



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 15 за 1969 г.



Молчанов А.М.

Дестабилизирующая роль
диффузии

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Молчанов А.М. Дестабилизирующая роль диффузии // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 1969. № 15. 15 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=1969-15>

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Молчанов А. М.

ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ РОЛЬ ДИФФУЗИИ

Институт прикладной математики. Москва
Институт биологической физики. Пущино-на-Оке

Препринт № 15

МОСКВА
1969 г.

Молчанов, А. М. Дестабилизирующая роль диффузии : препр. № 15 / Молчанов А. М. ; ИПМ АН СССР. – М. : [б. и.], 1969. – 15 с. : 4 рис.

Реферат

Рассмотрена модель проточного химического реактора, в котором идет реакция, имеющая «автокаталитическую» стадию. Показано, что диффузия может вызвать «преждевременный» срыв системы в колебательный режим. Этому способствует относительно быстрая диффузия «субстрата» реакции по сравнению с диффузией «фермент-субстратного» комплекса.

Введение

При математическом моделировании химических и биохимических процессов большую опасность представляет соблазн излишне прямолинейной интерпретации математических фактов в биохимических терминах. Эти термины обычно имеют точное значение только в крайних идеализированных ситуациях. Термин «автокаталитическая стадия», например, означает обобщенное, или, как говорят, «валовое» описание длинной цепочки элементарных актов, в результате которой увеличивается число активных молекул, «включающих» эту цепочку снова. Однако, здесь заведомо содержится неявное предположение неограниченности резервуара исходных веществ, иначе реакция обрывается по исчерпанию запаса. С точки зрения математика, это означает предельный переход в системе уравнений, описывающих изучаемую реакцию, при котором отношение количества активных молекул к полному количеству исходных веществ полагается равным нулю.

По существу любой химический термин (например, «фермент») включает целую серию таких подразумеваемых предельных процессов (малых параметров, как сказал бы математик). Однако реальные системы часто работают в условиях, не слишком близких к идеализированным.

Разумнее, поэтому, не настаивать на однозначности интерпретации, указывая, разумеется, каждый раз, наиболее вероятную. Все термины, кроме математических, употребляемые ниже, следует понимать с этой оговоркой.

№ 1. Модель одномерного проточного реактора

Рассмотрим систему уравнений в частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} + a \frac{\partial C_1}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + S(C_1) - A(C_1, C_2) \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} + a \frac{\partial C_2}{\partial x} &= \sigma \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + A(C_1, C_2) - P(C_2) \end{aligned} \quad (1)$$

Интерпретация величин, входящих в эту систему:

t – время,

x – координата (геометрическая) вдоль реактора,

a – скорость течения смеси по реактору,

C_1 – концентрация субстрата реакции,

D – коэффициент диффузии субстрата,

$S(C_1)$ – скорость образования субстрата из предыдущих стадий,

$A(C_1, C_2)$ – скорость «переработки» субстрата в фермент–субстратный комплекс,

C_2 – концентрация фермент–субстратного комплекса,

$P(C_2)$ – скорость образования продукта.

Стационарный режим реактора соответствует обращению в нуль производных по времени:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Распределение концентраций и смеси вдоль реактора определяется в стационарных условиях системой обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} a \frac{dC_1}{dx} &= D \frac{d^2 C_1}{dx^2} + S(C_1) - A(C_1, C_2) \\ a \frac{dC_2}{dx} &= \sigma \frac{d^2 C_2}{dx^2} + A(C_1, C_2) - P(C_2) \end{aligned} \quad (3)$$

Если реактор достаточно длинный, то на «выходе» установится соотношение концентраций, соответствующее полностью завершённой реакции

$$\begin{aligned} S(C_{1\infty}) - A(C_{1\infty}, C_{2\infty}) &= 0 \\ A(C_{1\infty}, C_{2\infty}) - P(C_{2\infty}) &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

где символами $C_{1\infty}$ и $C_{2\infty}$ обозначены равновесные концентрации C_1 и C_2 . Но так как реактор не является все же бесконечно длинным, то реальные значения C_1 и C_2 будут

несколько отличаться от предельных

$$\begin{aligned} C_1 &= C_{1\infty} + u \\ C_2 &= C_{2\infty} + v \end{aligned} \quad (5)$$

и реальное распределение вблизи выхода определяется системой линейных уравнений относительно u и v

$$\begin{aligned} a \frac{du}{dx} &= D \frac{d^2u}{dx^2} - \alpha u - \beta v \\ a \frac{dv}{dx} &= \sigma \frac{d^2v}{dx^2} + \gamma u + \delta v \end{aligned} \quad (6)$$

Числа α , β , γ и δ вычисляются через производные в равновесной точке

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\partial A}{\partial C_1} = \frac{\partial S}{\partial C_1} \\ \beta &= \frac{\partial A}{\partial C_2} \\ \gamma &= \frac{\partial A}{\partial C_1} \\ \delta &= \frac{\partial A}{\partial C_2} - \frac{\partial P}{\partial C_2} \end{aligned} \quad (7)$$

Основное предположение, используемое в дальнейшем – это «автокаталитичность» системы. Точное математическое условие

$$\delta > 0 \quad (8)$$

можно попытаться интерпретировать как достаточную «мощность» ферментативной системы, производящей C_2 из C_1 . Действительно,

$$\delta = \frac{\partial A}{\partial C_2} - \frac{\partial P}{\partial C_2} > 0 \quad (9)$$

Следовательно, небольшое изменение, скажем «внешняя» добавка C_2 , вызывает как увеличение производства C_2 (через A), так и увеличение расхода C_2 (через P). Однако условие (8) означает, что производство растет быстрее расхода.

№ 2. «Выход» длинного реактора

Временное поведение выходной части длинного реактора может быть изучено в рамках линеаризованной системы, получающейся при подстановке формул (5) в (1) и отбрасывании нелинейных членов:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} + a \frac{\partial u}{\partial x} &= D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \alpha u - \beta v \\ \frac{\partial v}{\partial t} + a \frac{\partial v}{\partial x} &= \sigma \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \gamma u + \delta v\end{aligned}\quad (10)$$

Переходя в систему координат, движущуюся со скоростью смеси a ,

$$y = x - at, \quad (11)$$

получим возможность исследования так называемой «сносовой устойчивости».

Уравнение в новой системе приобретает вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \alpha u - \beta v \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \sigma \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \gamma u + \delta v\end{aligned}, \quad (12)$$

и метод Фурье позволяет найти семейство частных решений

$$\begin{aligned}u(t, y) &= U(t) \cos(ky) \\ v(t, y) &= V(t) \cos(ky)\end{aligned}\quad (13)$$

(а также аналогичную пару, где входит синус), по которым можно разложить произвольное решение. Поэтому вопрос об устойчивости реактора сводится к вопросу об устойчивости семейства обыкновенных линейных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dU}{dt} &= -(\alpha + Dk^2)U - \beta V \\ \frac{dV}{dt} &= \gamma U + (\delta - \sigma k^2)V\end{aligned}\quad (14)$$

Следует отметить, что устойчивость в «сносовой» системе координат, которую мы сейчас изучаем, заведомо гарантирует устойчивость в «лабораторной» системе координат. Более того, небольшие, медленно растущие возмущения поток может уносить быстрее, чем они развиваются.

Любопытно, что наличие диффузии D эквивалентно, с точки зрения системы (14), увеличению скорости переработки C_1 в C_2

$$\alpha_{эфф} = \alpha + Dk^2. \quad (15)$$

Диффузия же C_2 , определяемая коэффициентом σ , может быть интерпретирована (в рамках системы (14)), как эффективное увеличение расхода фермент-субстратного комплекса

$$\delta_{эфф} = \delta - \sigma k^2 . \quad (16)$$

№ 3. Слабые и сильные ферментативные системы

Изучение моделей гомогенных химических реакций начинается с исследования устойчивости стационарной точки:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -\alpha u - \beta v \\ \frac{dv}{dt} &= \gamma u + \delta v \end{aligned} . \quad (17)$$

Эта система совпадает, как и следовало ожидать, с полученной выше системой для нулевой,

$$k = 0 , \quad (18)$$

компоненты Фурье пространственного возмущения.

Составим характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} -\alpha - \lambda & -\beta \\ \gamma & \delta - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (19)$$

и выпишем условия устойчивости. Для устойчивости нужно, чтобы след матрицы коэффициентов,

$$\text{Sp}A = \delta - \alpha , \quad (20)$$

был отрицателен

$$\delta - \alpha < 0 , \quad (21)$$

а определитель,

$$\det A = \beta\gamma - \delta\alpha \quad (22)$$

был положителен

$$\beta\gamma - \delta\alpha > 0 . \quad (23)$$

Свойства гомогенных систем в окрестности стационарной точки целиком определяются двумя величинами $\text{Sp}A$ и $\det A$. Однако положение существенно меняется при учете диффузии и пространственной неоднородности. Математические свойства таких систем позволяют различать «слабые» ферментные системы, для которых

$$\delta < 0 , \quad (24)$$

и «сильные» ферментные системы, характеризуемые условием

$$\delta > 0 . \quad (25)$$

Смысл такой терминологии был выяснен при обсуждении формулы (9).

Покажем, что диффузия всегда увеличивает устойчивость стационарной точки для слабых ферментных систем. Вычислим след матрицы A для системы (14)

$$\text{Sp}A = \delta - \alpha - k^2(\sigma + D) . \quad (26)$$

Ясно, что если увеличивать k , то след матрицы A становится все более отрицательным, а так как след есть сумма корней характеристического уравнения, то «средний» запас устойчивости увеличивается с увеличением k . Однако такое рассуждение пока не отличает «сильных» систем от «слабых». Иное дело определитель

$$\Delta(k) = \det A = \beta\gamma - \alpha\delta - (D\delta - \sigma\alpha)k^2 + D\sigma k^4 . \quad (27)$$

Эта функция уже отличает «сильные» системы от «слабых». Если $\delta > 0$, то при достаточно малом σ (или большом D) функция сначала убывает (при просте k) и только затем начинает возрастать.

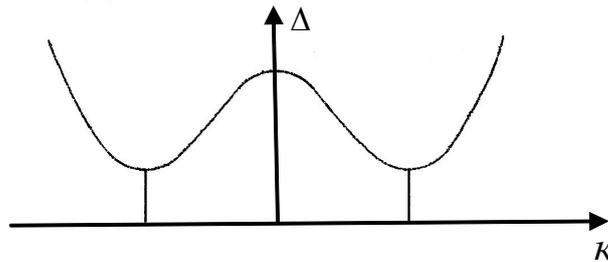


Рис. 1. Поведение определителя в зависимости от волнового числа k .

Найдем минимум Δ :

$$\frac{d\Delta}{dk^2} = 2D\sigma k^2 - (D\delta - \sigma\alpha) = 0 \quad (28)$$

$$k^2 = \frac{D\delta - \alpha\sigma}{2D\sigma} , \quad (29)$$

откуда получаем

$$\Delta_{\min} = \Delta_0 - \frac{(D\delta - \sigma\alpha)^2}{4D\sigma} . \quad (30)$$

Это простое рассуждение выясняет границу устойчивости. Она определяется обращением в нуль определителя в точке минимума.

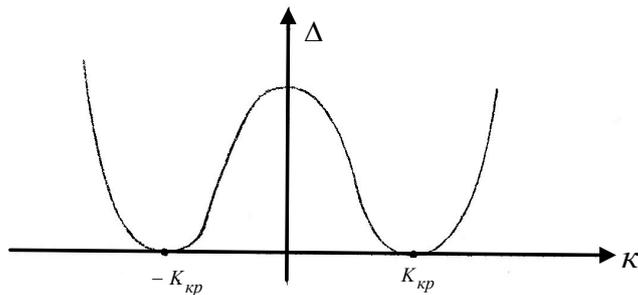


Рис. 2. Поведение определителя при критических значениях параметров.

Заметим, что для слабых систем ($\delta < 0$) все коэффициенты биквадратного трехчлена

$$\Delta(k) = \Delta_0 + (\sigma\alpha - D\delta)k^2 + \sigma Dk^4 \quad (31)$$

положительны, и определитель, равный произведению собственных чисел, монотонно возрастает при любых значениях коэффициентов диффузии.

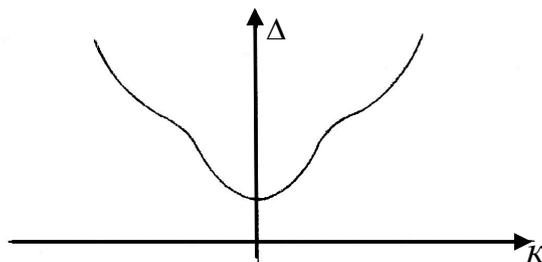


Рис. 3. Монотонность определителя для слабых систем.

п° 4. Граница устойчивости

Если система сильная, то могут существовать такие условия, при которых наличие диффузии вызывает потерю устойчивости по отношению к некоторым типам (периодическим) пространственных возмущений. Это значит, что всегда существующие внешние «шумы» неминуемо вызовут срыв системы в режим, когда будут нарастать периодические (чисто синусоидальные вначале) возмущения, сносимые потоком вдоль реактора. На выходе это будет восприниматься, как «биения» потока продукта во времени.

Условия, определяющие границу устойчивости, можно найти, приравняв определитель нулю в точке минимальности. Из (30) вытекает, что

$$\sqrt{\frac{D}{\sigma}}\delta - \alpha\sqrt{\frac{\sigma}{D}} = 2\sqrt{\beta\gamma - \alpha\delta} \quad (32)$$

Отсюда нетрудно вывести неравенство, определяющее условия возбуждения колебаний:

$$\sqrt{\frac{D}{\sigma}} > \frac{\sqrt{\beta\gamma - \alpha\delta} + \sqrt{\beta\gamma}}{\delta} . \quad (33)$$

Строго говоря, это условие потери устойчивости стационарным режимом. Однако учет нелинейных членов должен привести к появлению колебательного (весьма вероятно, что многочастотного) режима, так как раскачка до бесконечной амплитуды противоречит здравому смыслу. Анализ возникающих режимов выходит за рамки данной статьи. Однако одно простое соображение может быть здесь упомянуто. Если параметры системы находятся вблизи критической точки (но уже за границей устойчивости), то возникает небольшой интервал неустойчивых волновых чисел k .

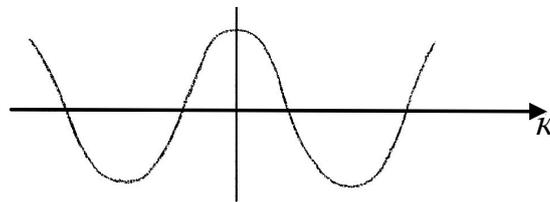


Рис. 4. Интервал неустойчивых частот.

Остальные возмущения затухают, поэтому движение будет иметь характер весьма близкий к чисто периодическому, определяемому критическим волновым числом:

$$k_0 = \frac{\sqrt[4]{\Delta_0}}{\sqrt[4]{D\sigma}} . \quad (34)$$

Этому волновому числу соответствует длина периода

$$l_0 = 2\pi\sqrt[4]{\frac{D\sigma}{\Delta_0}} \quad (35)$$

и период колебаний на «выходе» реактора

$$T_0 = \frac{l_0}{a} . \quad (36)$$

Заключение

Математический анализ приводит к выводу о возможности диффузионного срыва в колебательный режим. Однако практическая возможность наблюдения таких режимов существенно зависит от реальных значений параметров реальных систем. Вычисления для неорганических молекул приводят к ничтожным длинам волн l_0 и, соответственно, крайне высокочастотным колебаниям, наблюдения которых нереальны.

Тем не менее, не исключена возможность наблюдения таких эффектов в биохимических системах. В пользу такого предположения свидетельствует значительно большая величина эффективных коэффициентов диффузии больших белковых молекул. Кроме того, может сыграть важную роль значение Δ_0 , входящее в знаменатель и могущее компенсировать малость коэффициентов диффузии.

Интересно было бы оценить для конкретных реакций входящие в формулы (35) и (36) диффузионные и кинетические параметры.

Электронную версию препринта подготовили:
Т. Б. Лузянина, Г. Р. Смирнова, И. В. Флоринский
(Институт математических проблем биологии РАН)

Редактирование не проводилось (за исключением опечаток)

Проект «Электронные ИПМ-препринты А. М. Молчанова»
Координатор проекта: И. В. Флоринский
iflorinsky@yahoo.ca

Пущино
2012