

Reacción de Belousov-Zhabotinskii

Máster en Matemática 12–13

José C. Sabina de Lis

Universidad de La Laguna

La Laguna, 23 de septiembre de 2013

Ecuaciones normalizadas. La adimensionalización de de J. J. Tyson (1985) de la cinética de Field-Noyes es:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{dt} &= qy - xy + x(1 - x) \\ \delta \frac{dy}{dt} &= -qy - xy + fz \\ \frac{dz}{dt} &= x - z \end{cases}$$

donde

$$\varepsilon = O(10^{-5}) \quad \delta = O(10^{-4}) \quad q = O(10^{-5}),$$

y

$$f = 1.$$

- Esta es la versión de las ecuaciones que aquí estudiaremos.
- Objetivo: existencia de soluciones periódicas (oscilaciones libres).

Versión alternativa. En 1975, Hastings y Murray consideraron la siguiente adimensionalización alternativa de las ecuaciones de Field–Noyes:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} &= s(y - xy + x - qx^2) \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{1}{s}(-y - xy + fz) \\ \frac{dz}{dt} &= w(x - z) \end{cases}$$

donde:

$s = O(10)$, $q = O(10^{-6})$, $w = O(10^{-1})$, $f = 1$.
Se omiten valores detallados de los parámetros.

El cambio:

$$(x, y, z) \rightarrow (x_1, y_1, z_1) = \left(\frac{x}{q}, y, \frac{z}{q} \right), \quad t \rightarrow \tau = \frac{t}{\theta}$$

donde $\theta = \sqrt{\varepsilon\delta/q}$ hace pasar de la versión Tyson “ (x, y, z, t) ” a la de HM “ (x_1, y_1, z_1, τ) ”, donde $s = \sqrt{\delta/\varepsilon q}$, $w = \sqrt{\varepsilon\delta q}$.

1. Equilibrios. Hay que resolver:

$$\begin{cases} qy - xy + x(1 - x) & = 0 \\ -qy - xy + fz & = 0 \\ x - z & = 0, \end{cases}$$

que da:

$$x = z, \quad y = \frac{fx}{q + x},$$

$$x^2 + (f + q - 1)x - q(1 + f) = 0,$$

de donde:

$$x = \frac{1}{2}\{(1 - q - f) +$$

$$\sqrt{(f + q - 1)^2 + 4q(1 + f)}\}.$$

El equilibrio es:

$$\mathcal{E} = \left(x, \frac{fx}{q + x}, x \right).$$

2. Estabilidad. La matriz de la linealización en el equilibrio es:

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} -\varepsilon^{-1}(2x + y - 1) & \varepsilon^{-1}(q - x) & 0 \\ -\delta^{-1}y & -\delta^{-1}(q + x) & f\delta^{-1} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

El polinomio característico es:

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0.$$

Los coeficientes:

$$A = -\text{Traza } \mathcal{A} = 1 + \frac{q + x}{\delta} + \frac{E}{\varepsilon}$$

$$B = \frac{E}{\varepsilon} + \frac{q + x}{\delta} + \frac{E(q + x) + y(q - x)}{\delta\varepsilon}$$

$$C = -\det \mathcal{A} = \frac{x^2 + q(f + 1)}{\varepsilon\delta} > 0.$$

Se tiene:

$$E = 2x + y - 1 = \frac{x^2 + q(x + f)}{q + x} > 0.$$

3. Discusión. Las raíces de

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0.$$

tienen la parte real negativa \Leftrightarrow :

$$A > 0, \quad B > 0 \quad \& \quad C > 0,$$

$$AB - C > 0.$$

Luego:

$$AB - C = \begin{cases} > 0 & \Rightarrow \text{Estabilidad A.} \\ < 0 & \Rightarrow \text{Inestabilidad} \\ = 0 & \Rightarrow \lambda = \pm\omega i \end{cases}$$

con:

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{A}} > 0, \quad B = \omega^2.$$

La superficie de bifurcación de Hopf es:

$$\mathcal{S} = \{(\varepsilon, \delta, f, q) \in \mathbb{R}_+^4 : AB - C = 0\}.$$

4. Bifurcación de Hopf. En lo que sigue pensaremos en $\varepsilon, \delta, f, q$ como parámetros. Se tiene la siguiente:

Proposición 1. Sean:

$$P(s) = (\varepsilon(s), \delta(s), f(s), q(s)) \in \mathbb{R}_+^4$$

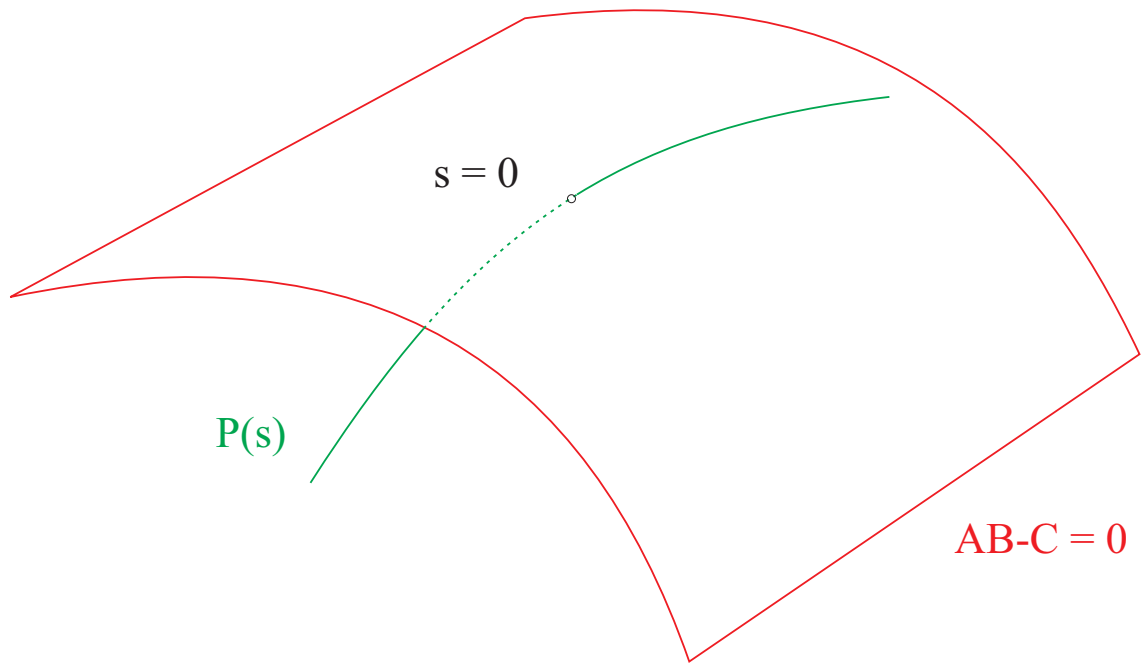
una curva regular que atraviesa S transversalmente en $s = 0$, es decir:

$$\phi(0) = 0, \quad \frac{d\phi}{ds}\Big|_{s=0} \neq 0,$$

con $\phi(s) = AB - C|_{P=P(s)}$. Entonces para $s \sim 0$ existe una familia s -paramétrica de soluciones periódicas que emanan del equilibrio $\mathcal{E}(s)$ y que corresponden a la cinética de Field-Noyes cuando los parámetros valen $(\varepsilon, \delta, f, q) = P(s)$.

Demostración. Poniendo $\lambda = \mu + i\omega$, $\dot{\cdot} = d/ds$, derivando respecto a s :

$$(3\lambda^2 + 2\lambda A + B)\dot{\lambda} + \dot{A}\lambda^2 + \dot{B}\lambda + \dot{C} = 0.$$



En $s = 0$:

$$3\lambda^2 + 2\lambda A + B = -2\omega(\omega - iA),$$

$$2\omega(\omega - iA)\dot{\lambda} = -\omega^2\dot{A} + i\dot{B}\omega + \dot{C},$$

$$2\omega(\omega^2 + A^2)\dot{\lambda} = (\omega + iA)(-\omega^2\dot{A} + i\dot{B}\omega + \dot{C}),$$

$$2\omega(\omega^2 + A^2)\dot{\mu} = -\omega(\omega^2\dot{A} + A\dot{B}\omega - \dot{C}) = -\omega\dot{\phi}.$$

Como $\Re\dot{\lambda} \neq 0$ se puede aplicar el teorema de Hopf. □

4.1. Un régimen de bifurcación. Si se considera $\delta = s$ como parámetro, se puede construir una región $\mathcal{R} \subset \mathbb{R}_+^3$ tal que para $(\varepsilon, f, q) \in \mathcal{R}$ existe $\delta_1 = \delta_1(\varepsilon, f, q)$ tal que:

$$AB - C = \begin{cases} > 0 & s > \delta_1 \\ < 0 & 0 < s < \delta_1 \end{cases}.$$

La región \mathcal{R} . Se tiene:

$$\delta^2(AB - C) = N\delta^2 + M\delta + L$$

donde $N > 0$ y

$$L = \frac{q+x}{\varepsilon} \{ \varepsilon(q+x) + (q+x)E + y(q-x) \}.$$

Proposición 2. Existen $q_c > 0$ y funciones continuas $f_i(q)$, $i = 1, 2$, definidas en $[0, q_c]$ tales que:

$$(q+x)E + y(q-x) < 0$$

para $(f, q) \in \mathcal{R}_1 = \{0 \leq q < q_c, f_1(q) < f < f_2(q)\}$.

Está claro que para cada $(f, q) \in \mathcal{R}_1$ existe $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(f, q)$ tal que:

$$L < 0 \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon_0,$$

con $(f, q) \in \mathcal{R}_1$. Si definimos:

$$\mathcal{R} = \{(\varepsilon, f, q) : (f, q) \in \mathcal{R}_1, \quad 0 < \varepsilon < \varepsilon_0\}$$

El valor δ_1 anunciado es entonces la raíz positiva de la ecuación:

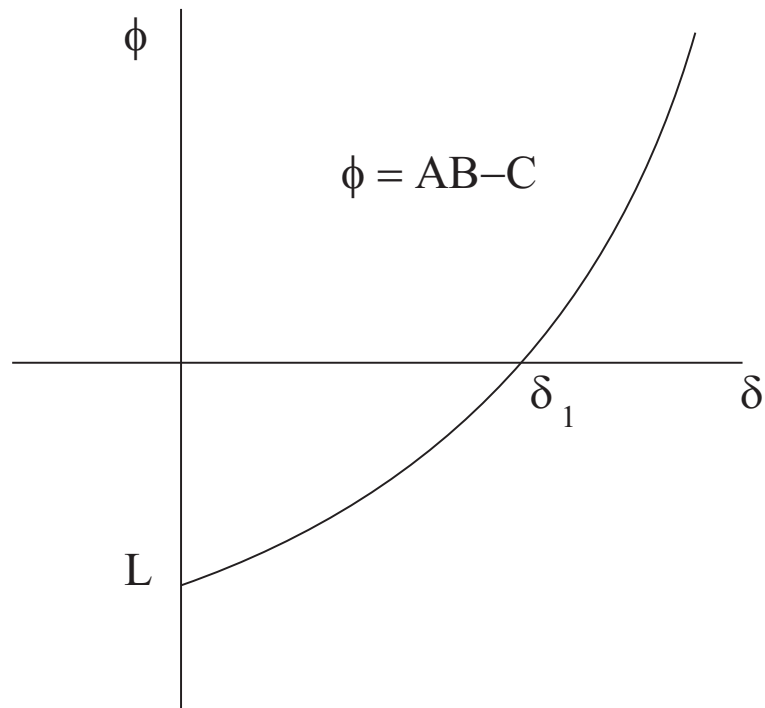
$$N\delta^2 + M\delta + L = 0,$$

que equivale a la condición $AB - C = 0$.

Demostración de la Proposición.

$$\begin{aligned} (q + x)E + y(q - x) &= x^2 + q(x + f) + x^2 - x \\ &= (1 - q - 2f)x + 2q\left(1 + \frac{3}{2}f\right) = \varphi_q(f). \end{aligned}$$

Se puede dar una expresión explícita para $\varphi_q(f)$.



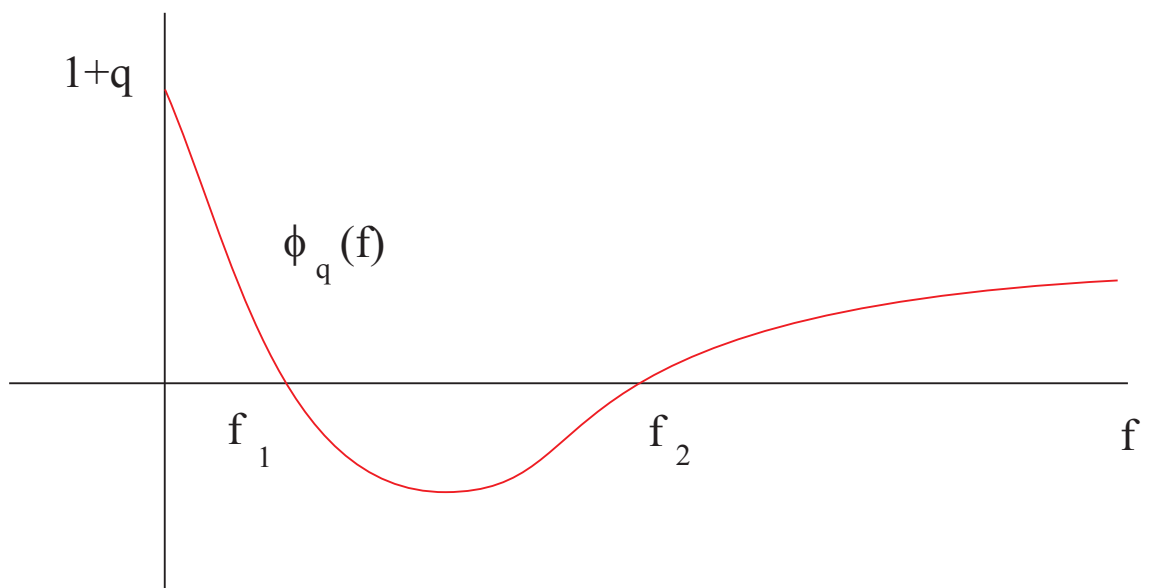
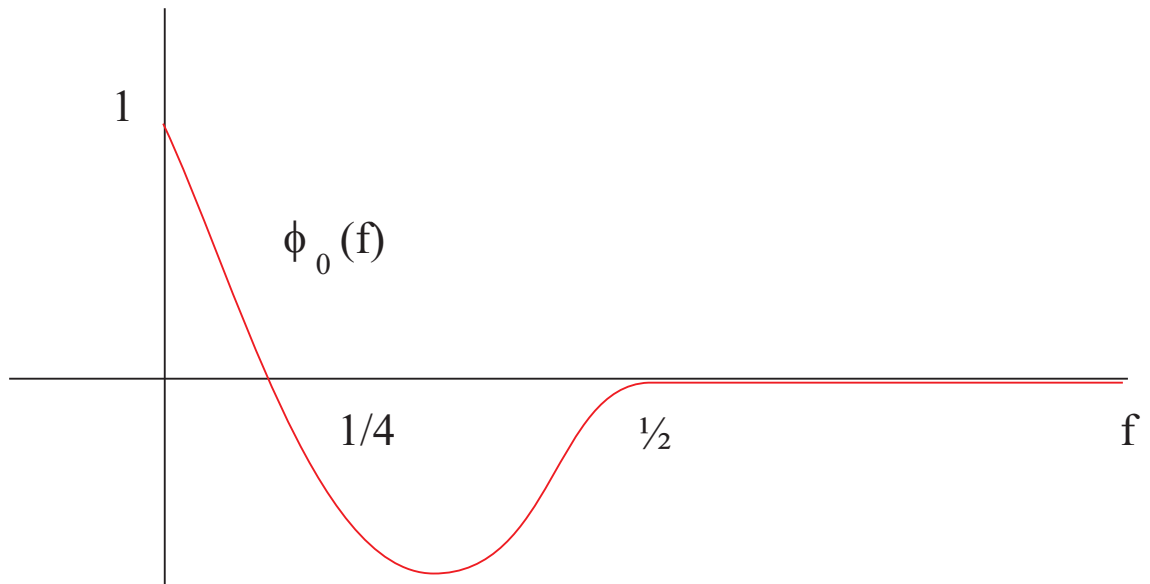
$$\varphi_q(f) = \frac{1 - q - 2f}{2} \left\{ -A + \sqrt{A^2 + 4q(1 + f)} \right\} + 2q \left(1 + \frac{3}{2}f \right)$$

con $A = f + q - 1$.

Se tiene:

$$1) \varphi_q(0) = q + 1, \quad \varphi_q(f) \sim qf \text{ si } f \rightarrow \infty.$$

2) $\varphi_q(f) = (1 - 2f)(1 - f)^+$ para $q = 0$.



La demostración se sigue de considerar $\varphi_q(f)$ como una deformación regular del caso $q = 0$.



5. Conjuntos invariantes. Hemos dejado de lado la cuestiones siguientes:

- ¿Por qué las soluciones con datos positivos son siempre positivas?
- ¿Por qué no explotan en tiempo finito las soluciones de las ecuaciones?

El siguiente análisis hace factible el estudio del comportamiento asintótico y su integración numérica.

Buscamos una región

$$Q = \{x_1 \leq x \leq x_2, y_1 \leq y \leq y_2, z_1 \leq z \leq z_2\}$$

con

$$x' > 0, y' > 0, z' > 0$$

en

$$x = x_1, y = y_1, z = z_1$$

mientras:

$$x' < 0, y' < 0, z' < 0$$

en

$$x = x_2, y = y_2, z = z_2.$$

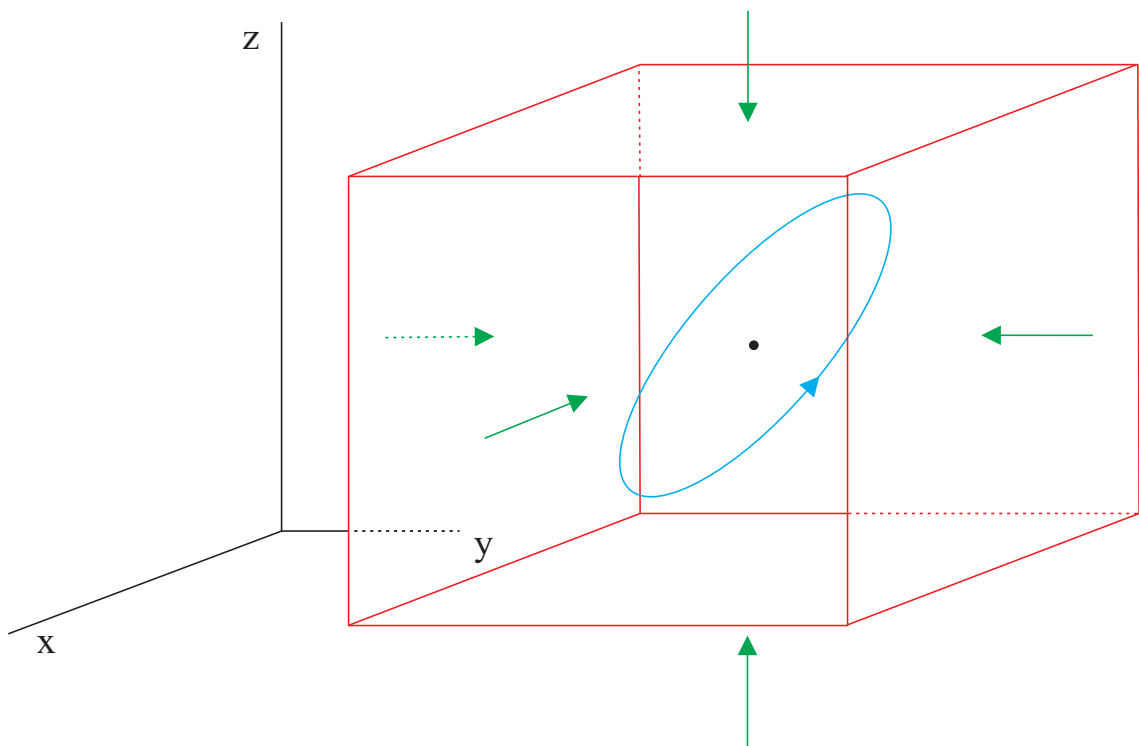
Nota. Supuesto $q < 1$: $q < x_0 < 1$ si $\mathcal{E} = (x_0, y_0, z_0)$.

5.1. Dimensiones de Q .

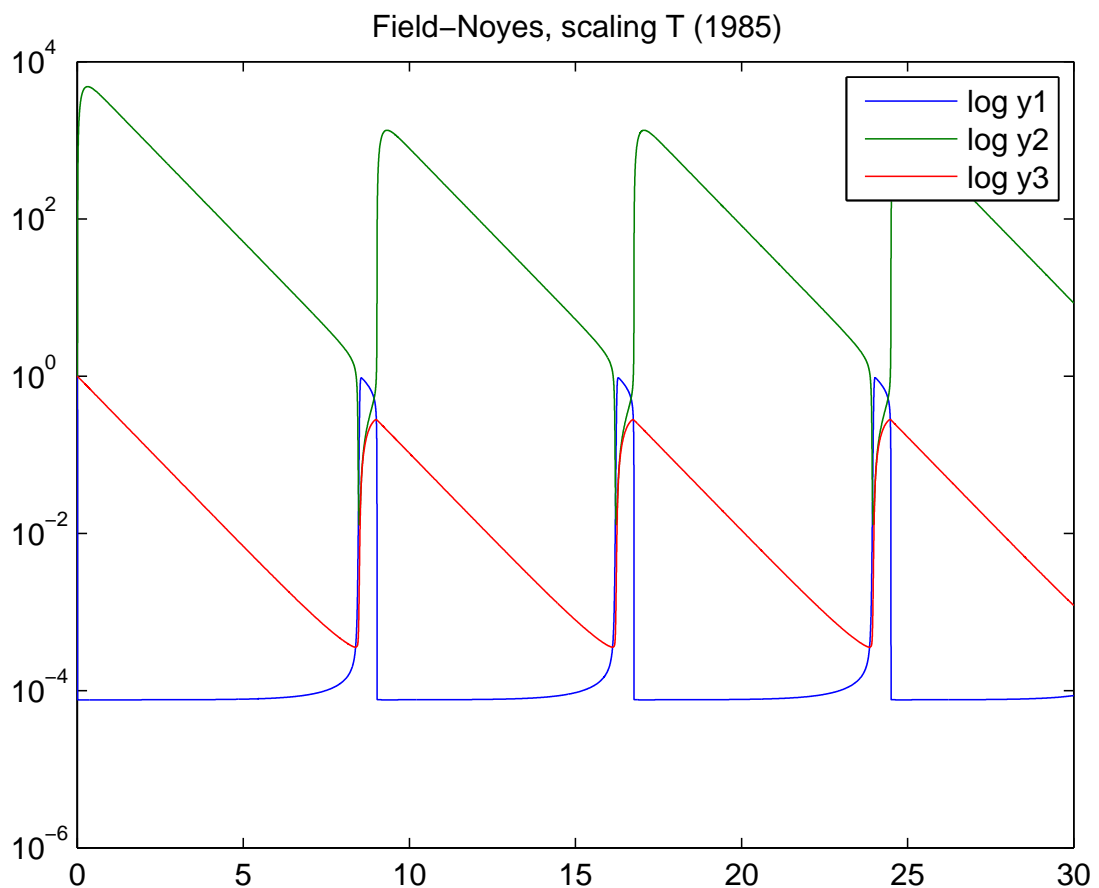
$$1) \quad x' \begin{cases} > 0 & \text{si } x = x_1 \text{ y } 0 < x_1 < q \\ < 0 & \text{si } x = x_2 \text{ y } x_2 > 1. \end{cases}$$
$$2) \quad z' \begin{cases} > 0 & \text{si } z = z_1 \text{ y } 0 < z_1 < x_1 \\ < 0 & \text{si } z = z_2 \text{ y } z_2 > x_2. \end{cases}$$

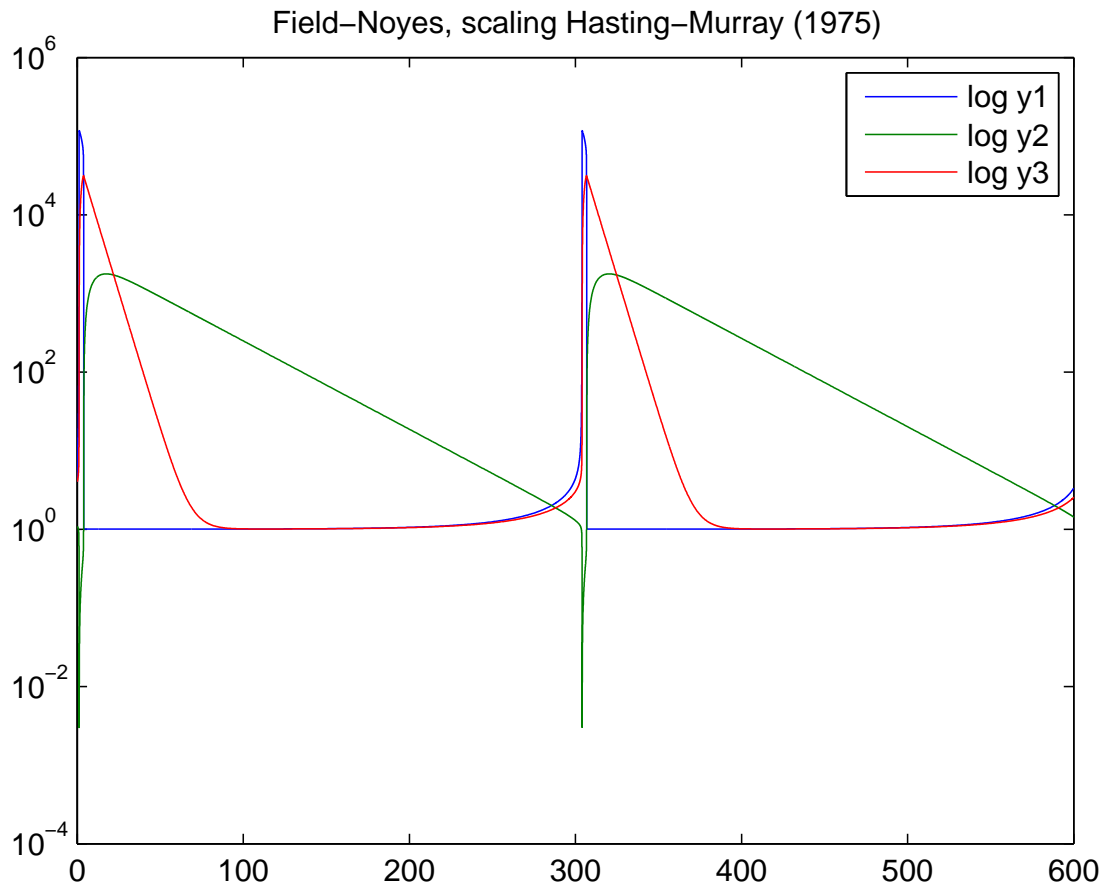
$$3) \quad y' \begin{cases} > 0 & \text{si } y = y_1 \text{ y } 0 < y_1 < y^* \\ < 0 & \text{si } y = y_2 \text{ y } y_2 > y^*, \end{cases} \quad \text{donde:}$$

$$y_* = \frac{2fz_1}{q + x_2}, \quad y^* = \frac{2fz_2}{q + x_1}.$$

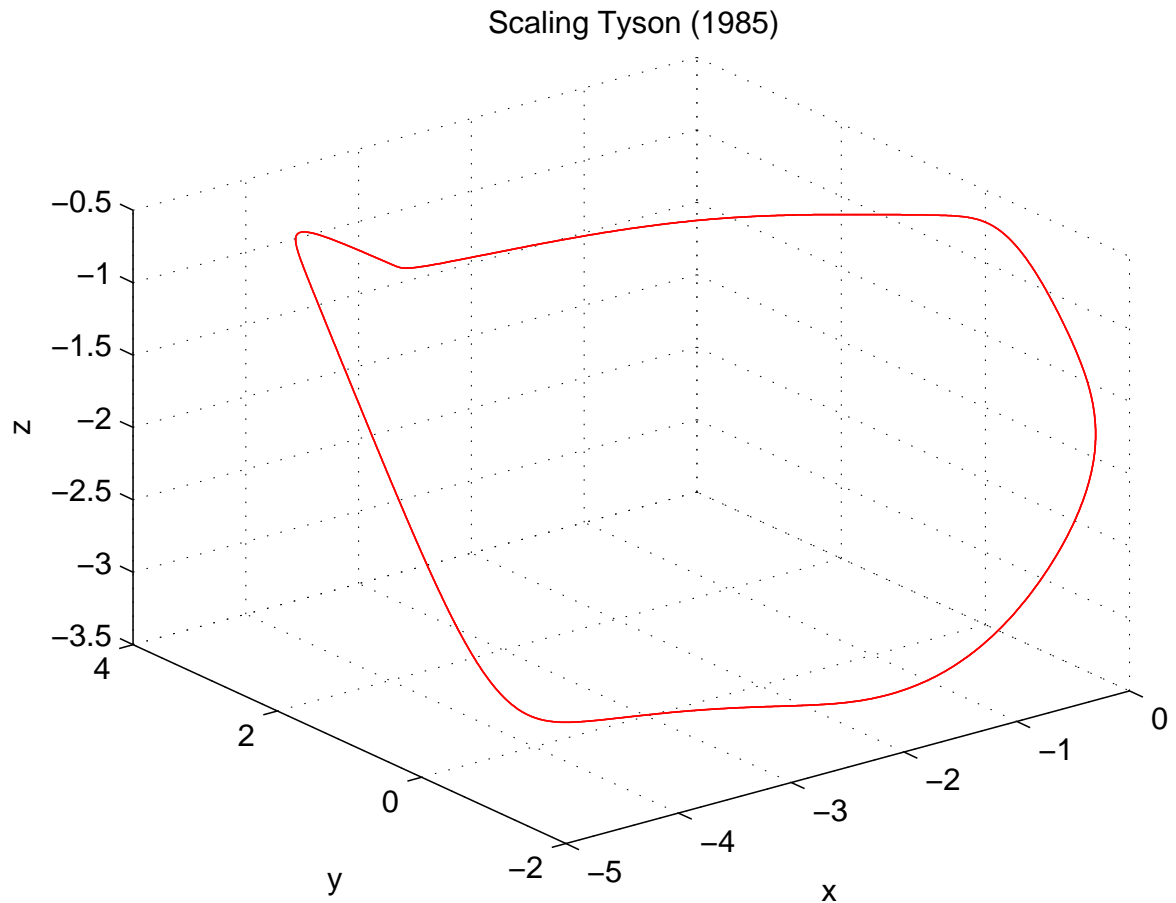


6. Integración numérica. Las ecuaciones de Field–Noyes se pueden integrar numéricamente, teniendo en cuenta las observaciones de la sección 5. El problema –de tipo stiff– se ha integrado con la rutina ode15s. Detalles precisos se han omitido por brevedad.





- La imagen precedente muestra las componentes frente a t de la solución periódica en el caso de la versión Tyson. En todas las gráficas que siguen la escala es logarítmica. La imagen superior es la correspondiente integración para el scaling de Hastings y Murray.



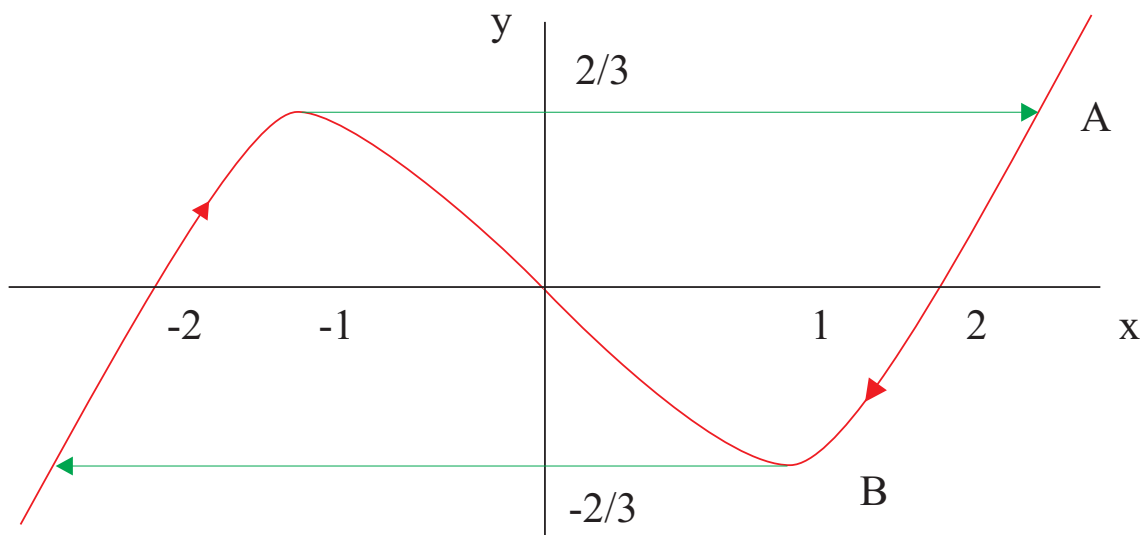
Esta es una “espectacular” vista de la solución periódica de las ecuaciones de Field–Noyes. Se ha empleado escala logarítmica y la utilidad `plot3` de MATLAB.

7. Oscilaciones relajadas. El oscilador de Van der Pol es el ejemplo básico:

$$\begin{cases} \varepsilon x' = y - f(x) \\ y' = -x, \end{cases} \quad 0 < \varepsilon \ll 1.$$

Se supone $f(x) = \frac{1}{3}x^3 - x$ y para $\varepsilon \sim 0$ la ecuación tiene una solución periódica de periodo $T = 3 - 2 \log 2$. En efecto:

$$\frac{T}{2} = \int_{t_A}^{t_B} dt = \int_{\frac{2}{3}}^{-\frac{2}{3}} \frac{dy}{y'} = \int_{-\frac{2}{3}}^{\frac{2}{3}} \frac{dy}{x} = \int_1^2 \frac{f'(x)}{x} dx.$$



7. 1. Oscilaciones relajadas en FKN. Suponiendo $0 < \varepsilon \ll \delta$ el sistema reducido es:

$$\begin{cases} \delta \frac{dx}{dt} &= 2fz - y[q + x] \\ \frac{dz}{dt} &= x - z \end{cases}$$

junto con

$$qy - xy + x(1 - x) = 0 \Rightarrow x = x(y).$$

con

$$x(y) = \frac{1}{2} \left\{ (1 - y) + \sqrt{(1 - y)^2 + 4qy} \right\},$$

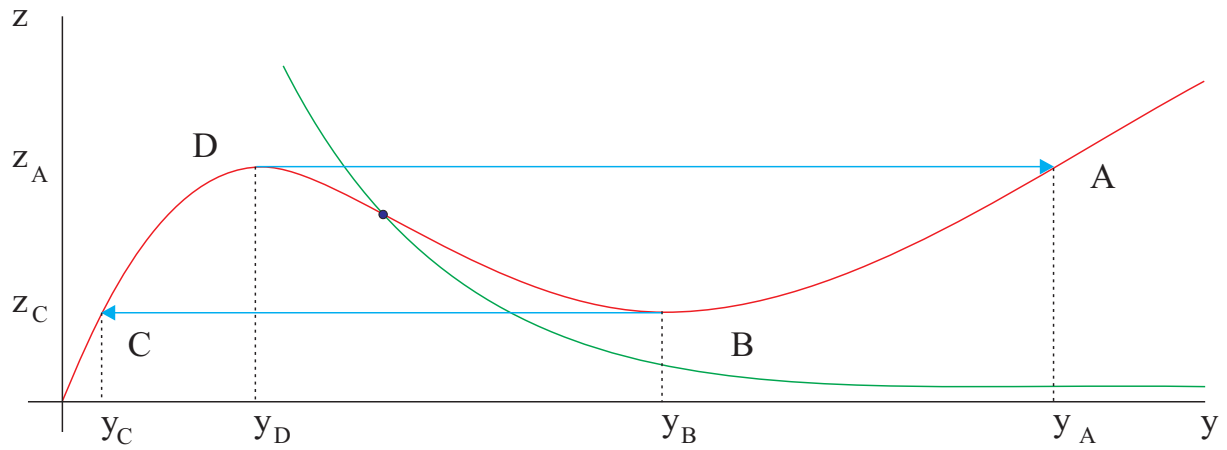
mientras

$$y(x) = \frac{x(1 - x)}{x - q}.$$

La variedad lenta es:

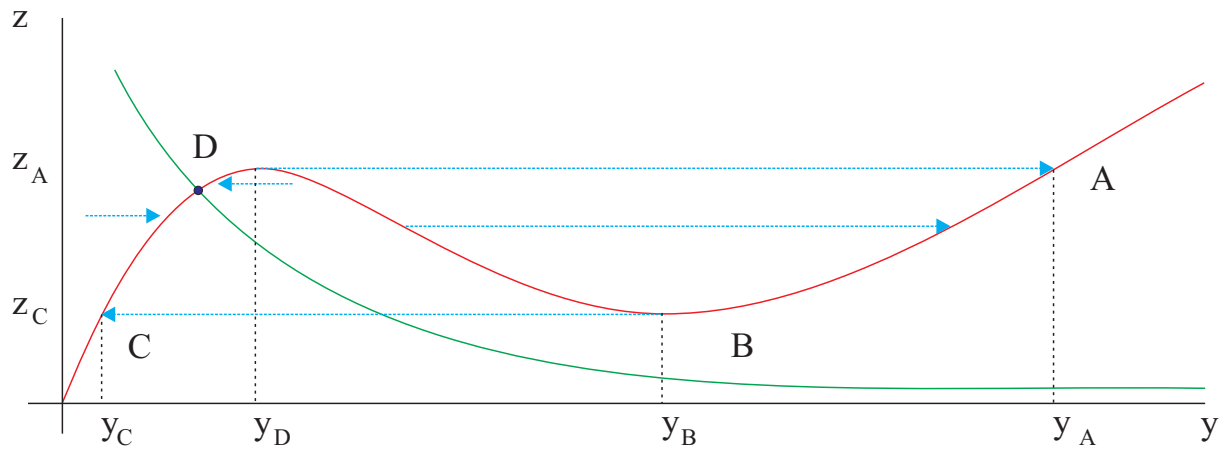
$$z = f(y) = \frac{y(x(y) + q)}{2f}.$$

Configuración de oscilación relajada:



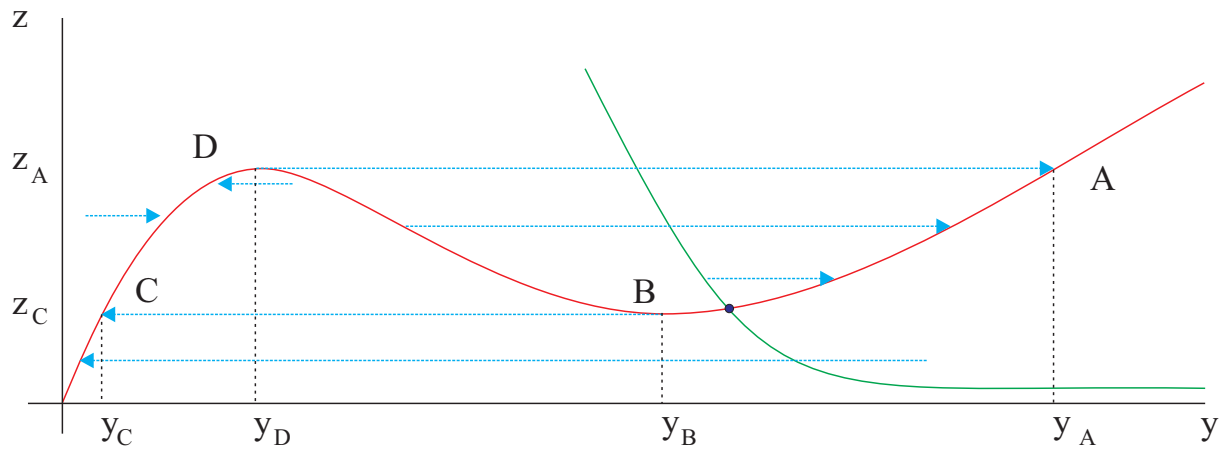
$$z = x(y), \quad z = \frac{y(x(y) + q)}{2f}$$

Configuración de “excitabilidad” (1):



$$z = x(y), \quad z = \frac{y(x(y) + q)}{2f}$$

Configuración de “excitabilidad” (2):



$$z = x(y), \quad z = \frac{y(x(y) + q)}{2f}$$