Г.Ю.Ризниченко Пространственновременные структуры





### Как возникают структуры

 Чтобы возникли структуры, гомогенное (однородное в пространстве) состояние должно быть неустойчивым

Уравнение реакциядиффузия

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = F_i \left( x_1, x_2, ..., x_n \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left( \sum_{j=1}^n D_{ij} \frac{\partial x_j}{\partial r} \right),$$

Устойчивость гомогенного стационарного состояния для одного уравнения в одномерном реакторе

(трубке длины /)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C) + D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}.$$

Краевые условия – непроницаемость границ

$$\frac{\partial C}{\partial r}(t,0) = \frac{\partial C}{\partial r}(t,l) = 0.$$

Гомогенное стационарное состояние:

 $f(C_0) = 0$ 

### Устойчивость – зададим малые отклонения

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C) + D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}.$$

Зададим системе некоторое возмущение  $\delta(r)$ , *m.e.* выберем в качестве начальной функции в этой задаче функцию, близкую к  $C_0$ :

$$C(0,r) = C_0 + \delta(r);$$
  $\delta(r) << 1$  Малое отклонение

Пусть  $C_{\delta}(t, r)$  – решение задачи с такой начальной функцией.

При малых  $\delta(r)$  функция  $C_{\delta}(t,r)$  может быть представлена в виде:

 $C_{\delta}(t, r) \approx C_0(r) + \delta(t, r).$ 

Вблизи *C*<sub>0</sub>(*r*) нелинейную функцию *f*(*C*) можно приблизить линейной функцией, использовав первый член разложения по *C* в ряду Тейлора:

$$f(C) = f(C_0) + f'_c(C_0) (C - C_0)$$

$$C - C_0 = \delta(t, r)$$

### Уравнение для отклонения



$$C_{\delta}(t, r) \approx C_0 + \delta(t, r).$$

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} + \frac{\partial \delta(t, r)}{\partial t} = f(C_0) + f'_c(C_0)\delta(t, r) + D\frac{\partial^2 C_0}{\partial r^2} + D\frac{\partial^2 \delta(t, r)}{\partial r^2}$$

Учитывая, что C<sub>0</sub> – гомогенное стационарное состояние, остается уравнение для отклонений

$$\frac{\partial \delta(t,r)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \delta(t,r)}{\partial r^2} + f'_c(C_0)\delta(t,r)$$
 Здесь D=1

с начальным условием  $\delta(0, r) = \delta(r)$  и краевыми условиями:

$$\frac{\partial \delta(t,0)}{\partial r} = \frac{\partial \delta(t,l)}{\partial r} = 0$$

#### Решение линеаризованной задачи

 $\frac{\partial \delta(t,r)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \delta(t,r)}{\partial r^2} + f_c'(C_0)\delta(t,r)$ 

 $f'_{c}(C_{0}) = A = const$ 

$$\frac{\partial \delta(t,r)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \delta(t,r)}{\partial r^2} + A \cdot \delta(t,r)$$

$$\delta(t,r) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t) \cos \frac{k\pi r}{l}$$

Для каждого *k* получим уравнение:

Решение ищем в виде

$$\frac{\partial a_k(t)}{\partial t}\cos\frac{k\pi r}{l} = -\frac{k^2\pi^2}{l^2}a_k(t)\cos\frac{k\pi r}{l} + Aa_k(t)\cos\frac{k\pi r}{l}$$

## Уравнение для отклонений во времени

$$\frac{\partial a_k(t)}{\partial t} = \left(-\frac{k^2\pi^2}{l^2} + A\right)a_k(t) \qquad a_k(0) = 1$$

$$a_k(t) = \exp\left\{\left(-\frac{k^2\pi^2}{l^2} + A\right)t\right\}$$

Решение неустойчиво, если

$$\frac{k^2 \pi^2}{l^2} < A = f'(C_0)$$

Нарастают гармоники (моды) для которых

$$k^* < \sqrt{\frac{f'(C_0)l^2}{D\pi^2}}$$

Система усиливает вклады низших гармоник (мод)

 $\delta(t,r) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k(t) \cos \frac{k\pi r}{t}$ 

 $k^* < \sqrt{\frac{f'(C_0)l^2}{D\pi^2}}$ 

Номер наивысшей незатухающей гармоники тем больше, чем длиннее реактор и тем меньше, чем выше значение коэффициента диффузии.

Незатухающие гармоники, развиваясь, могут приводить систему к установлению пространственно неоднородных диссипативных структур или автоволновых режимов.



### Два уравнения реакция-диффузия

 $\frac{\partial x}{\partial t} = P(x, y, r) + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}$ 

 $\frac{\partial y}{\partial t} = Q(x, y, r) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$ 

### Линеаризованные уравнения

 $\frac{\partial \xi}{\partial t} = a\xi + b\eta + D_{\xi} \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2} = \frac{\partial P(\bar{x}, \bar{y})}{\partial x}, \ b = \frac{\partial P(\bar{x}, \bar{y})}{\partial y}$  $\frac{\partial \eta}{\partial t} = c\xi + d\eta + D_{\eta} \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} e^{-\frac{\partial Q(\bar{x},\bar{y})}{\partial x}, d = \frac{\partial P(\bar{x},\bar{y})}{\partial y}}$ 

# Решение линейной системы ищем в виде:

 $\xi(t,r) = A e^{pt} e^{ikr},$  $\eta(t,r) = Be^{pt}e^{ikr}$ 

*k* – волновое число, «частота» по пространству

### Уравнения для амплитуд

### $A(p - a + D_{\xi}k^2) - bB = 0$

### $cA - (p - d + D_{\eta} k^2)B = 0$

### Дисперсионное уравнение

$$(p - a + k^2 D_{\xi})(p - d + k^2 D_{\eta}) - bc = 0$$
$$p_{1,2} = \frac{a + d - (D_{\xi} - D_{\eta})k^2 \pm \sqrt{[a - d - k^2(D_{\xi} - D_{\eta})]^2 + 4bc}}{2}$$

Отсюда ищем *p*- знак которого определяет устойчивость

$$\xi(t,r) = Ae^{pt}e^{ikr},$$
$$\eta(t,r) = Be^{pt}e^{ikr}$$





Зависимость реальной части собственных чисел от волнового числа для системы двух уравнений с диффузией





Зависимость реальной части собственных чисел от волнового числа для системы двух уравнений с диффузией. Неустойчивость Тьюринга



### Химические реакции – базовые модели процессов в активных средах

- Брюсселятор
- $A \rightarrow X$  2X+Y $\rightarrow$ 3X

•  $B+X \rightarrow Y+C$   $X \rightarrow R$ 

Г.Николис, И.Пригожин.

Саморганизация в неравновесных системах. М., Мир 1979 G.Nicolis, I.Prigogine Self-Organization un non-equilibrium systems. From dissipative structures to Order through fluctuations. 1977

### Система уравнений «брюсселятор

Если конечные продукты *C* и *R* удаляются из реакционного пространства, а субстрат *A* находится в избытке,  $k_{-1} = k_{-3} = k_{-4} = 0$ . Пусть также  $k_{-2} = 0$ . Значения остальных констант положим равными единице.

$$\frac{dx}{dt} = A + X^2 Y - (B+1)X$$
$$\frac{dy}{dt} = BX - X^2 Y. \qquad \overline{X} = A, \quad \overline{Y} = \frac{B}{A}.$$

#### Классические модели. Брюсселятор.



Фазовый портрет системы брюсселятор при В>1+А (*a*) и В<1+А<sup>2</sup> ( $\delta$ ).

## Диссипативные структуры в «распределенном брюсселяторе»



Вещество В равномерно распределено по объему, а концентрация вещества А поддерживается постоянной на границе

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^{2}Y - (B+1)X + D_{x}\frac{\partial^{2}X}{\partial r^{2}},$$
$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^{2}Y + D_{y}\frac{\partial^{2}Y}{\partial r^{2}},$$
$$\frac{\partial A}{\partial t} = -A + D_{A}\frac{\partial^{2}A}{\partial r^{2}}, \qquad (0 \le r \le l)$$

$$A(0) = A(l) = A$$

Параметры системы:  $D_A = 0.026, D_x = 1.052 \cdot 10^{-3}, D_y = 5.26 \cdot 10^{-3}, l = 1,$ (a) -B = 7; (б) -B = 12; (в) -B = 25



### Пространственно-распределенный брюсселятор с заряженными компонентами.

А.И.Лобанов, Т.Ю.Плюснина, Т.К.Старожилова, Г.Ю.Ризниченко, А.Б.Рубин. Влияние электрического поля на пространственно-временные структуры в системе «Реакция-диффузия». Биофизика 2000, т.45, вып.3, с.495-501





### Схема синтеза двух ферментов Жакоба и Моно. Генетический триггер



# Фазовый портрет триггерной системы Жакоба и Моно



Структуры в распределенном триггере Жакоба и Моно Модель Д.С.Чернавского и др.





### Колебания в гликолизе



$$\frac{dx}{dt} = k - \chi \frac{x}{(K_{mx} + x)} \frac{y}{(K_{my} + y)}$$
$$\frac{dy}{dt} = \chi \frac{x}{(K_{mx} + x)} \frac{y}{(K_{my} + y)} - q \frac{y}{(K'_{my} + y)}$$

## Фазовые портреты и кинетика



Модель гликолиза. Кинетика изменений концентраций фруктозо-6-фосфата (х) и фруктозодифосфата (у) (справа) и фазовый портрет системы (слева) при разных значениях параметров системы, а – бесколебательный процесс (узел на фазовой плоскости),  $\alpha = 0.25$ ; r = 1.  $\delta$  – колебания с постоянной амплитудой и фазой (предельный цикл на фазовой плоскости),  $\alpha = 8; r = 0.5.$ 

a

б





Структуры в гомогенате дрожжей (распределенная система). Гликолиз.

А-F последовательные моменты времени

$$\frac{\partial x}{\partial t} = 1 - xy + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2},$$
$$\frac{\partial y}{\partial t} = \alpha y \left( x - \frac{1 + r}{1 + ry} \right) + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2},$$

### Реакция Белоусова-Жаботинского – восстановление малоновой кислоты в присутствии ионов церия



Белоусов Б. П. (1958). Периодически действующая реакция и ее механизмы. Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 год. Москва, с. 145.

 Жаботинский А.М., Концентрационные колебания.
М., Наука, 1974, 180 с.

### Из статьи Белоусова

• Такое чередующееся изменение окраски от бесцветной до желтой и наоборот, наблюдается неопределенно долго (час и больше), если составные части реакционного раствора были взяты в определенном количестве и в соответствующем общем разведении. Так, например, периодическое изменение окраски можно наблюдать в 10 мл водного раствора следующего состава: лимонная кислота 2.00 г, сульфат церия 0.16 г, бромат калия 0.20 г, серная кислота (1:3) 2.00 мл. Воды до общего объема 10 мл».

Экспериментально наблюдаемые показания, снятые с платинового электрода [Ce4+], (а) и электрода, регистрирующего ток ионов бромида [Br–] (б). Начальные концентрации реагентов: [BrO3–] = 6.25·102М; [малоновая кислота] = 0.275 М; [Ce(IV)] = 2·10–3 М. Максимальная амплитуда колебаний на электроде – 100 мВ, что соответствует изменению концентрации в 100 раз, период колебаний – около 1 мин (Gray and Scott, 1994)



#### Упрощенная схема реакций Белоусова (Жаботинский)



ki ko ka



А.М.Жаботинский1938-2008

Схема реакций Белоусова-Жаботинского. Восстановление ионов церия в присутствии броммалоновой кислоты

### Колебания в системе реакций Белоусова-Жаботинского



### Фазовый портрет системы

Изменение Х во времени



### Пространственно-временные режимы в реакции Белоусова-Жаботинского









Спиральные волны в тонком слое возбудимой реакционной среды Белоусова-Жаботинского, размер ячейки 9 кв. мм. (Muller, Plesser et al. 1986)

#### Два типа траекторий кончика спиральной волны, полученных в эксперименте для светочувствительной BZ-реакции.





Эксперимент (Grill et al., 1995)





Модель (Grill, Zykov et al., 1995)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nabla^2 u + \frac{1}{\varepsilon} \left[ u - u^2 - (fv + \phi) \frac{u - q}{v - q} \right]$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v.$$



Эволюция структур в системе B-Z реакции





б

Трехмерный вращающийся вихрь (реентри) в желудочках сердца собаки (а, б), модель (Aliev and Panfilov 1996) и в реакции Белоусова-Жаботинского, эксперимент (в,г) (Алиев, 1994).