz. Ám ha x negatív, akkor y és z is negatív lesz. Tehát a továbbiakban elég lesz csak a pozitív ponttal foglalkoznunk.

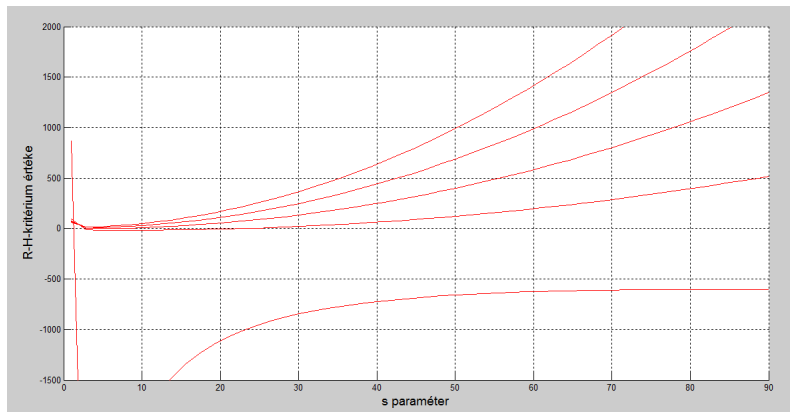
2.3. Bifurkációs paraméterek keresése MATLAB segítségével

A paraméteres differenciálegyenletek vizsgálatánál, mint ahogy láttuk az 1.3.1. alfejezetben, a bifurkációs paraméterek meghatározása a legfontosabb, mivel ezek határozzák meg a megoldásaink viselkedését. Számunkra most olyan paraméterek megtalálása a fontos, ahol az egyenleteink periodikusan viselkednek. Ha találunk ilyen paramétert, akkor azt fogjuk megmutatni, hogy a rendszerben Andronov-Hopf-bifurkáció következik be. Az ilyen paraméterek meghatározására készítettem egy MATLAB programot, ami két részből áll. Az első egy függvény, ami bekér kettő paramétert() a (2.6) rendszer esetében a p és s paramétert fogja), és ezek segítségével meghatározza az egyensúlyi pontokat. Az egyensúlyi pontokat behelyettesíti a 2.3.1. alfejezetből ismert Jacobi-mátrixba, és meghatározza annak a karakterisztikus polinomját. Erre a polinomra ezután teszteli a Routh-Hurwitz-kritériumot (1.2.2. Tétel), illetve annak csak a második főminorra vonatkozó feltételét. Azért elég csak ezt, mert ha találunk olyan paraméterpárt, ami bármelyik feltételét is megsérti a kritériumnak, akkor ott biztos, hogy megváltozik az egyensúlyi pont stabilitása, tehát ott bifurkáció jön létre. Annak érdekében, hogy ne egyesével kelljen a paraméterekre lefuttatni a programot, van a második program, ami egy script. Ez két egymásba ágyazott for ciklus, és előre megadott q és s paraméterekre ábrázolja a függvényünk eredményeit a

2.1. és 2.2. ábrán látható módon. A w paramétert rögzítsük 1-nek, a q értékét 0.0001-től 0.09-ig, az s értékét pedig 1 és 90 között mozgassuk.



2.1. ábra. A Routh-Hurwitz-kritérium eredményei q függvényében. A kép 1 és 90 között 7 darab rögzített s paraméter mellett ábrázolja a Routh-Hurwitz-kritérium eredményét

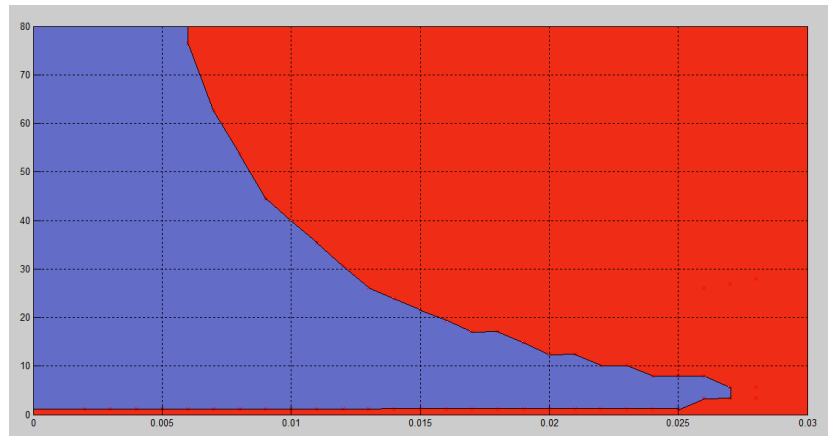


2.2. ábra. A Routh-Hurwitz-kritérium eredményei s függvényében. A kép 0.0001 és 0.09 között 7 darab rögzített q paraméter mellett ábrázolja a Routh-Hurwitz-kritérium eredményét

Mind a kettő képen jól látható, hogy vannak olyan paraméterek, amikre az egyensúlyi pontunk nem lesz stabil, mivel a kritérium nem teljesül a negatív érték miatt, ami számunkra a periodikusság vizsgálatában döntő fontosságú.

2.4. Periodikus viselkedés

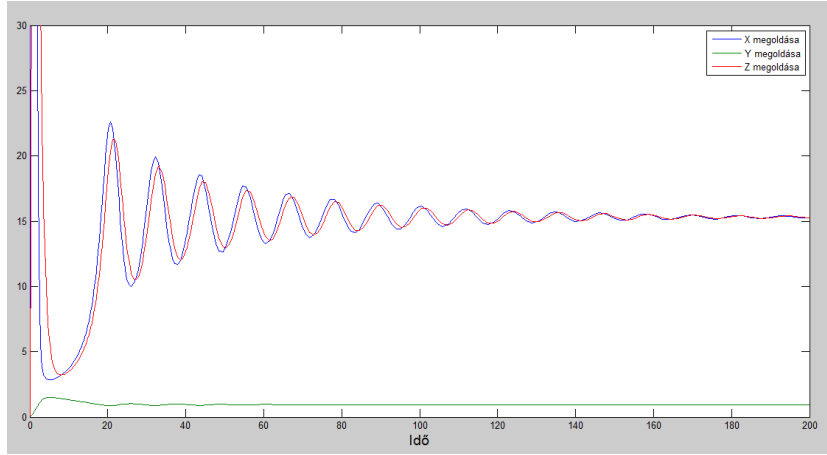
A 2.3. ábra a q és s paraméterek által meghatározott sík egy felbontása aszerint, hogy azon paraméterpár mellett hogyan viselkedik az egyensúlyi pontunk.



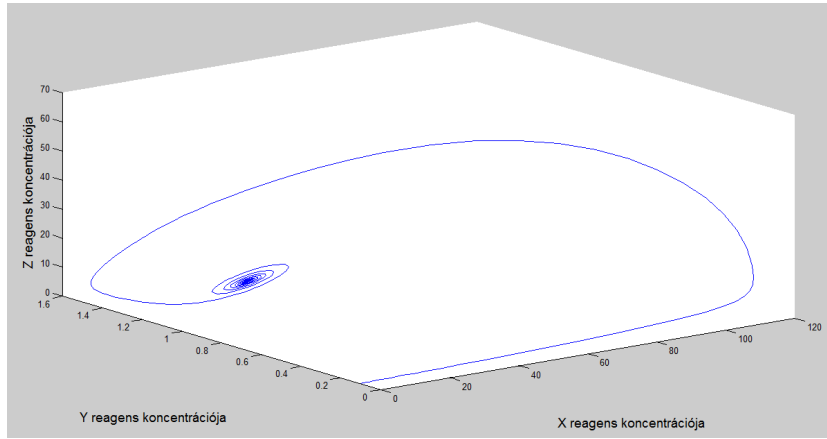
2.3. ábra. A q (vízszintes tengely) és s (függőleges tengely) sík felbontása. A piros színű tartomány azon paraméterek halmaza, melyre a rendszer stabilan, míg a kék azon paraméterek halmaza, melyre a rendszer periodikusan viselkedik

Ezt a felbontást egy MATLAB program segítségével készítettem, ami elkezdte vizsgálni a Routh-Hurwitz-kritériumot a paraméterekre. Ahol előjel váltást tapasztalt, ott finomította a felosztást a paramétereknél, míg 10^{-6} -os hibával meg nem közelítette a nullát a kritériummal felállított érték. Ezt a paramétert ezután elraktároztam egy vektorba. Ezt a felosztást a q paraméterre végeztem el, így megkaptam, hogy egy adott q esetén milyen s értékkel lesz 0 a kritérium. Ezt ábrázolva megkaptuk a felosztását a síknak. Az ábrán a függőleges tengely az s , míg a vízszintes tengely a q értékét mutatja. A kézzel színezett rész az, ahonnan a paramétereket választva az egyensúlyi pont instabil lesz, tehát periodikus viselkedés tapasztalható. A határvonalak azok az értékek, melyekre Andronov-Hopf-bifurkáció történik. Látható, hogy vannak olyan q értékek, melyek mellett az s paramétert mozgatva egyszer történik bifurkáció, vannak olyanok, ahol kétszeri történik, és vannak olyanok, ahol egyetlen s értékre sem történik bifurkáció, nem alakul ki periodikus viselkedés. Lássuk, hogyan néz ki ez a megoldásokat tekintve.

Válasszunk először a piros tartományból egy paraméterpárt. Legyen $q = 0.008$ $s = 60$. Jól látható a 2.4. ábrán, ahogy haladunk előre az időben a megoldásaink egy stacionárius állapotba kerülnek. A 2.5. ábra a megoldásokat a 3 dimenziós fázistérben ábrázolja, ahol szintén látható, hogy az egyensúlyi pontunk stabilan viselkedik.



2.4. ábra. $q = 0.008$, $s = 60$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás viselkedése az idő függvényében



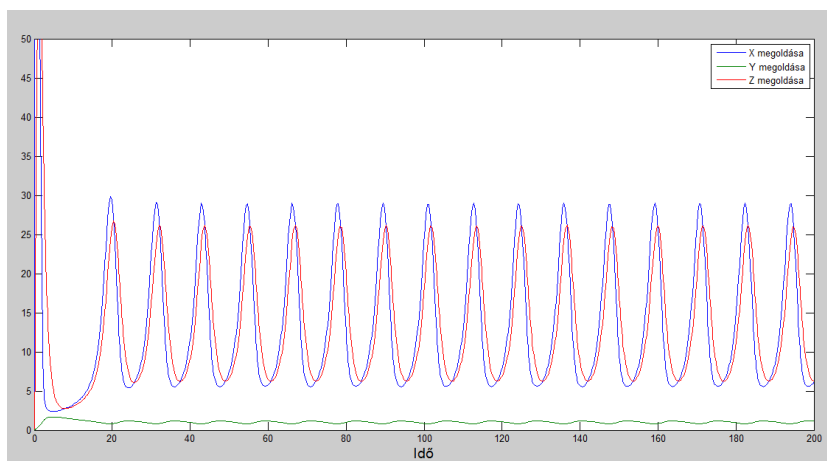
2.5. ábra. $q = 0.008$, $s = 60$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás viselkedése

Legyen $q = 0.008$ és $s = 47$. Ez a pont $(0.008, 47)$ a kék tartományba esik, tehát itt periodikus viselkedés tapasztalható.

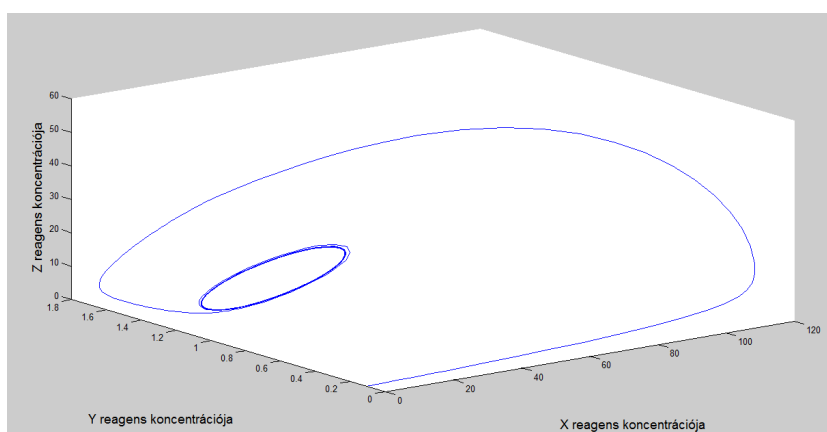
A 2.6. ábrán az idő függvényében ábrázoltuk a megoldásainkat a rendszerre nézve, és látható, hogy azok periodikusan viselkednek.

A 2.7. ábrán jól látható, hogy mivel nincs stabil egyensúlyi pontunk, ezért egy periodikus pálya tudott kialakulni a pont körül, vagyis szuperkritikus Andonov-Hopf-bifurkáció történt.

Most legyen $q = 0.003$ és $s = 77$. Ezek a paraméterek szintén a kék tartományból valók. Az előbbi paraméterekhez hasonlóan, a 2.8. ábrán is megfigyelhető a periodikus viselkedés, ám itt nagyobb periódussal. A felvett értékek is megnöttek. Jól látható, hogy



2.6. ábra. $q = 0.008$, $s = 47$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás viselkedése az idő függvényében



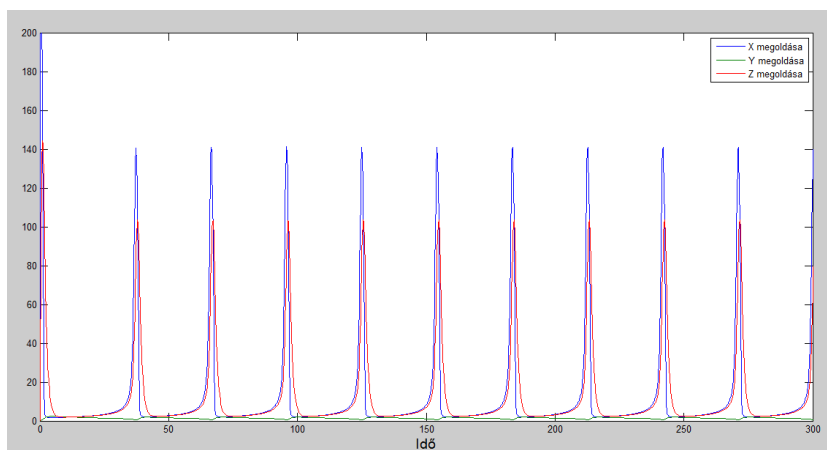
2.7. ábra. $q = 0.008$, $s = 47$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás viselkedése

a 2.9. ábrán a fáziskép ennek megfelelően módosult, eltérően az előbbi ábrától, mivel nagyobb értékeket vesznek a fel a megoldásaink, a pálya alakja is megváltozik.

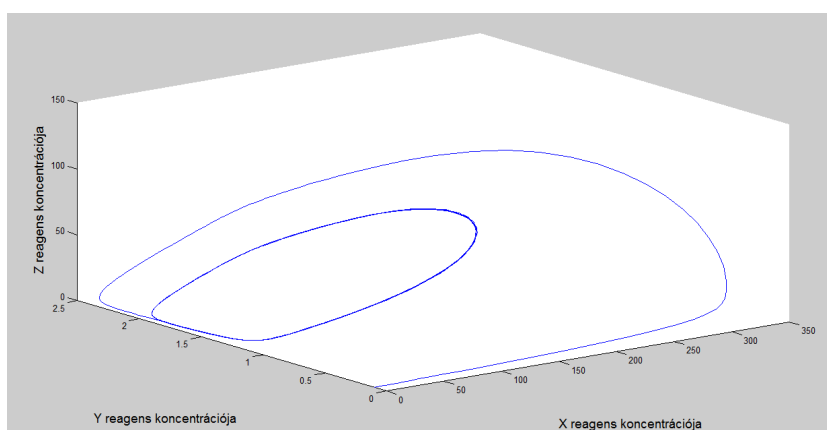
Nézzük meg, hogyan viselkednek a megoldások, ha közeledünk, illetve átlépünk egy bifurkációs paraméterhatáron (2.10., 2.11., 2.12., 2.13., 2.14. ábra).

2.5. Az eredmények összegzése

Az Oregonátor modellben megadott kémiai reakciókból először levezettük a differenciálegyenleteinket, majd a könnyebb matematikai kezelhetőség érdekében dimenziómentesítettük azokat. Az egyensúlyi pontok meghatározásakor az origóról beláttuk, hogy egyen-

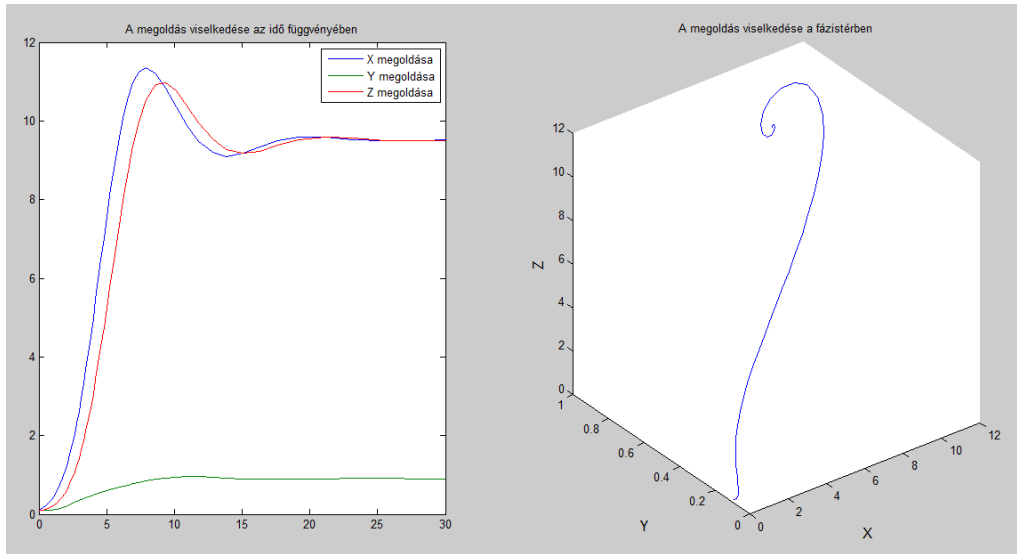


2.8. ábra. $q = 0.003$, $s = 77$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás viselkedése az idő függvényében

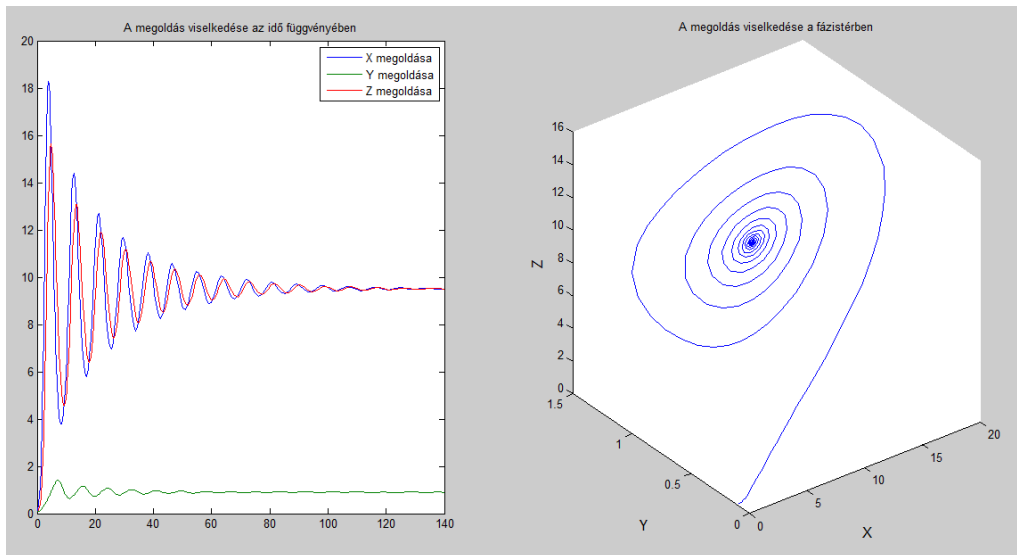


2.9. ábra. $q = 0.003$, $s = 77$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás viselkedése

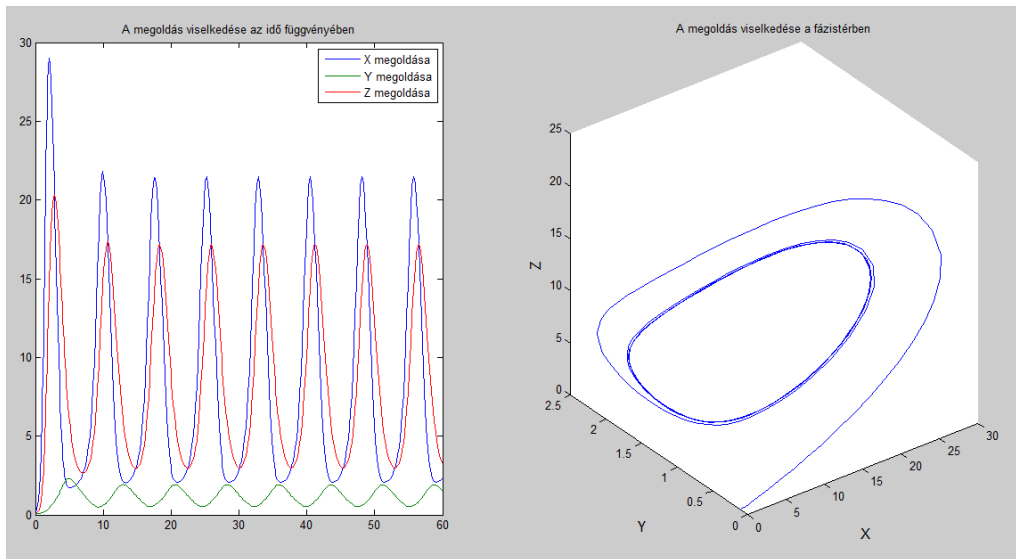
súlyi pont, ráadásul mindig instabil, és a (2.6) rendszernek csak egyetlen pozitív ilyen pontja van. Ezen a ponton stabilitásvizsgálatot végeztünk a paraméterek függvényében. Ezt a Routh-Hurwitz-kritérium és az általam készített MATLAB program segítségével tettük meg, és egyben meg is határoztuk a bifurkációs tartományokat. Végezetül ezek fényében megnéztük, hogyan viselkednek a megoldásaink az idő függvényében és a fázis-térben, amely helyeken jól nyomon követhető volt a periodikusság.



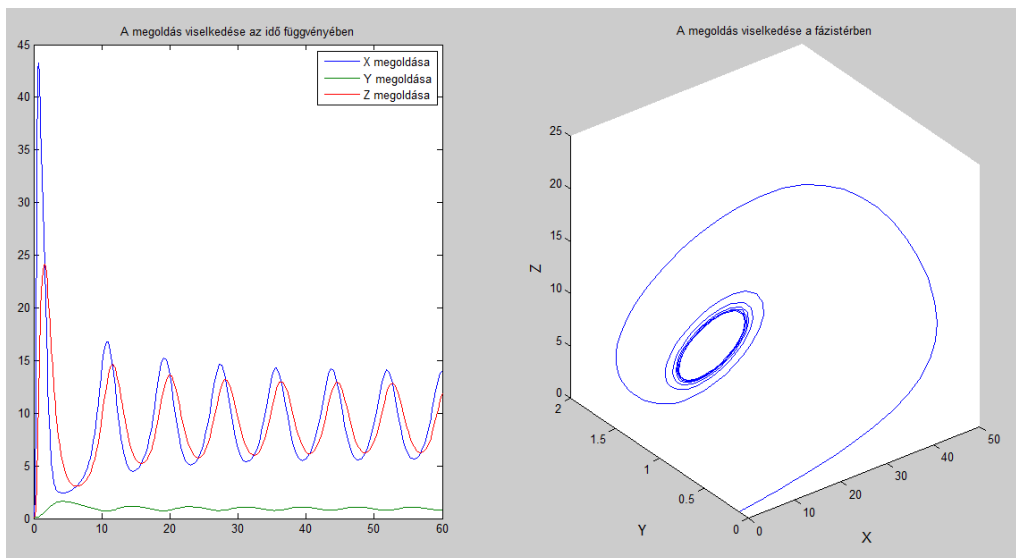
2.10. ábra. $q = 0.02$, $s = 1$ és $w = 1$ paraméterekre, a 2.3. ábrán az alsó piros tartományban vannak, a megoldás stabilan viselkedik



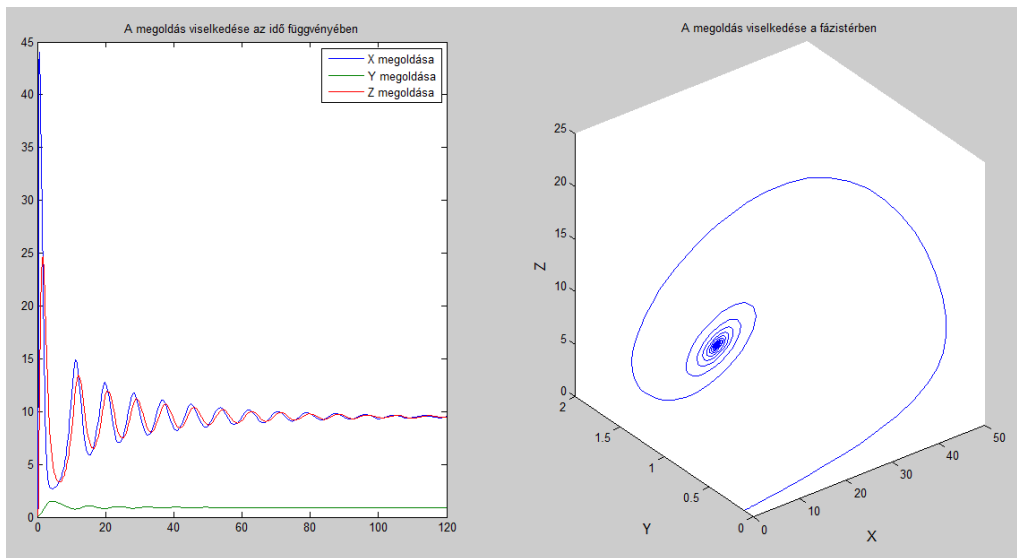
2.11. ábra. $q = 0.02$, $s = 2$ és $w = 1$ paraméterek már közelednek a bifurkációs határhoz, de az egyensúlyi pontunk stabilitása miatt még nem tud kialakulni a periodikus viselkedés



2.12. ábra. $q = 0.02$, $s = 4$ és $w = 1$ paraméterek már az Andronov-Hopf-bifurkáció kialakulását mutatják, a 2.3. ábra szerint már a kék tartományban vagyunk, kialakult a periodikus viselkedés



2.13. ábra. $q = 0.02$, $s = 15$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás. Ahogy haladunk a következő bifurkációs határ felé, látható, hogy a pálya kezd 'összeszűkülni'

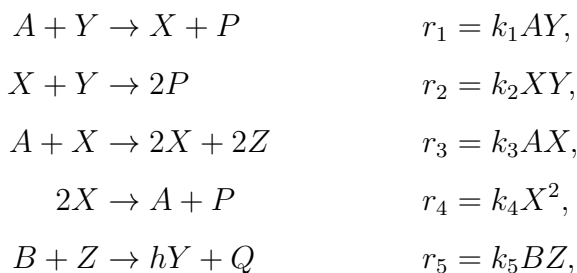


2.14. ábra. $q = 0.02$, $s = 18$ és $w = 1$ paraméterekre a megoldás. Ezek a paraméterek a 2.3. ábra szerint ismét a piros tartományban vannak, látható, hogy bifurkáció történt, és az egyensúlyi pontunk ismét stabilan viselkedik

3. fejezet

Módosított Field-Noyes-modell

A most következő reakciót J. J. Tyson cikke alapján írjuk fel. Tekintsük a következő modellt



ahol $A = BrO_3^-$, B oxidálható szerves molekulák, $P = HOBr$, Q oxidációs termék, $X = HBrO_2$, $Y = Br^-$, $Z = Ce^4$ és h egy ún. sztöchiometriai állandó. A jobboldali egyenletekben, úgy mint a 2. fejezet elején bemutatott reakcióknál, jelölje a megfelelő betű az azonos anyagfajta moláris koncentrációját és k_1, \dots, k_5 az egyes lépések sebességi együtthatóját. J. J. Tyson kémiai alapon egy változtatást javasolt a fenti modellben, és bevezetett egy C változót, ahol $C = (Ce^4 + Ce^3)$, illetve bevezette új jelölésnek k_3 -ra a $k_3AX(C - Z)$ -t. Emiatt a változtatás miatt nevezzük módosított Field-Noyes-modellnek. Ezek után az egyes reakciólépések sebességét (r_1, \dots, r_5) a 2. fejezetben ismertetett módszer alapján fel tudjuk írni.

Az $X = HBrO_2$, $Y = Br^-$, $Z = Ce^4$ koncentrációjának a változását az időben az

alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dT} &= r_1 - r_2 + r_3 - 2r_4, \\ \frac{dY}{dT} &= -r_1 - r_2 + r_5, \\ \frac{dZ}{dT} &= 2r_3 - r_5.\end{aligned}\tag{3.1}$$

A (3.1) egyenletrendszerbe az r_1, \dots, r_5 reakciósebességekre vonatkozó kifejezéseket beírva

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dT} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX(C - Z) - 2k_4X^2, \\ \frac{dY}{dT} &= -k_1AY - k_2XY + k_5BZ, \\ \frac{dZ}{dT} &= 2k_3AX(C - Z) - k_5BZ.\end{aligned}\tag{3.2}$$

Itt T az időt jelenti, tehát ezek az egyenletek a reagensek mennyiségének az időbeli változását írják le.

3.1. A dimenziómentes egyenletek

Az egyszerűbb matematikai kezelhetőség érdekében itt is vezessük le az X , Y , Z és T változók alkalmas konstans szorosait olyan módon, hogy az egyenletek minél egyszerűbb alakba legyenek írhatóak. Ezeket a reakciókinetikai differenciálegyenleteket dimenziómentes formába fogjuk átalakítani, ahol

$$t = k_5BT, \quad x(t) = \frac{2k_3A}{k_5B}X(T), \quad y(t) = \frac{k_2}{k_3AC}Y(T), \quad z(t) = \frac{Z(T)}{C}$$

a dimenziómentes változók és

$$\epsilon = \frac{k_5B}{k_3AC}, \quad \epsilon' = \frac{2k_3}{k_2}, \quad \mu = \frac{2k_1Ak_3A}{k_2k_5B}, \quad r = \frac{k_4k_5B}{(k_3A)^2C}, \quad f = 2h$$

a dimenziómentes paraméterek.

Az

$$x(t) = \frac{2k_3A}{k_5B}X(T)$$

egyenletet deriváljuk t szerint

$$\begin{aligned}
\dot{x}(t) &= \frac{2k_3A}{k_5B} \dot{X}(T) \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{2k_3A}{k_5B} \dot{X}(T) \cdot \frac{1}{k_5B} = \\
&= \frac{2k_3A}{(k_5B)^2} (k_1AY - k_2XY + k_3AX(C - Z) - 2k_4X^2) = \\
&= \left(\frac{2k_1Ak_3A}{k_5B} \right) \frac{Y}{k_5B} - \left(\frac{2k_3A}{k_5B} X \right) \frac{k_2}{k_5B} Y + \left(\frac{2k_3A}{k_5B} X \right) \frac{k_3AC}{k_5B} - \\
&- \left(\frac{2k_3A}{k_5B} X \right) \frac{k_3AZ}{k_5B} - \left(\frac{2k_3A}{k_5B} X \right) \left(\frac{2k_4}{k_5B} X \right).
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Innen az egyenlőség jobboldalán álló első tagot beszorozva $\frac{k_2}{k_2}$ -vel, az utolsó tagot $\frac{k_3A}{k_3A}$ -val, illetve az egészet megszorozva $\frac{k_5B}{k_3AC}$ -vel kapjuk

$$\begin{aligned}
\frac{k_5B}{k_3AC} \dot{x}(t) &= \left(\frac{2k_1Ak_3A}{k_2k_5B} \right) \frac{k_2Y}{k_3AC} - \frac{2k_3AX}{k_5B} \cdot \frac{k_2Y}{k_3AC} + \frac{2k_3AX}{k_5B} - \\
&- \left(\frac{2k_3AX}{k_5B} \right) \frac{Z}{C} - \frac{k_4k_5B}{(k_3A)^2C} \left(\frac{2k_3AX}{k_5B} \right)^2
\end{aligned} \tag{3.4}$$

egyenletet, melybe behelyettesítve a dimenziótlan változókat és paramétereket az

$$\epsilon \dot{x}(t) = \mu y - xy + x(1 - z) - rx^2$$

differentiálegyenletet kapjuk.

y -ra hasonlóan kapható meg az egyenlet

$$y(t) = \frac{k_2}{k_3AC} Y(T).$$

Ezt deriváljuk t szerint

$$\begin{aligned}
\dot{y}(t) &= \frac{k_2}{k_3AC} \dot{Y}(T) \cdot \frac{1}{k_5B} = \\
&= \frac{k_2}{k_3ACk_5B} (-k_1AY - k_2XY + hk_5BZ) = \\
&= - \left(\frac{k_2}{k_3AC} Y \right) \frac{k_1A}{k_5B} - \left(\frac{k_2}{k_3AC} Y \right) \frac{k_1}{k_5B} X + \frac{hk_2}{k_3A} \left(\frac{Z}{C} \right).
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Az egyenlőséget beszorozva $\frac{2k_3A}{k_2}$ -vel, és behelyettesítve a dimenziótlan változókat és paramétereket az

$$\epsilon' \dot{y}(t) = -\mu y - xy + fz$$

egyenletet kapjuk.

z -re szintén az előbbiek alapján kapjuk meg az egyenletet

$$z(t) = \frac{Z(T)}{C}$$

t szerinti deriválásával

$$\begin{aligned}\dot{z}(t) &= \frac{1}{Ck_5B} \dot{Z}(T) = \\ &= \frac{1}{Ck_5B} (2k_3AX(C - Z) - k_5BZ) = \\ &= \frac{2k_3A}{k_5B} X - \left(\frac{2k_3A}{k_5B} X \right) \frac{Z}{C} - \frac{Z}{C}\end{aligned}\tag{3.6}$$

amiből a dimenziómentesített változókat és paramétereket behelyettesítve az

$$\dot{z}(t) = x(1 - z)z$$

egyenletet kapjuk.

Tehát a továbbiakban az

$$\begin{aligned}\epsilon \dot{x}(t) &= \mu y - xy + x(1 - z) - rx^2 \\ \epsilon' \dot{y}(t) &= -\mu y - xy + fz \\ \dot{z}(t) &= x(1 - z) - z\end{aligned}\tag{3.7}$$

differentiálegyenlet-rendszert fogjuk vizsgálni.

3.2. Egyensúlyi pontok

Az egyensúlyi pontok (1.1.2. Definíció) meghatározáshoz az $f(p) = 0$ egyenletet kell megoldani, ami esetünkben az

$$\begin{aligned}0 &= \mu y - xy + x(1 - z) - rx^2 \\ 0 &= -\mu y - xy + fz \\ 0 &= x(1 - z) - z\end{aligned}\tag{3.8}$$

egyenletrendszer. Itt az utolsó egyenletből z -t x segítségével kifejezve kapjuk, hogy

$$z = \frac{x}{1 + x}.$$

Ezt behelyettesítve z helyére a második egyenletbe, utána y -t kifejezve az

$$y = \frac{fz}{x + \mu} = \frac{fx}{(1 + x)(x + \mu)}$$

összefüggést kapjuk. Ennek segítségével az első egyenletből, behelyettesítve y -t és z -t az

$$\mu f x - f x^2 + x(1+x)(x+\mu) - x^2 + x(x+\mu) - r x^2(1+x)(x+\mu)$$

egyenletet kapjuk. A zárójeleket felbontva, és a megfelelő tagokat összevonva kapjuk, hogy x értékét az

$$r x^4 + r(1+\mu)x^3 + (f-1+r\mu)x^2 - \mu(f+1)x = 0$$

negyedfokú polinom gyökei adják meg.

3.2.1. Az origó stabilitása

Mivel az origó ennél a rendszernél is állandó egyensúlyi pont, érdemes tisztában lenni a stabilitásával a későbbi vizsgálatok érdekében. A Jacobi-mátrix

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{-y+1-z-2rx}{\epsilon} & \frac{\mu-x}{\epsilon} & \frac{-x}{\epsilon} \\ \frac{-y}{\epsilon'} & \frac{-\mu-x}{\epsilon'} & \frac{f}{\epsilon'} \\ 1-z & 0 & -x-1 \end{bmatrix}$$

ebbe kell behelyettesíteni a $p = (x, y, z)$ -t, tehát most a csupa nulla vektort. Ha ezt megtesszük, akkor az

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\epsilon} & \frac{\mu}{\epsilon} & 0 \\ 0 & -\frac{\mu}{\epsilon'} & \frac{f}{\epsilon'} \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

mátrixot kapjuk. Ennek kell meghatároznunk a saját értékeit. A karakterisztikus polinomja az

$$k(\lambda) = \lambda^3 + (-1 + \frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu}{\epsilon'})\lambda^2 - (\frac{1}{\epsilon} - \frac{\mu}{\epsilon'} + \frac{\mu}{\epsilon\epsilon'})\lambda - \frac{\mu}{\epsilon\epsilon'}(1+f),$$

amiről látható, hogy ha $\lambda \rightarrow +\infty$, akkor $k(\lambda) \rightarrow +\infty$. Ellenben $k(0) < 0$, vagyis a Bolzano-tétel miatt $k(\lambda)$ -nek lesz pozitív gyöke. Ebből és az 1.2.1. Tételből adódóan az origó mindig instabil egyensúlyi pontja lesz a rendszernek.

3.2.2. Pozitív egyensúlyi pont létezése

Ebben a részben egy kicsit jobban szemügyre vesszük az $r x^4 + r(1+\mu)x^3 + (f-1+r\mu)x^2 - \mu(f+1)x$ polinomot. Mivel az $x = 0$ megoldást nem vizsgáljuk a továbbiakban, ezért ezentúl tekintsük a

$$p(x) = r x^3 + r(1+\mu)x^2 + (f-1+r\mu)x - \mu(f+1)$$

polinomot.

Először vizsgáljuk meg a polinom viselkedését a plusz és mínusz végtelenben. Mivel r , a főegyüttható pozitív, ezért

$$\lim_{x \rightarrow \infty} p(x) = \infty \quad \lim_{x \rightarrow -\infty} p(x) = -\infty.$$

Azáltal, hogy a polinom gyökei határozzák meg a rendszer egyensúlyi pontjait, érdemes megvizsgálni, hogyan alakul a pozitív és negatív gyökök száma, hiszen számunkra csak a pozitív egyensúlyi pontok viselkedése lényeges. Ezzel kapcsolatban most megfogalmazunk egy tételt.

3.2.1. Tétel. *Pontosan egy olyan pozitív x létezik, amelyre $p(x)=0$.*

Bizonyítás. Először azt látjuk be, hogy létezik ilyen pont.

Mivel μ és f pozitív számok, ezért $p(0) < 0$, mert $-\mu(f+1) < 0$. Ám $\lim_{x \rightarrow \infty} p(x) = \infty$, tehát létezik olyan $b > 0$ szám, hogy $p(b) > 0$. Tekintsük $p(x)$ -et a $[0, b]$ intervallumon, ahol a Bolzano-tétel miatt létezik olyan x_0 érték, hogy $p(x_0) = 0$. Ezzel beláttuk, hogy létezik ilyen x .

Most azt látjuk be, hogy ebből csak egyetlen darab van. Vegyük p második deriváltját

$$p''(x) = 6rx + 2r(1 + \mu),$$

ami pozitív, ha $x \geq 0$. Ebből következően a függvényünk konvex a pozitív egyenesen, tehát csak akkor lehetne kettő zérushelye itt, ha $p(0)$ pozitív lenne. Így tehát csak egyetlen olyan pont létezik, amire $p(x) = 0$. \square

3.2.2. Tétel. *A (3.7) rendszernek létezik pontosan egy pozitív koordinátájú egyensúlyi pontja.*

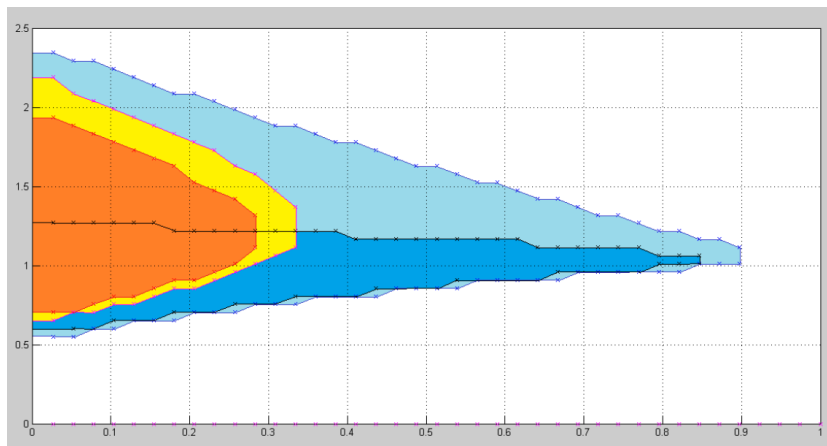
Tehát a rendszerünknek egyetlen olyan egyensúlyi pontja van, ami pozitív koordinátájú lesz, mivel ha x pozitív, akkor y és z is pozitív. Vagyis csak ezt az egyet kell vizsgálnunk.

3.3. Bifurkációs paraméterek keresése MATLAB segítségével

3.3.1. Pozitív egyensúlyi pont stabilitásának vizsgálata

A 2. fejezetben bemutatott Oregonátor modellhez képest a (3.7) rendszerben öt paraméter függvényében kell meghatároznunk a bifurkációs paramétereinket. Az egyenletek vizsgálá-

lata közben megszerzett tapasztalatok alapján az f és az ϵ paraméterek függvényében fogjuk vizsgálni a bifurkáció kialakulását, különféle r , μ és ϵ' paraméterek esetén, és így el tudunk készíteni egy kétdimenziós ábrát.

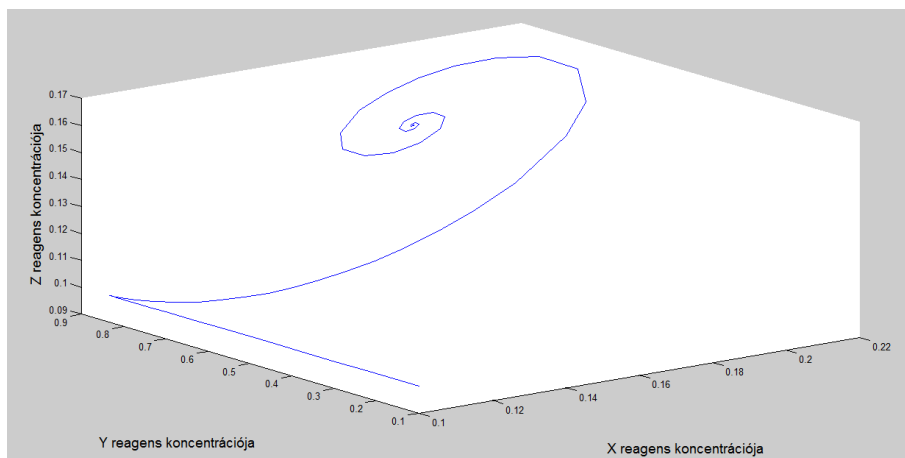


3.1. ábra. Az f (függőleges tengely) és az ϵ (vízszintes tengely) paraméterek által kifeszített sík felbontása a bifurkációs paraméterekkel. A különböző színű tartományok eltérő μ , ϵ' és r paraméterekhez tartoznak. A $\mu = 0.02$, $\epsilon' = 0.01$ és $r = 1$ a narancssárga, $\mu = 0.02$, $\epsilon' = 0.00001$ és $r = 1$ a citromsárga, $\mu = 0.0002$, $\epsilon' = 0.01$ és $r = 1$ a sötétkék és $\mu = 0.0002$, $\epsilon' = 0.00001$ és $r = 1$ a világoskék

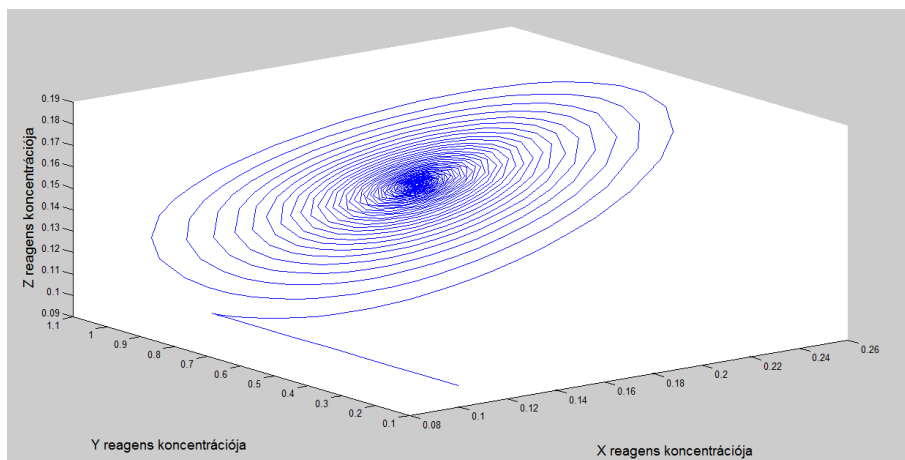
A különböző színű tartományok eltérő μ , ϵ' és r paraméterekhez tartoznak. Mindegyik azon f és ϵ paraméterpárokat adja meg, ahol a rendszerünk periodikusan viselkedik. Tehát a határoló görbe a bifurkációs paraméterek halmaza, ahol Andronov-Hopf-bifurkáció alakul ki. Mivel öt paraméterünk van, ezért a bifurkációs paraméterek valójában egy öt dimenziós halmazt határoznának meg, de az ábrázolhatóság kedvéért a 3.1. ábrán két dimenzióban rajzoltuk fel ezeket a tartományokat. Ennek az a hátránya, hogy így csak kevés (esetünkben négy) paraméterkombinációra tudjuk megfigyelni a bifurkációs tartományok alakját. De azért lehet látni, például ha a μ értéke kicsi, akkor egészen nagy ϵ értékekhez is találunk olyan f -et, hogy ott periodikusan viselkedjenek a megoldásaink. Vagy ha az ϵ' értékét csökkentjük, akkor az f paraméterek skáláját növeljük, melyre periodikus viselkedés tapasztalható. Az r paraméter értékét nem változtattuk meg. Ennek oka, hogy a bifurkációs tartományok meghatározása során azt tapasztaltam, hogy az r csak minimálisan változtatta meg a tartományt, ezért az átláthatóság érdekében azt lerögzítettem egy pontban. Lássuk, hogyan néz ki a megoldásainkat tekintve az Andronov-Hopf-bifurkáció.

Legyen $r = 1$, $\mu = 0.02$ és $\epsilon' = 0.00001$. Ezen értékek mellett a citromsárga tarto-

mánynál vagyunk.

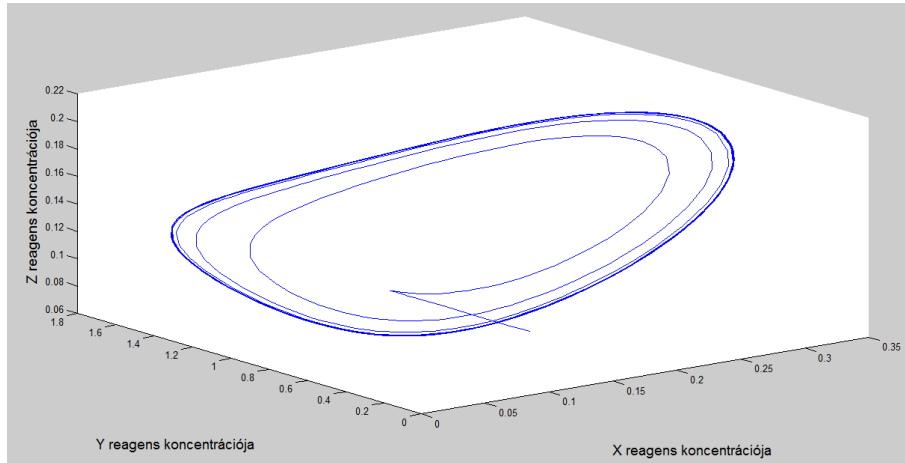


3.2. ábra. A (2.6) rendszer megoldásai az $f = 1$, $\epsilon = 0.5$, $r = 1$, $\mu = 0.02$ és $\epsilon' = 0.00001$ paraméterek mellett. Most a citromsárga tartomány közelében vagyunk, de azon kívül, tehát a pozitív egyensúlyi pontunk stabil.

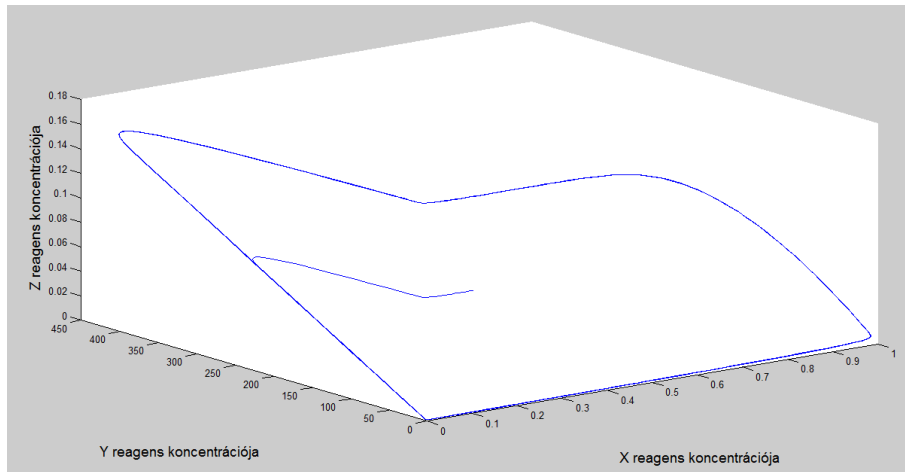


3.3. ábra. A (2.6) rendszer megoldásai az $f = 1$, $\epsilon = 0.3$, $r = 1$, $\mu = 0.02$ és $\epsilon' = 0.00001$ paraméterek mellett. Ahogy az ϵ paraméterrel közelítünk a bifurkációs határhoz, egyre "lassabban" jutnak el a megoldásaink az egyensúlyi állapotba.

Legyen $f = 1$, $\epsilon = 0.001$, $r = 1$, $\mu = 0.0002$ és $\epsilon' = 0.00001$. Ezek a pontok a világoskék tartományban vannak, tehát itt periodikusan viselkedik a megoldásunk. Ha összehasonlítjuk a 3.5. ábrát a 3.4. ábrával, akkor szembetűnő, hogy az utóbbiban egy nagyjából ellipszis alakú pályán mozog a megoldásunk, míg az előbbin egy szabálytalan pályát jár be.

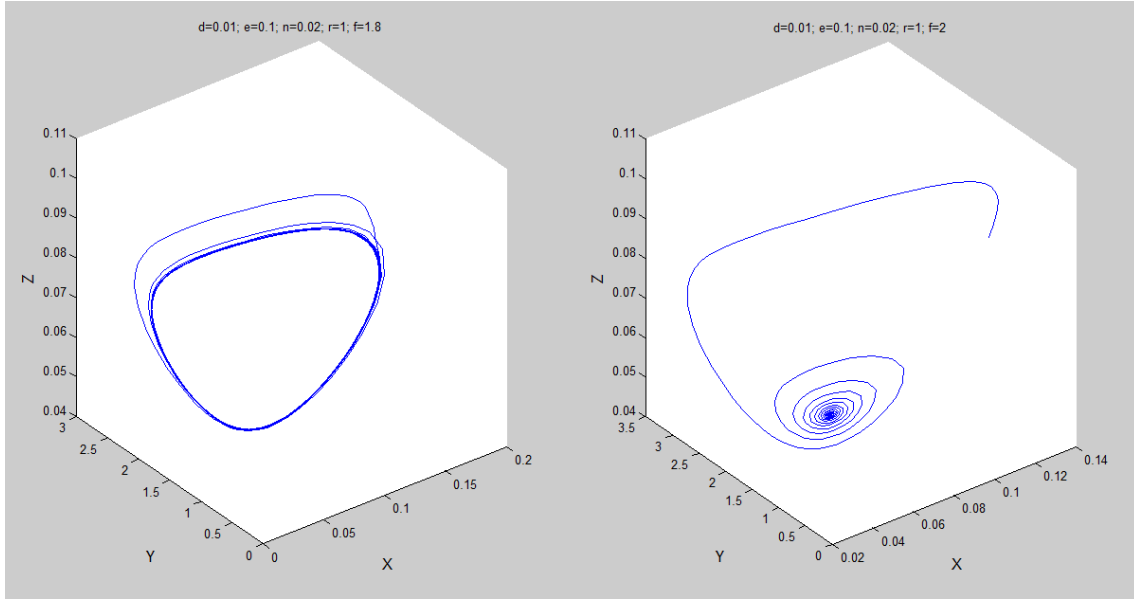


3.4. ábra. A (2.6) rendszer megoldásai az $f = 1$, $\epsilon = 0.25$, $r = 1$, $\mu = 0.02$ és $\epsilon' = 0.00001$ paraméterek mellett. Az ϵ paraméter belépett a citromsárga tartományba, tehát az egyensúlyi pontunk már nem stabil. Jól látható, hogy periodikusan viselkednek a megoldásaink.

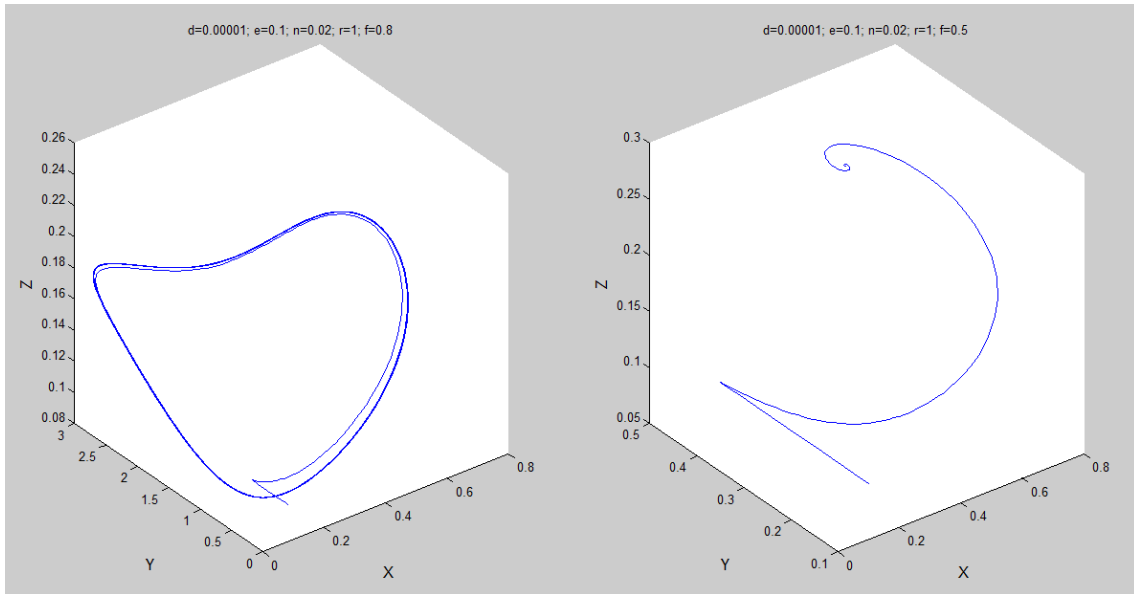


3.5. ábra. A (2.6) rendszer megoldása a fázistérben az $f = 1$, $\epsilon = 0.001$, $r = 1$, $\mu = 0.0002$ és $\epsilon' = 0.00001$ paraméterek mellett. A periodikus pályák nem kör alakban, hanem megtörve, kissé szögletes pályán mozognak

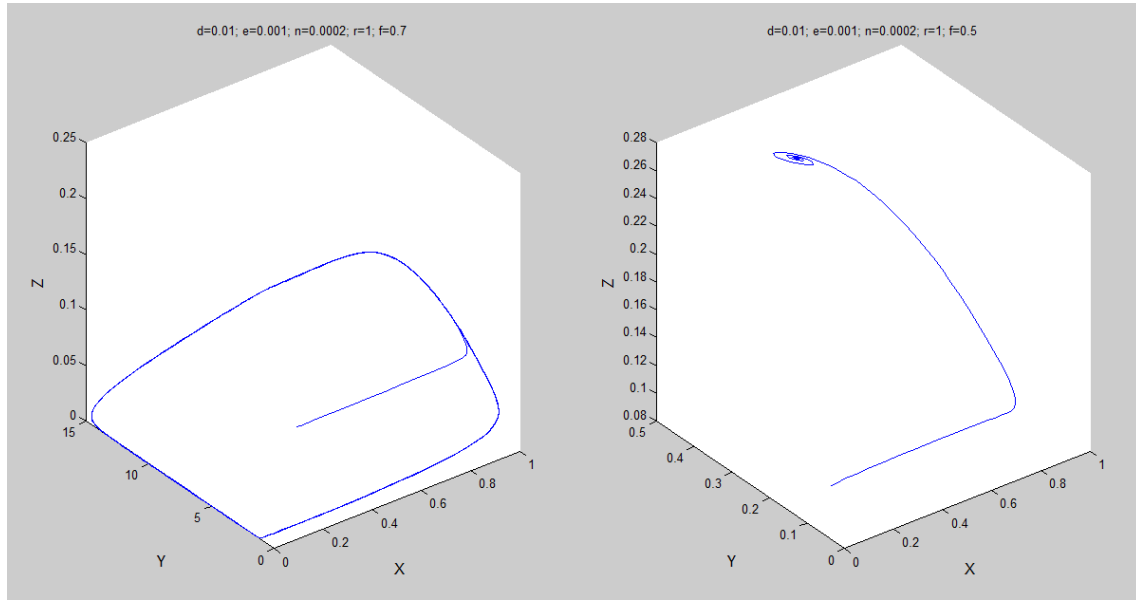
Nézzünk példákat Andronov-Hopf-bifurkációra a (2.6) rendszerben (a d , e , és n paraméterek rendre az ϵ' , ϵ , μ paramétereket jelentik).



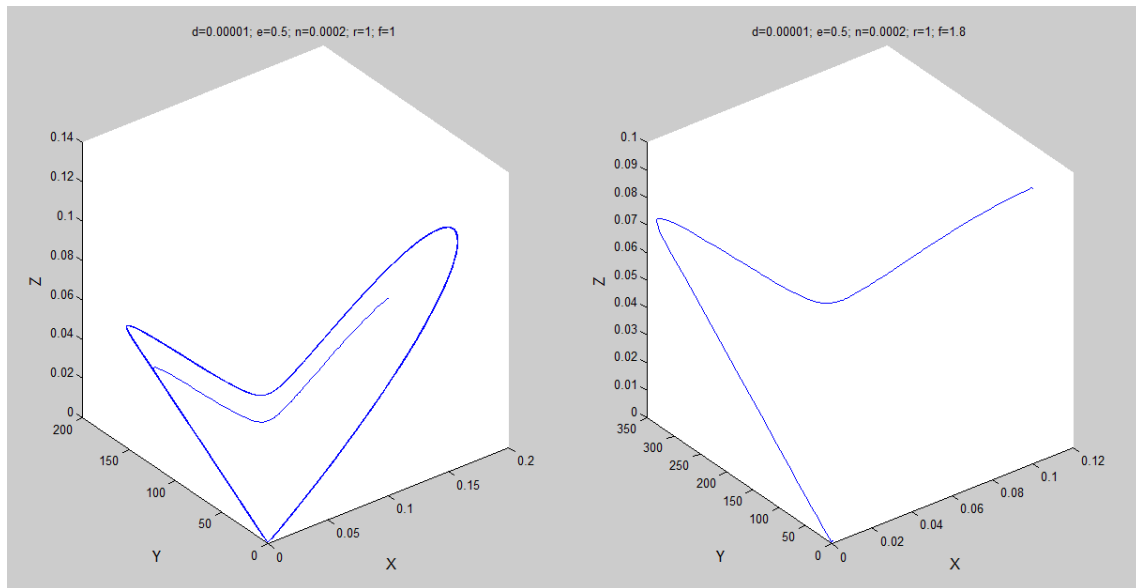
3.6. ábra. A (2.6) rendszer megoldása a fázistérben. A paramétereink a 3.1 ábra narancssárga részéből valók. Az $\epsilon = 0.1$, $r = 1$, $\mu = 0.02$ és $\epsilon' = 0.01$, és látható, hogy ha f -fel áthaladunk a bifurkációs határon, akkor megváltozik az egyensúlyi pontunk stabilitása



3.7. ábra. A (2.6) rendszer megoldása a fázistérben. A paramétereink a 3.1 ábra sárga részéből valók. Az $\epsilon = 0.1$, $r = 1$, $\mu = 0.02$ és $\epsilon' = 0.00001$, és látható, hogy ha f -fel áthaladunk a bifurkációs határon, akkor megváltozik az egyensúlyi pontunk stabilitása



3.8. ábra. A (2.6) rendszer megoldása a fázistérben. A paramétereink a 3.1 ábra sötétkék részéből valók. Az $\epsilon = 0.001$, $r = 1$, $\mu = 0.0002$ és $\epsilon' = 0.01$, és látható, hogy ha f -fel áthaladunk a bifurkációs határon, akkor megváltozik az egyensúlyi pontunk stabilitása



3.9. ábra. A (2.6) rendszer megoldása a fázistérben. A paramétereink a 3.1 ábra világoskék részéből valók. Az $\epsilon = 0.5$, $r = 1$, $\mu = 0.0002$ és $\epsilon' = 0.00001$, és látható, hogy ha f -fel áthaladunk a bifurkációs határon, akkor megváltozik az egyensúlyi pontunk stabilitása

3.4. Összefoglaló

Az Oregonátor modellhez hasonlóan először most is levezettük a kémiai reakciókból a reagensekre vonatkozó differenciálegyenleteket, majd ezeket a könnyebb matematikai kezelhetőség kedvéért dimenziómentesítettük. Ezt követően meghatároztuk a rendszerünk egyensúlyi pontjait. Ezek között volt az origó is, melyről beláttuk, hogy semmilyen paraméterre sem fog stabilan viselkedni. Beláttuk azt is, hogy csak egyetlen pozitív egyensúlyi pontja van a rendszernek. A bifurkációs paraméterek meghatározása viszont nehezebb volt, mivel nem három, hanem öt paraméter függvényében kellett vizsgálni ezt a viselkedést. Ezáltal csak a paraméterek egy kis részére tudtuk kiszámolni a bifurkációs paramétereket az általam készített MATLAB program segítségével. Itt szeretném felhívni az olvasó figyelmét, hogy ez egy numerikus meghatározás volt. Végül példákkal illusztráltuk az Andronov-Hopf-bifurkációt a rendszerben.

A szakdolgozatom címéből egyértelműen nem derül ki, de célja, hogy bemutassak egy természeti jelenség modellezését. A BZ-reakció elég érdekesnek, és alkalmasnak tűnt arra, hogy a modellezésen túl a paraméteres differenciálegyenletek tanulmányozására használt bifurkációelméletbe is betekintést nyerjek.

Irodalomjegyzék

- [1] J.J. TYSON, *On the Appearance of Chaos in a Model of Belousov Reaction*, J. Math. Biol. 5, 1978, 351-362
- [2] TÓTH JÁNOS, SIMON L. PÉTER *Differenciálegyenletek*, Typotex, 2009
- [3] TÉL TAMÁS, *Káosz kémiai reakciókban*, Akadémia kiadó, 1982
- [4] DR. GÁSPÁR VILMOS, *Amit a Belouszov-Zsabovszkij-reakcióról mindenkinek tudnia kell*, (<http://www.kfki.hu/cheminfo/hun/eloado/gaspar/ch3/bz.html>)
- [5] KUZNETSOV, Y.A., *Elements of applied bifurcation theory*, Springer, New York, 1995.