

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И
НЕЛИНЕЙНАЯ КИНЕТИКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ:
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ
КОЛЕБАНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Ш.К.БАЙРАМОВ, Ф.С.САДЫХОВ

Азербайджанский Медицинский Университет

Рассмотрен метод бифуркационного анализа нелинейных динамических систем. Коэффициенты характеристического многочлена системы выражены через стехиометрические коэффициенты реагентов системы. Поставлена обратная кинетическая задача и предложена теоретическая модель химической реакции с колебательным поведением в трехкомпонентных системах.

В биологии имеются несколько типов явлений, непосредственно свидетельствующих о нелинейности соответствующих процессов: Во-первых, это триггерные процессы: переключения системы из одного режима в другой; во-вторых, поведение клеток и организмов на всех уровнях организации подлежит регуляции и контролю, определяемые в частности, обратными связями, отсутствующими в линейных системах; в-третьих, это периодические, автоколебательные явления. На всех уровнях организации биологических систем происходит незатухающие колебания характеристических параметров - ферментативной активности, концентрации метаболитов, численности популяции [1-3]. В последнее время биохимические колебания привлекают особое внимание исследователей в связи с проблемой биохимических часов. Оживленно обсуждаются возможные причины возникновения биологических ритмов. Мнение многих исследователей сходится на том, что задающим генератором биологических ритмов может быть какая-нибудь автоколебательная система биохимических реакций. С этой точки зрения, представляется очень важным, обнаружение простейших механизмов химических реакций, которые имеют колебательное поведение.

Целью данной работы является обнаружение теоретических схем простейших химических реакционных систем с колебательным поведением. Для анализа устойчивости стационарных состояний пересмотрен метод бифуркационного анализа нелинейных динамических систем, и коэффициенты характеристического многочлена системы выражены через стехиометрические коэффициенты компонентов системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ АНАЛИЗА УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМ

Теоретическое изучение динамики нелинейных процессов проводится путем качественного исследования системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающей поведения биологической системы:

$$\frac{du_k}{dt} = \sum_{i=1}^m f_i(u_1, u_2, \dots, u_n), (k = 1, 2, \dots, n). \quad (1)$$

Обычный метод исследования нелинейных уравнений состоит в их линеаризации. Ищутся стационарные значения переменных u_k , являющиеся решениями уравнений (1) при

$$\frac{du_k}{dt} = \sum_{i=1}^m f_i(u_1, u_2, \dots, u_n) = 0.$$

Далее исследуются линейные уравнения, записанные в переменных, представляющих малые отклонения от стационарных значений. При этом пренебрегаются членами второго порядка малости. Собственные значения, управляющие поведения системы около этих стационарных состояний, являются корнями характеристического уравнения $|\lambda I - J| = 0$, где λ -собственные значения, I -единичная матрица, J - Якобиан системы. Стабильность достигается, если Якобиан системы кинетических уравнений (1) с элементами

$$J_{kj} = \sum_{k=1}^m \partial f_k / \partial u_j,$$

имеет собственное значение с отрицательной действительной частью. Здесь, f_k - скорость k -той стадии процесса. Если процесс изучается на основе химической кинетики, то элементы Якобиана могут быть записаны в виде:

$$J_{ij} = \sum_{k=1}^m \gamma_{ij} \partial v_k / \partial u_j. \quad (2)$$

Здесь, v_k - скорость k - той реакции, $\gamma_{ik} = \beta_{ik} - \alpha_{ik}$, β_{ik} и α_{ik} стехиометрические коэффициенты (число элементов компонента U , образованных и входящих в реакции в i -той стадии, соответственно), u_i - концентрация i -того компонента.

Во многих задачах биохимической кинетики предполагается, что элементарные стадии процесса происходят по закону действующих масс:

$$v_k = K_k u_1^{\alpha_{1k}} \dots u_n^{\alpha_{nk}}.$$

В этом случае элементы Якобиана имеют алгебраический вид:

$$J_{ij} = \sum_{k=1}^m \alpha_{ik} \gamma_{ik} v_k / u_j. \quad (3)$$

Собственные значения Якобиана находятся при помощи характеристического уравнения

$$\lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_r \lambda^{n-r} = 0, \quad (4)$$

где r - ранг матрицы стехиометрических коэффициентов реакции.

Для качественного исследования динамики системы, достаточно знать знаки корней характеристического уравнения (4), которые определяются коэффициентами уравнения (4).

Если, хотя бы один из коэффициентов a_i характеристического многочлена реакционной системы меняет знак с плюса на минус при изменении концентрации реагентов, то стационарное состояние системы становится неустойчивым.

В работе [4] доказано, что если система неравенств

$$L_i(s) = \sum_{k=1}^m \gamma_{ik} s_k \leq 0, (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

имеет неотрицательные решения $s_i \geq 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$), то решения системы (1) ограничены при $t \rightarrow \infty$. Требование существования положительного решения системы (5) имеет простой физический смысл. В химической кинетике это означает наличие материального баланса в системе реакций.

Иванова доказала [5], что если (5) имеет неотрицательные решения и младший коэффициент (a_r) отрицателен, и на границе многогранника инвариантности, определяемой уравнениями сохранения концентрации реагентов (балансов) в фазовом пространстве, нет стационарных точек, то внутри многогранника имеется несколько стационарных точек (мульти-стационарное состояние).

Если $a_r > 0$ при любых значениях концентрации, то стационарная точка единственна (при выполнении условий на границе области). Если при этом другой коэффициент $a_{r-k} < 0$, то единственная стационарная точка становится неустойчивой. При этом около единственной неустойчивой стационарной точки может возникнуть устойчивый предельный цикл, т.е. автоколебания.

Для определения коэффициентов a_i характеристического уравнения (3) по элементам определителя Якоби, в работах [6,7] предложены алгоритмические правила, согласно которым:

- a_1 есть сумма диагональных элементов Якобиана с противоположным знаком;
- a_2 есть сумма значений определителей второго порядка, составленных из элементов Якобиана;
- a_3 есть сумма значений с противоположными знаками определителей третьего порядка, составленных из элементов Якобиана и т.д.

Связь элементов Якобиана со стехиометрическими коэффициентами, определяемая по соотношению (2), позволяет выразить коэффициенты характеристического уравнения (4) через стехиометрические коэффициенты.

Выражение коэффициентов (4) через стехиометрические коэффициенты оказывается полезным при решении как прямой, так и обратной кинетических задач. Напомним, что в прямой кинетической задаче исследуется кинетическое поведение системы по известным механизмам процесса. Подавляющее большинство работ по теоретической кинетике посвящено именно решению прямой кинетической задачи.

В обратной кинетической задаче изучаются механизмы процессов на основе кинетического поведения системы (которое обнаруживается с помощью экспериментов). При этом, если система имеет триггерное или колебательное поведение, то предсказание этих режимов встречается серьезными трудностями. Зная связь между полиномиальными и стехиометрическими коэффициентами, можно предложить различные механизмы процесса с наперед заданными кинетическими свойствами.

Выразим a_i - через стехиометрические коэффициенты. Согласно вышеизложенным, a_i есть сумма диагональных элементов Якобиана, т.е.:

$$a_i = - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m J_{ii}, (i=1, 2, \dots, n, k=1, 2, \dots, m).$$

Учитывая здесь соотношение (3) получаем:

$$a_i = - \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^m \alpha_{ik} \gamma_{ik} \frac{\bar{U}_k}{u_i} \right), (i=1, 2, \dots, n, k=1, 2, \dots, m) \quad (6)$$

где n - число компонентов системы, m - число стадий процесса.

a_i -является первым коэффициентом в характеристическом многочлене (4) и носит важную информацию о поведении и механизма реакции. Так, если a_i отрицателен или же в нем имеются отрицательные составляющие, то колебательный режим может быть даже в двухкомпонентной системе реакций. Это очень важно, ибо реакционные системы с колебательным поведением и минимальным числом реагентов привлекают особое внимание исследователей, с точки зрения поиска "биохимических осцилляторов".

В каких механизмах реакций a_i может быть отрицательным?

Выше отмечено, что $\gamma_{ik} = \beta_{ik} - \alpha_{ik}$, причем по своим физическим смыслам $\beta_{ik} \geq 0$ и $\alpha_{ik} \geq 0$. Очевидно, что для отрицательности a_i или какого-нибудь его составляющего необходимо, чтобы $\gamma_{ik} > 0$, т.е. $\beta_{ik} > \alpha_{ik}$, при $\alpha_{ik} \neq 0$. Это условие может быть выполнено только в автокаталитических стадиях реакции. Действительно, в неавтокаталитической k -той стадии $\gamma_{ik} < 0$, если $\alpha_{ik} \neq 0$, т.е., если в какой-нибудь стадии происходит расход реагента u_i ($\alpha_{ik} \neq 0$), то образование того же компонента в той же стадии не происходит ($\beta_{ik} = 0$), поэтому $\gamma_{ik} = \beta_{ik} - \alpha_{ik} < 0$. Отсюда по (6) очевидно, что $a_i > 0$.

В автокаталитических стадиях $\beta_{ik} \neq 0$ при $\alpha_{ik} \neq 0$, и $\beta_{ik} > \alpha_{ik}$, т.е. в автокаталитических стадиях происходит авторепродукция i -того реагента и $\gamma_{ik} > 0$. Тогда по (6) видно, что a_i - может быть отрицательным. Таким об-

разом, из вышеизложенного материала напрашивается вывод: Если в течении двухкомпонентной реакции, происходящей по закону действующих масс, наблюдается колебательный режим, то в системе обязательно имеется, по крайней мере, одна автокаталитическая стадия.

Второй коэффициент характеристического многочлена определяется как сумма значений определителей 2-го порядка, построенных по элементам Якобиана, которые имеют вид: $J_{ij}J_{jj} - J_{ij}J_{ji}$, ($i > j, i, j = 1, 2, 3 \dots n$). Учитывая здесь соотношение (3), путем несложных преобразований, получаем:

$$a_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \alpha_{ik_1} \alpha_{jk_2} (\gamma_{ik_1} \gamma_{jk_2} - \gamma_{ik_2} \gamma_{jk_1}) \frac{\bar{v}_{k_1}}{\bar{u}_i} \frac{\bar{v}_{k_2}}{\bar{u}_j}, \quad k_1 \neq k_2, \quad k_1 = 1, 2 \dots m, \quad k_2 = 1, 2 \dots m. \quad (7)$$

Рассуждая так же, как при определении знака коэффициента a_1 , можно доказать, что знак коэффициента a_2 также положителен в неавтокаталитических реакциях. Если принимать во внимание необходимого условия существования автоколебаний [5], то можно придти о второму важному выводу: Для существования колебаний в неавтокаталитической системе реакций, число реагентов должно быть больше трех.

В трехкомпонентных автокаталитических системах реакций, которые описываются характеристическим многочленом третьего порядка, a_2 может быть отрицательной, и следовательно, в подобных системах возможно колебательное поведение.

Выражение a_3 через стехиометрические коэффициенты получается путем подстановки (3) в выражениях определителей 3-го порядка: $J_{ii}J_{jj}J_{ll} + J_{ij}J_{jk}J_{li} + J_{ik}J_{jl}J_{ji} - J_{ir}J_{jk}J_{lj} - J_{jr}J_{il}J_{li} - J_{lr}J_{ij}J_{ji}$ ($i < j < l$)

В результате необходимых вычислений, получается:

$$a_3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \left\{ \sum_{l>j}^n b_{31} b_{32} - \sum_{l \neq i, j}^n b_{31} (b_{33} + b_{34}) \right\} \frac{\bar{v}_{k_1}}{\bar{u}_i} \frac{\bar{v}_{k_2}}{\bar{u}_j} \frac{\bar{v}_{k_3}}{\bar{u}_l}, \quad (8)$$

здесь,

$$b_{31} = \alpha_{ik_1} \alpha_{jk_2} \alpha_{lk_3},$$

$$b_{32} = \gamma_{ik_1} \gamma_{jk_2} \gamma_{lk_3},$$

$$b_{33} = \gamma_{ik_2} \gamma_{jk_1} \gamma_{lk_3},$$

$$b_{34} = \gamma_{ik_3} \gamma_{jk_1} \gamma_{lk_2}, \quad k_1 \neq k_2 \neq k_3, \quad k_1 = 1, 2 \dots m, \quad k_2 = 1, 2 \dots m, \quad k_3 = 1, 2 \dots m.$$

Аналогичным образом выражаются другие коэффициенты характеристического многочлена через стехиометрические коэффициенты. Например, для a_4 получается:

$$a_4 = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \left\{ \sum_{l>j}^n \sum_{l>l}^n b_{41} b_{42} - \sum_{l>i}^n \left(\sum_{l>l}^n b_{41} b_{33} \gamma_{lk_1} + \sum_{l \neq i, j, l}^n b_{41} b_{34} \gamma_{lk_1} + \sum_{l>i}^n b_{41} (b_{45} - b_{44}) \right) \right\} \frac{\bar{v}_{k_1}}{\bar{u}_i} \frac{\bar{v}_{k_2}}{\bar{u}_j} \frac{\bar{v}_{k_3}}{\bar{u}_l} \frac{\bar{v}_{k_4}}{\bar{u}_h}, \quad (9)$$

здесь,

$$b_{41} = b_{31} \alpha_{hk_4},$$

$$b_{42} = b_{32} \gamma_{hk_4},$$

$$b_{43} = \gamma_{ik_4} \gamma_{jk_1} \gamma_{lk_2} \gamma_{hk_3},$$

$$b_{44} = \gamma_{ik_2} \gamma_{jk_1} \gamma_{lk_4} \gamma_{hk_3}, \quad k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq k_4, \quad k_1=1,2 \dots m, \quad k_2=1,2 \dots m, \quad k_3=1,2 \dots m, \quad k_4=1,2 \dots m.$$

В этих формулах и - стационарная скорость k_i -той реакции и стационарная концентрация i -того компонента, соответственно.

Полученные выражения и способ их получения имеют ряд преимуществ перед существующими методами вычисления коэффициентов характеристического уравнения: во-первых, этот способ проще существующих [6,8]; во-вторых, коэффициенты a_i - легко программируются в средствах электронного вычисления, в-третьих, выражения (6-9) дают возможность поставить обратный вопрос: задавая матрицу стехиометрических коэффициентов, можно выявить кинетические возможности системы. Другими словами, изменяя элементы матрицы стехиометрических коэффициентов (каждая матрица соответствует одному механизму реакций) можно менять кинетические свойства гипотетической системы реакций и изучать кинетические возможности системы по данному механизму и "конструировать" реакционные системы с заданными критическими свойствами.

О ВОЗМОЖНОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО РЕЖИМА В ТРЕХ- КОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ МОНО И БИ- МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Выбор именно трехкомпонентных систем не случаен. Возможность колебаний в двухкомпонентных системах была показана Лотка [9,10]. Однако системы Лотки являются консервативными и "тонкими" системами и эти обстоятельства существенно сужают область применения этих моделей. Кроме этого, проведенный нами анализ показал [11], что в двухкомпонентной системе реакций не имеется ни одна другая схема реакций с незатухающим колебательным поведением кроме системы Лотки.

Возможность колебаний в трехкомпонентных неконсервативных системах с моно- и бимолекулярными стадиями была рассмотрена ранее [12] и показана, что имеется только одна схема с колебательным поведением. Однако, с использованием вышеизложенного подхода нам удалось найти не одну, а несколько трехкомпонентных схем с колебательным поведением.

Качественное поведение трехкомпонентной системы реакции описывается следующим характеристическим уравнением:

$$\lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 = 0 \quad (10)$$

Для существования колебательного режима необходимо, чтобы или $a_1 < 0, a_3 > 0$, или $a_2 < 0, a_3 > 0$, или $a_1 < 0, a_2 < 0, a_3 > 0$. Коэффициенты a_i в (10) определяются вкладами подсистем, состоящих из i компонентов, участвующих в реакции [6,7]. Следовательно, a_2 определяется как сумма вкладов двухкомпонентных подсистем. Двухкомпонентных фрагментов реакции, вклады которых отрицательны, будем называть критическими фрагментами второго порядка. Таким образом, существование колебательного режима в трехкомпонентной системе связано с наличием в критических фрагментах второго порядка. Учитывая это обстоятельство, для обнаружения возможных кинетических схем с колебательным поведением, была поставлена обратная кинетическая задача: генерировать всевозможные матрицы стехиометрических коэффициентов, соответствующих химическим системам с колебательными поведением. С этой целью, проводился поиск трехкомпонентных систем в рамках следующих требований:

- 1) Необходимо наличие критического фрагмента второго порядка;
- 2) Все стадии реакций протекают по закону действующих масс;
- 3) Стехиометрические коэффициенты реагентов не больше двух;
- 4) Число стадий должно быть минимальным.

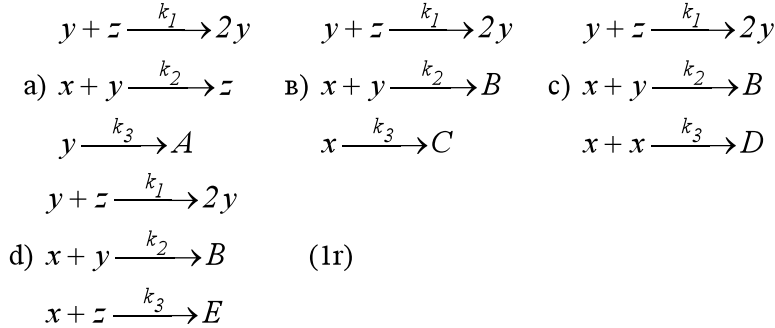
В рамках этих требований получились около 100 различных схем с тремя реакционными стадиями. В результате анализа устойчивости стационарных состояний всех полученных схем, получилось четыре теоретических систем реакций. Общей чертой всех схем является то, что все системы содержат автокаталитические стадии. С кинетической точки зрения, именно эти автокаталитические стадии оказывают дестабилизирующее влияние на устойчивость стационарного состояния реакционной системы. В этом смысле, автокаталитические стадии напоминают "отрицательного трения" в неконсервативных механических колебательных системах. Однако, истинно химические системы не должны содержать автокаталитические стадии. Но это не означает, что автокаталитические стадии не имеют реальный химический смысл. В реальных химических реакционных системах скорости разных стадий имеют разные масштабы измерения. Кинетические свойства системы в целом определяются скоростями наиболее медленных стадий реакции. При этом представляется возможной применять теорему Тихонова о медленном параметре [13], в результате чего в системе дифференциальных уравнений, описывающая кинетику реакции, появляются члены, соответствующие автокаталитическим стадиям. Верность этого утверждения можно обосновать более строго, по теореме Корзухина [14]: Всегда можно построить химическую систему кинетических уравнений, поведение которой сколь угодно точно совпадает с поведением заданной системы кинетических уравнений:

$$dX_j/dt = \Psi_j(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

где $\Psi_j(x_1, x_2, \dots, x_n)$ - любые полиномы с целыми неотрицательными степенями ($j, i = 1, 2, \dots, n$).

Таким образом, автокаталитическая стадия может быть представлена как достаточно быстрая не автокаталитическая реакция размножения частиц, т.е. стадия "мгновенного размножения".

Таким образом, в результате поиска трехкомпонентных систем с колебательным поведением получились следующие схемы:



Здесь, компоненты A, B, C, D, E являются резервуарными, т.е. концентрации этих реагентов не влияют на кинетику соответствующих систем. Как видно из схемы, для поддержания стационарного течения по данной схеме, некоторые из реагентов должны поступать в реактор извне.

Бифуркационный анализ реакционных схем, представленных в пунктах $a)$ и $e)$ рассмотрены в [15]. В этой работе подробно остановимся на анализе стабильности стационарного состояния схемы, приведенной в пункте $c)$. Реакционная схема, представленная в пункте $c)$, описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx}{dt} &= v_{ox} - k_2 xy - 2k_3 x^2 \\
 \frac{dy}{dt} &= k_1 zy - k_2 xy \\
 \frac{dz}{dt} &= v_{oz} - k_1 zy.
 \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь, v_{ox} и v_{oz} - постоянные скорости притока реагентов X и Z , соответственно. Система имеет одно стационарное состояние с координатами:

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{v_{ox} - v_{oz}}{2k_3}}; \bar{y} = \frac{v_{oz}}{k_2 \sqrt{\frac{v_{ox} - v_{oz}}{2k_3}}}; \bar{z} = \frac{k_2}{k_1} \sqrt{\frac{v_{ox} - v_{oz}}{2k_3}}. \quad (12)$$

С другой стороны, имеются положительные решения системы неравенств

$$\sum_{k=1}^3 \gamma_{ik} s_k \leq 0, (i = 1, 2, 3), \quad (13)$$

которые означают, что решения системы (11) ограничены в фазовой плоскости. Следовательно, если вывести систему (11) из стационарного состояния, то фазовые траектории не могут уходить в бесконечность. При этом, в зависимости от знака коэффициентов характеристического уравнения (10), фазовая точка может вернуться в исходное стационарное состояние или вращаться вокруг этой стационарной точки.

Коэффициенты характеристического уравнения (10) для системы (11) имеют вид:

$$a_1 = 4k_3 \sqrt{\frac{(v_{ox} - v_{oz})}{2k_3}} + \frac{v_{oz}}{\sqrt{\frac{(v_{ox} - v_{oz})}{2k_3}}} \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right); \quad (14)$$

$$a_2 = (k_1 - k_2)v_{oz} + \frac{2k_1k_3v_{oz}}{k_2} \left(\frac{v_{oz}}{v_{ox} - v_{oz}} + 2\right); \quad (15)$$

$$a_3 = 4k_2k_3v_{oz} \sqrt{\frac{(v_{ox} - v_{oz})}{2k_3}}. \quad (16)$$

Из этих формул видно, что a_1 и a_3 положительны при всех положительных значениях параметров. Если при этом $a_2 > 0$, то устойчиво единственное стационарное состояние. При $a_2 < 0$, устойчивость стационарного состояния нарушается и поэтому возникает предельный цикл вокруг этого состояния, т.е. возникает устойчивые колебания в системе реакций. Таким образом, для возникновения колебаний в рассмотренной системе необходимо, чтобы $k_1 < k_2$. Если при этом первое слагаемое в (15) численно больше второго, то a_2 будет отрицательной и в системе возможно колебательное поведение.

Достаточным условием того, что трехкомпонентные системы имели колебательное поведение, является отрицательность дискриминанта (D)

$$D = a_1^2 a_2^2 - 4a_2^3 - 4a_1^3 a_3 + 18a_1 a_2 a_3 - 27a_3^2$$

характеристического уравнения (10). Если $D < 0$, это значит, что (10) будет иметь два комплексно-сопряженных корня. Однако это условие является необходимым, но не достаточным условием для незатухающих колебаний, так как если $D < 0$ и все коэффициенты (10) положительны, то комплексно-сопряженные корни будут иметь отрицательную действительную часть и следовательно, возникающие колебания будут затухающими. Для незатухающих колебаний, уравнение (10) должно иметь хотя бы один отрицательный коэффициент. Действительно, при $D < 0$ всегда возможны колебательные решения характеристического уравнения (10) и, если $a_1 < 0$ или $a_2 < 0$, то по правилу знаков Декарта [16], реальные части комплексных корней будут положительными, т.е. будут дестабилизировать единственное стационарное состояние. Эти обстоятельства являются достаточным условием существования предельных циклов в динамике рассмотренной системы реакций.

Концентрационные колебания реагентов рассмотренной реакционной системы, которые получились в результате численного решения системы (11), показаны на рис. 1.

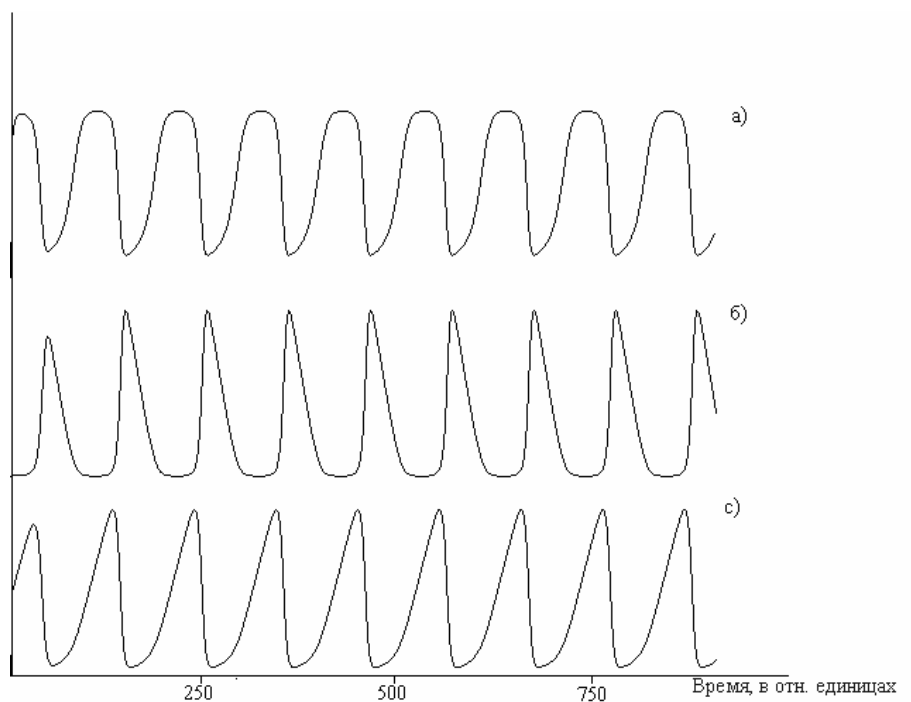


Рисунок 1. Концентрационные колебания реагентов реакционной системы (1г-(с)): а)-X, б)-Y и с)-Z, соответственно. Кривые получились для стационарных концентраций $[x] = 7,9 \cdot 10^4$, $[y] = 3,6 \cdot 10^4$, $[z] = 2,77 \cdot 10^3$, при значениях постоянных скоростей: $k_1 = 100$, $k_2 = 350$, $k_3 = 80$, $\nu_{ox} = 2,0 \cdot 10^4$, $\nu_{oz} = 1,0 \cdot 10^4$.

Аналогичным образом можно исследовать устойчивости стационарного состояния реакционной системы (1г-(d)). Пропуская соответствующие математические выкладки, только отметим, что система (1г-(d)) имеет более широкие возможности для возникновения незатухающих колебаний. На рис. 2 показаны незатухающие концентрационные колебания реагентов реакционной схемы (1г-(d)).

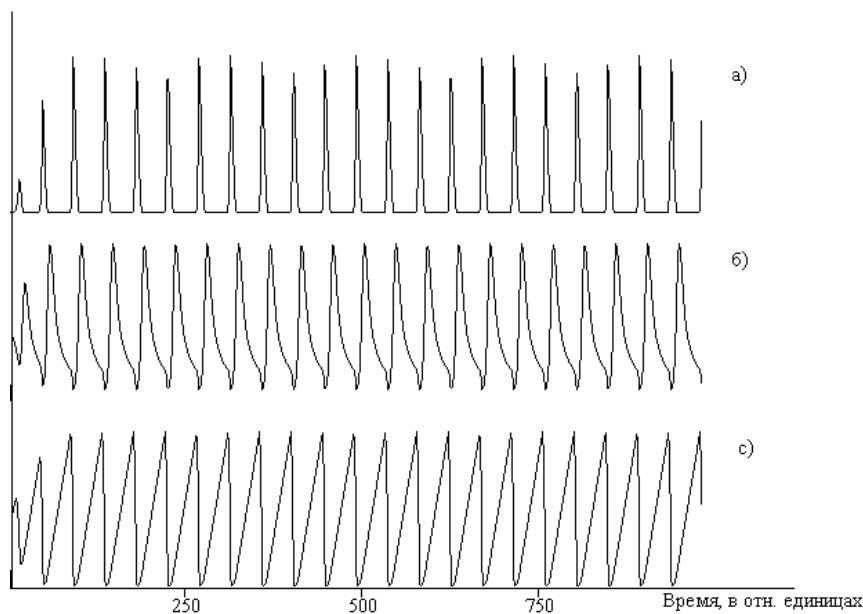


Рисунок 2. Концентрационные колебания реагентов реакционной системы (1г-(d)): а)-X, б)-Y и в)-Z, соответственно. Кривые получились для стационарных концентраций $[x] = 1,58 \cdot 10^4$, $[y] = 1,58 \cdot 10^3$, $[z] = 3,16 \cdot 10^3$, при значениях постоянных скоростей: $k_1=100$, $k_2=200$, $k_3=400$, $\nu_{ox}=6,0 \cdot 10^4$, $\nu_{oz}=1,0 \cdot 10^4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье рассмотрена возможность возникновения колебательного режима в системах простых химических реакций с минимальным числом реагентов. Невозможность бифуркаций в двухкомпонентных реакциях с моно- и бимолекулярными стадиями была показана ранее [17]. Наш анализ приводит к выводу о том, что неконсервативная минимальная система реакций возможна в трехкомпонентных системах, описываемая характеристическим многочленом третьего порядка. Ранее была найдена только одна модель реакций в трехкомпонентных системах [12]. В этих работах показано, что колебание в единственной трехкомпонентной системе возникает в результате бифуркации Хопфа. Наш подробный анализ стабильности стационарного состояния трехкомпонентных реакционных систем выявил несколько схем открытой трехкомпонентной реакции с моно- и бимолекулярными стадиями, в которой возможны концентрационные колебания.

Общей чертой для всех трехкомпонентных систем с колебательным поведением является наличие автокаталитической стадии во всех системах. Автокаталитические стадии являются дестабилизирующими факто-

рами стационарных состояний. В этом смысле автокатализ напоминает "отрицательного трения" в механических колебательных системах.

Предложенные системы реакций имеют также биологический интерес. Уже хорошо известно, что автокаталитические стадии описывают авторепродукцию биологических систем, которая имеет реальный биологический смысл в популяционной кинетике. С этой точки зрения, рассмотренные выше схемы не составляют исключения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.:Наука. 1988. 380с.
2. Field R.J.& Gyorgyi L. Chaos in Chemistry and Biochemistry, L.: World Scientific. 1993. 296 с.
3. Strogatz S.H., Nonlinear Dynamics and Chaos, L.: Addison Wesley: Reading. 1994. 300 с.
4. Вольперт А.И. // Мат.сборник, 1972. Т. 88. С.578
5. Иванова А.Н. // Кинетика и катализ, 1979. Т.22. С.1019.
6. Байрамов Ш.К. // Биохимия, 1999. Т.64. С. 764
7. Bayramov Sh.K. // Physics (Baku), 2001. V.7. P. 13.
8. Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л. //Кинетика и катализ, 1979. Т. 20. С. 1541.
9. Lotka A.J. // J.Am.Chem.Soc.,1910. V.42. P. 1595.
10. Lotka A.J. // J.Phys.Chem., 1920. V.14. P. 271.
11. Байрамов Ш.К. //Докл.НАН Азербайджанской Респ., 2001. Т.4. С.64.
12. Wilhelm T., Heinrich R., // Nonlinear World, 1997. V.4. P.295.
13. Тихонов А.Н. // Матем. Сборник, 1952. Т.31. С. 73
14. Корзунин М.Д. Жаботинский А.М. // В сб. Молекулярная биофизика /под ред. Г.М.Франка/ М.: Наука.1965 . с.52.
15. Байрамов Ш.К. // Биохимия, 2002. Т. 67. С. 918.
16. Корн Г., Корн Т., Справочник по математике, М., Наука.1984. 540с.
17. Hanusse P. // C.R.Acad.Sci.Paris. 1973. V.277. P. 263.

STEXIOMETRİK ƏMSALLAR VƏ BİOLOJİ PROSESLƏRİN QEYRİ-XƏTTİ KİNETİKASI: ÜÇKOMPONENTLİ SİSTEMLƏRDƏ KONSENTRASIYA RƏQSLƏRİNİN NƏZƏRİ MÜMKÜNLÜYÜ

Ş.Q.BAYRAMOV, F.S.SADIXOV

XÜLASƏ

Məqalədə qeyri-xətt dinamik sistemlərin bifurkasion analiz metoduna baxılmışdır. Sistem xarakteristik çoxhədlisinin əmsalları sistemin reagentlərinin stexiometrik əmsalları ilə ifadə olunmuşdur. Tərs kinetik məsələ qoyularaq, konsentrasiya rəqsləri yarada bilən üçkomponentli kimyəvi reaksiya sistemlərinin riyazi modelləri təklif olunmuşdur.

**STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS AND
NONLINEAR KINETICS OF BIOLOGICAL PROCESSES:
THE THEORETICAL POSSIBILITY CONCENTRATION
OSCILLATIONS in THREE-COMPONENT SYSTEMS**

Sh.K.BAYRAMOV, F.S.SADIKHOV

SUMMARY

The method of bifurcation analysis of nonlinear dynamic systems is considered. Characteristic polynomial coefficients of system are expressed by stoichiometric coefficients of reagents. The reverse kinetic problem is putted and the theoretical models of three-component chemical reaction with oscillation behavior are suggested.