

Doc. dr Antoni KUSZELL

Każdy proces zachodzący w przyrodzie ma charakterystyczne dla siebie rozmiary oraz odpowiednią dla siebie skalę czasową. Na przykład zjawiska zachodzące w mikroświecie cząstek elementarnych przebiegają w znacznie krótszych przedziałach czasu niż zjawiska w świecie atomów. Charakterystyczne skale świata makroskopowego są z kolei bardzo krótkie w porównaniu do skali astronomicznej. Skala czasu zjawiska związana jest z jego rozmiarami przestrzennymi oraz charakterystyczną prędkością związaną z tym procesem. Na przykład, skala czasowa zjawisk elektromagnetycznych jest w określonym układzie zupełnie inna niż skala zjawisk akustycznych.

W układach makroskopowych prędkość charakterystyczna dla danego zjawiska, podobnie jak jego rozmiary, zależy od warunków zewnętrznych, takich jak temperatura, ciśnienie itp. Dlatego też, by urządzenie makroskopowe pracowało stabilnie, potrzebne są urządzenia kompensujące lub zapewniające stałość czynników zewnętrznych.

Dlatego też jedną z dziwniejszych własności organizmów żywych jest istnienie bardzo stabilnego i dokładnego „zegara biologicznego”. Rytm tego zegara jest charakterystyczny dla danego gatunku, a nie osobnika, i słabo zależy od czynników zewnętrznych. Charakterystyczna skala czasu jest dla niego dużo dłuższa od naturalnej, wydawałoby się, skali atomowej i jest typowa dla zjawisk makroskopowych. Rozwiązanie problemu zegara biologicznego jest obecnie jednym z ważniejszych problemów nauki.

Zegarem nazwiemy układ makroskopowy, który zmienia swe własności periodycznie w czasie (inaczej mówiąc oscyluje) ze stałą częstością. To zachowanie oscylacyjne prowadzi do pewnych trudności związanych z prawami termodynamiki. Jak bowiem dobrze wiadomo, z drugiego prawa termodynamiki wynika, że wszystkie układy zamknięte muszą dążyć do stacjonarnego stanu równowagi, co jest sprzeczne z charakterem oscylacyjnym. Wyciągamy stąd bardzo ważny wniosek, że układ oscylujący (nie tłumiony) musi być układem termodynamicznie otwartym, to znaczy musi oddziaływać z otoczeniem, lub mówiąc bardziej obrazowo, musi coś z otoczenia pobierać oraz coś do tego otoczenia wydzielać.

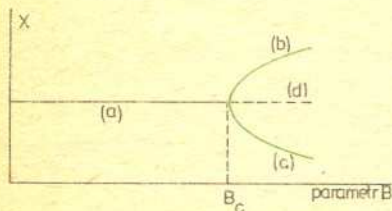
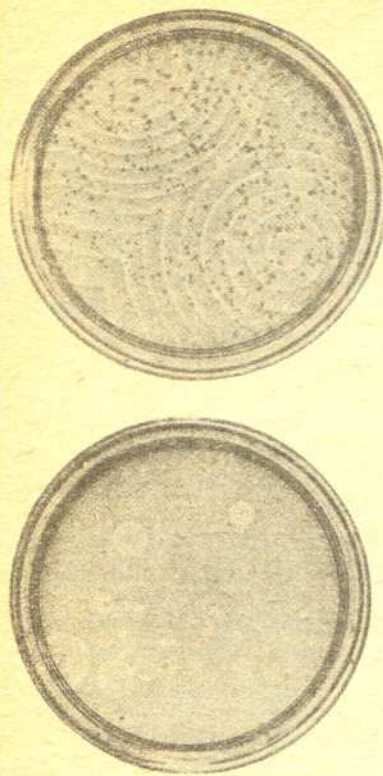
Wniosek ten dobrze pokrywa się z obserwowanymi własnościami organizmów, które są w rzeczywistości układami otwartymi.

Jak zwykle głównym bodźcem wpływającym na rozwój teorii są wyniki doświadczeń. Znanych już jest kilka typów reakcji chemicznych, prowadzących do zachowania oscylacyjnego, lub, co jest nie mniej ciekawe, do tworzenia się struktur przestrzennie niejednorodnych. Układy takie są ostatnio przedmiotem zainteresowania fizyków, chemików i biologów. Dla układów przestrzennie niejednorodnych uтарыła się nazwa struktur dysypatywnych. Organizmy żywe są, oczywiście, silnie niejednorodne.

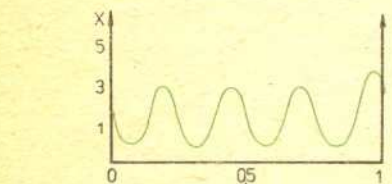
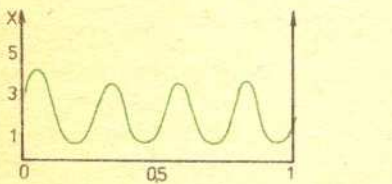
Historia chemicznych układów oscylujących sięga początku XIX wieku. W roku 1826 Fechner zaobserwował pojawienie się oscylacji na elektrodach ogniwa. Drugim przykładem oscylacji chemicznych jest tak zwane serce rtęciowe. W roku 1873 G. Lipmann opisał obserwacje tego zjawiska, występującego w następujących warunkach: zalejmy na szkiełku od zegarka kropelkę rtęci roztworem mieszaniny kwasu siarkowego oraz dwuchromianu potasu. Następnie dotknijmy żelazną igłą kropelki rtęci. Wtedy rtęć zacznie drgać w sposób przypominający pracę serca. Dlatego zjawisko to nosi nazwę serca rtęciowego. W omawianych tutaj przykładach oscylacji chemicznych istotną rolę odgrywają złożone procesy zachodzące na powierzchni układu (elektrody; kropli rtęci). Dlatego zjawiska te są bardzo trudne do opisanego teoretycznego. Na przykład, do chwili obecnej nie istnieje zadowolający opis mechanizmu serca rtęciowego.

Przez długi czas oscylacje chemiczne uważane były za ciekawostkę, znajdującą się na marginesie zainteresowań badawczych. Wydaje się, że głównym powodem takiego stanu rzeczy był brak odpowiedniej teorii, jaką jest termodynamika układów otwartych. Jeśli bowiem układ pozostawimy zamkniętym, to oscylacje w omawianych przykładach będą szybko zanikały. Na to, by drgania te zachodziły w długim czasie, bez zmian amplitudy i częstości, należy sztucznie (działaniem z zewnątrz) utrzymywać na stałym poziomie stężenia odpowiednich substancji, to znaczy dostarczać produktów początkowych (paliwa lub, jeśli kto woli, pożywienia) oraz usuwać z układu produkty końcowe reakcji.

Najciekawsze są występujące w układach chemicznych (lub biologicznych) oscylacje nie związane ze zjawiskami powierzchniowymi. Najprostsze do analizy matematycznej będą oczywiście zjawiska jednorodnego przestrzennie. W Delcie 11/1975 opisane były oscylacje w układzie „ofiara — drapieżnik” (model Voltery-Lotka). Model ten opisuje w sposób prosty (z matematycznego punktu widzenia) bardzo skomplikowane procesy zachodzące w tym układzie biologicznym. Można by nawet powiedzieć, że opis zachowania się tego układu może być tak uproszczony dlatego, że elementy układu biologicznego (np. rysie oraz króliki) są tak skomplikowane. Inaczej mówiąc, nie możemy wnioskować o zachowaniu układu przez badanie



Rys. 1. Zależność średniego stężenia substancji X od stężenia substancji B . Dla rozwiązań stacjonarnych krzywa (a) odpowiada rozwiązaniu przestrzennie jednorodnemu stabilnemu dla $B < B_c$. Krzywe (b) i (c) odpowiadają stabilnym rozwiązaniom przestrzennie niejednorodnym (struktury dysypatywne). Linia przerywana oznacza rozwiązanie niestabilne. Krytyczna liczba falowa parzysta.

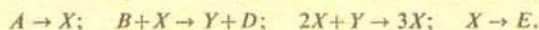


Rys. 2. Niejednorodne przestrzennie rozwiązania stacjonarne (struktury dysypatywne) w przypadku parzystej krytycznej liczby falowej. $A = 2$, $B = 4,6$, $D_1 = 0,0016$, $D_2 = 0,0080$.

praw ruchu pojedynczego osobnika (prawa elementarne), lecz musimy wprowadzić makroskopowe prawa fenomenologiczne. Inaczej przedstawia się sytuacja przy badaniu kinetyki reakcji chemicznych. Tutaj prawa ruchu (równania kinetyki) mamy z góry zadane. W większości wypadków są to równania liniowe, które nie prowadzą do takich dziwnych zachowań. Na to, by równania kinetyki były nieliniowe, koniecznym jest, by zachodząca w układzie reakcja chemiczna była autokatalityczna. Znaczący to, że co najmniej jedna z substancji biorących udział w reakcji jest jednocześnie katalizatorem tej reakcji. Układy takie są z reguły bardzo złożone pod względem chemicznym i musi w nich występować wiele różnych substancji chemicznych. Przykładem takiej reakcji mającej charakter oscylacyjny jest reakcja Żabotyńskiego. Występuje w niej bardzo wiele substancji, z których najważniejszymi są: kwas bromomalonowy, ferroina, kwas siarkowy oraz substancja zawierająca jony żelaza (phenatrolina). Podczas oscylacji jony żelaza przechodzą z formy dwuwartościowej (kolor czerwony) w formę trójwartościową (kolor niebieski). Typowe okresy tych oscylacji są rzędu kilku sekund. Tak więc mieszanina zmienia barwę periodycznie. Jeśliby stężenia odpowiednich substancji utrzymywać na stałym poziomie, to układ będzie oscylował przez długi czas, bez zmiany okresu.

Jeśli jednak dopuścimy, by substancje swobodnie dyfundowały w układzie, to możemy zaobserwować nowe zjawisko. W pewnych punktach oscylacje wystąpią silniej niż w pozostałej części cieczy i periodyczna zmiana barwy będzie rozchodziła się w postaci kręgów koncentrycznych. Częstość drgań takich centrów może być różna, lecz centra oscylujące najszybciej wyrugują centra wolniejsze i w końcu układ będzie oscylować synchronicznie, zgodnie z drganiami najszybszego centrum. Na marginesach pokazaliśmy kilka zdjęć obrazujących taką synchronizację. Okazuje się, że czasami rozchodzące się fale mogą mieć postać spiral, a nie zamkniętych kręgów.

Proces powstawania spiral jest bardzo złożony i nie będziemy go tutaj omawiać. W opisywanej reakcji Żabotyńskiego procesy chemiczne zachodzące w układzie są bardzo skomplikowane i jeszcze nie do końca wyjaśnione. Dlatego opis kinetyki rzeczywistych procesów zachodzących w naszym układzie jest obecnie niemożliwy. Pewnym jest jednak, że jest to reakcja typu autokatalitycznego. W fizyce w takich wypadkach postępuje się następująco: jeśli opis ścisły jest niemożliwy lub zbyt skomplikowany, należy skonstruować model prostszy, lecz zawierający (choćby częściowo) istotne cechy omawianego zjawiska. Podobnie i w przypadku reakcji oscylujących zbudowano stosunkowo prostą reakcję modelową. Reakcję tę można zapisać następująco:

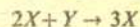


W powyższym modelu mamy do czynienia z dwiema substancjami X i Y , występującymi jedynie w pośrednich etapach naszej reakcji, oraz czterema substancjami A , B , D i E , odgrywającymi rolę produktów początkowych i końcowych reakcji. Stężenia tych ostatnich substancji będziemy musieli sztucznie utrzymywać na stałym poziomie (układ otwarty). Zmiennymi reakcji będą więc stężenia substancji pośrednich X i Y . Dodatkowo przyjmijmy, że szybkość wszystkich reakcji jest równa jedności. Zwróćmy uwagę, że reakcje w naszym modelu mogą przebiegać tylko w jedną stronę. Zmiana stężenia substancji X na jednostkę czasu będzie proporcjonalna do iloczynu stężeń substancji wyjściowych. Równania kinetyki będą miały więc postać (dla $t \geq 0$):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A - (B+1)X + X^2Y + D_1 \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2Y + D_2 \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}.$$

Przeanalizujemy po kolei czony w pierwszym równaniu. Wyraz A pochodzi z reakcji $A \rightarrow X$ i opisuje fakt, że produkcja substancji X jest proporcjonalna do ilości surowca A . Człon $-(B+1)X$ pochodzi z dwóch reakcji $B + X \rightarrow Y + D$ oraz $X \rightarrow E$ i opisuje straty substancji X proporcjonalne do iloczynu stężeń BX (pierwsza reakcja) oraz do stężenia X (druga reakcja). Człon X^2Y pochodzi z autokatalitycznej reakcji



i wyraża fakt, że produkcja substancji X w tej reakcji jest katalizowana przez obecność dwóch cząsteczek tej samej substancji. Człon ten wprowadza nieliniowość do naszego równania. Podobnie powstaje drugie równanie.

W równaniach tych uwzględniliśmy możliwość dyfuzji (człony z drugą pochodną względem zmiennej przestrzennej r) substancji X i Y odpowiednio ze stałymi dyfuzji D_1 oraz D_2 . W układzie przestrzennie jednorodnym człony te znikną. Łatwo można zauważyć, że funkcje $X^0(r, t) = A$ oraz $Y^0(r, t) = B/A$ są stacjonarnymi, jednorodnymi rozwiązaniami powyższego układu równań. Rozważmy teraz układ o skończonych rozmiarach $r \in (0, 1)$. Zadajmy warunki brzegowe równowagi

$$Y(r, t)|_{r=0} = Y(r, t)|_{r=1} = A, \quad \text{oraz}$$

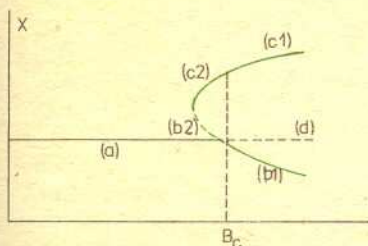
$$Y(r, t)|_{r=0} = Y(r, t)|_{r=1} = B/A.$$

Analiza takiego układu równań różniczkowych cząstkowych jest trudna i nie będziemy jej szczegółowo przeprowadzać. Jednak równania te mają własności tak interesujące, że postaramy się w miarę precyzyjnie je omówić. Własności te zostały w dużej mierze zbadane przy pomocy obliczeń numerycznych na komputerze. W szczególności rys. 2 i 4 są otrzymane w wyniku obliczeń numerycznych. Pierwszą własnością jest fakt, że zachowanie rozwiązań zależy w sposób bardzo istotny od parametru B , to znaczy od stężenia substancji B . Jeśli stężenie to jest niższe od pewnej wartości krytycznej B_c , to rozwiązanie X^0, Y^0 opisane powyżej jest rozwiązaniem stabilnym. Wielkość parametru B_c dana jest wzorem:

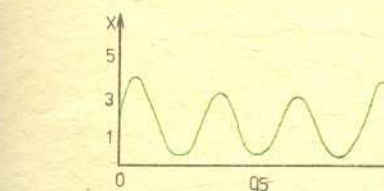
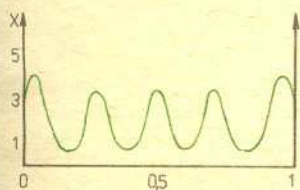
$$B_c = \min_{n \geq 1} \left[1 + \frac{D_1}{D_2} A^2 + \frac{A^2}{D_2 (n\pi)^2} + D_1 (n\pi)^2 \right].$$

Liczbę całkowitą n , dla której powyższe wyrażenie osiąga minimum, nazwiemy krytyczną liczbą falową.

Zachowanie się rozwiązań dla wartości B należących do otoczenia punktu B_c zależy w sposób istotny od tego, czy krytyczna liczba falowa m jest parzysta, czy nie. Na początku omówimy przypadek, gdy m jest liczbą parzystą. Gdy parametr B osiąga od dołu wartość krytyczną, to jednorodne rozwiązanie staje się niestabilne. Natomiast pojawiają się dwa nowe rozwiązania stacjonarne, które jednak są przestrzennie niejednorodne. Takie rozdwojenie się rozwiązań nosi nazwę bifurkacji, zaś punkt, w którym pojawiają się nowe rozwiązania, punktem bifurkacji. Na rysunku 1 pokazaliśmy tak zwany wykres bifurkacyjny dla naszego równania opisującego model reakcji chemicznej. Rysunek ten wykonany jest dla parzystej krytycznej liczby falowej. Linią ciągłą zaznaczono stacjonarne rozwiązania stabilne, linią przerywaną — niestabilne. Na osi rzędnych odłożono stężenie substancji B , zaś na osi odciętych średnie stężenie substancji X . Na rysunku 2 podano rozwiązania stacjonarne dla pewnego $B > B_c$. Tutaj na osiach odłożono odpowiednio zmienną przestrzenną r oraz stężenie substancji X .



Rys. 3. Wykres analogiczny do przedstawionego na rys. 1, lecz dla nieparzystej krytycznej liczby falowej. Oznaczenia te same co na rys. 1, z tą różnicą, że cyfry 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do obszarów $B > B_c$ oraz $B < B_c$.

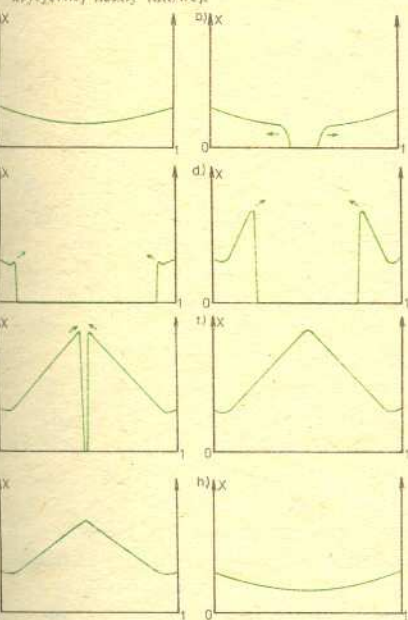


Rys. 4. Struktury dysypatywne policzone dla tych samych wartości parametrów co krzywe przedstawione na rys. 2, ale dla nieparzystej krytycznej liczby falowej.

Niech teraz krytyczna liczba falowa m będzie nieparzysta. Wykres bifurkacyjny jest teraz zupełnie inny, bardziej złożony. Podobnie jak w przypadku poprzednim w punkcie krytycznym B_c jednorodne rozwiązanie staje się niestabilne. Natomiast w samym punkcie bifurkacji pojawia się tylko jedna nowa gałąź rozwiązań. Co jest jednak ciekawsze, istnieje druga gałąź rozwiązań, która nigdzie nie łączy się z rozwiązaniem jednorodnym. Rozwiązanie to jest stabilne dla wartości $B > B_c$. Wykres bifurkacyjny dla tego przypadku pokazaliśmy na rysunku 3. Wszystkie oznaczenia są takie same jak na rysunku 1, poza drobną różnicą w oznakowaniu gałęzi rozwiązań. Indeks 1 oznacza gałęzie powyżej punktu bifurkacji, zaś indeks 2 poniżej. Odpowiednie rozwiązania stacjonarne dla tego przypadku pokazano na rysunku 4. Rozwiązania te są teraz symetryczne. Za to układ ma własność przypominającą trochę własność histerezy. Mianowicie, jeśli będziemy zmniejszać stężenie B w układzie, to w zależności od tego, na której gałęzi rozwiązań stacjonarnych się znajdowaliśmy, osiągniemy dwa różne i rozłączne (to znaczy takie, że nie można w sposób ciągły i stacjonarny przejść z jednego na drugie) rozwiązania.

Zajmijmy się teraz przypadkiem, gdy w chwili czasu $t = 0$ stężenie substancji X (i oczywiście odpowiednio substancji Y) nie będzie równe stężeniu odpowiadającemu właściwemu dla rozwiązania stacjonarnego stężeniu substancji B (patrz rysunki 1 i 3). Przyjmijmy, że $B > B_c$ i że wartość X jest bliska wartości jednej ze stabilnych gałęzi. Stężenie substancji X nie będzie teraz stacjonarne, lecz zacznie zmieniać się w czasie. Okazuje się, że po pewnym czasie stężenie X zbliży się do drugiej gałęzi stacjonarnej, by znów po chwili powrócić w pobliże pierwszej. Będzie ono wykonywało oscylacje, z określonym okresem, stąd nazwa zegar chemiczny. Jeśli dopuścimy możliwość swobodnej dyfuzji reagentów, to wtedy oscylacje przybiorą postać przestrzennych fal podobnych do przedstawionych na zdjęciach.

Na koniec chciałbym omówić jeszcze wyniki numerycznych rachunków dla modelu trochę uogólnionego. Jeśli w naszym modelu pozwolimy substancji A dyfundować, to znaczy dopuścimy rozkład przestrzenny stężenia substancji A , to układ zawsze będzie zmieniał się periodycznie w przestrzeni i czasie. Na rysunku 5 pokazaliśmy kolejno kilka etapów takiej ewolucji aż do momentu zreprodukowania się stanu początkowego. Odpowiednio, na osiach odłożono zmienną przestrzenną r (w przedziale $(0, 1)$) oraz stężenie X .



Rys. 5. Etapy charakterystyczne ewolucji rozkładu przestrzennego w czasie okresu drgań, dla modelu dopuszczającego zmienność przestrzennego rozkładu substancji A . Stała dyfuzji substancji A :

$$D = 0,0195, D_1 = 0,00105, D_2 = 0,00066,$$

$$B = 77, \bar{X} = \bar{A} = 14, \bar{Y} = \frac{B}{A} = 5,5.$$

Kreska nad wielkością oznacza wartość średnią.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że na tym przykładzie widać bogactwo i piękno efektów, które z samej natury są związane z nieliniowością zjawiska (autokataliza), i które nigdy nie mogłyby wystąpić w układach opisywanych dynamiką liniową. Równania nieliniowe kryją w sobie możliwość opisu zjawisk, których dotychczas nie rozumiemy. Podstawową trudnością jest jednak fakt, że o równaniach nieliniowych, a w szczególności o ich rozwiązaniach, wiemy jeszcze bardzo mało. Na pewno w najbliższych latach stanowiąc one będą przedmiot badań wielu matematyków i fizyków.