

## 糖酵解模型双曲型反应 - 扩散方程的非线性行为

龚玉斌

(烟台师范学院物理系, 山东 264025)

关键词: 糖酵解反应模型, 双曲型反应 - 扩散方程, 非线性

化学振荡和化学波是化学反应中出现的一类重要的非线性现象. 研究该现象的一个主要方法就是建立相应的反应 - 扩散方程并求解和讨论. 通常, 人们往往只考虑中间物浓度的时间变化而不考虑浓度扩散流矢量的变化, 因而只能得到抛物型方程. 尽管用该类方程可以研究化学反应的某些规律, 但存在不少问题, 波速发散就是其中之一<sup>[1,2]</sup>. 另外, 抛物型方程是在假设力与流满足线性关系的基础上导出的, 并认为它们均不随时间变化, 这与实际不符. 因此, 抛物型方程描述化学反应存在诸多缺陷. 近来, 双曲型反应 - 扩散方程受到人们的关注, 它是在考虑扩散流的变化及力与流满足非线性关系的条件下导出的, 研究表明它有很多优点<sup>[3,4]</sup>.

描述糖酵解反应的一个著名模型就是 Sel'kov 模型<sup>[5]</sup>及其修正模型<sup>[6]</sup>. 关于修正 Sel'kov 模型的抛物型反应 - 扩散方程已有研究<sup>[7]</sup>. 本文将对其双曲型方程的非线性行为作初步研究.

### 1 模型与方程

修正 Sel'kov 模型包括三个可逆步骤



其中 A、B 浓度可由实验控制, S 和 P 浓度随时间变化且假定是空间位置函数. 设系统温度均匀, 无对流、无热流和切应力, 流体不可压缩以及唯象系数满足  $L_{sp} = L_{ps} = 0$ . 按照化学反应动力学理论<sup>[3]</sup>, 系统 (1) 的双曲型反应 - 扩散方程为

$$\begin{aligned} \partial_t \rho_P &= -\nabla \cdot \vec{J}_P + k_2 \rho_S \rho_P^2 - k_{-2} \rho_P^3 - k_3 \rho_P + k_{-3} \rho_B \\ \partial_t \rho_S &= -\nabla \cdot \vec{J}_S + k_1 \rho_A - k_{-1} \rho_S - k_2 \rho_P^2 + k_{-2} \rho_P^3 \\ \partial_t \vec{J}_P &= -(k_B T / m_P) \nabla \rho_P - L_{PP} \vec{J}_P \\ \partial_t \vec{J}_S &= -(k_B T / m_S) \nabla \rho_S - L_{SS} \vec{J}_S \end{aligned} \quad (2)$$

1996-09-16 收到初稿, 1996-12-23 收到修改稿.

这里  $\partial_t = \partial/\partial t$ . 引入标度变换  $\tau = k_3 t$ ,  $\xi = \bar{r}/L$ ,  $X = \rho_p / (k_3/k_2)^{1/2}$ ,  $Y = \rho_s / (k_3/k_2)^{1/2}$ ,  $\bar{u} = \bar{J}_p / L k_3 (k_3/k_2)^{1/2}$ ,  $\bar{v} = \bar{J}_s / L k_3 (k_3/k_2)^{1/2}$ ,  $A = (k_1/k_3)(k_2/k_3)^{1/2} \rho_A$ ,  $B = (k_{-3}/k_3)(k_2/k_3)^{1/2} \rho_B$ ,  $K = k_{-2}/k_2$ ,  $R = k_{-1}/k_3$ , 方程 (2) 变为

$$\begin{aligned} \partial_\tau X &= -\nabla_\xi \cdot \bar{u} + B - X + X^2 Y - K X^3 \\ \partial_\tau Y &= -\nabla_\xi \cdot \bar{v} + A - R Y - X^2 Y + K X^3 \\ \partial_\tau \bar{u} &= -N_{rd} f (\hat{D}_x \nabla_\xi X + \bar{u}) \\ \partial_\tau \bar{v} &= -N_{rd} f^{-1} (\hat{D}_y \nabla_\xi Y + \bar{v}) \end{aligned} \quad (3)$$

反应-扩散数  $N_{rd}$  定义为  $N_{rd} = [k_B T / (m_p m_s)^{1/2}] k_3^{-1} (D_s D_p)^{-1/2}$ ; 其余参数为  $f = (m_s D_s / m_p D_p)^{1/2}$ ,  $\hat{D}_x = \hat{D}_p = D_p / (k_3 L^2)$ ,  $\hat{D}_y = \hat{D}_s = D_s / (k_3 L^2)$ . 扩散系数  $D_p$  和  $D_s$  是矩阵  $D_{ij} = (k_B T / m_i) (L^{-1})_{ij}$  中的对角元素, 式中  $m_i$  是质量 ( $i = S, P$ ).

将方程组 (3) 写成波动方程. 把 (3) 式前二个方程对  $\tau$  求微商, 然后利用后二个方程便得到二阶偏微分方程

$$\partial_\tau^2 Z + \bar{N}_{rd} H \partial_\tau Z - \bar{N}_{rd} D \nabla_\xi^2 Z = \bar{N}_{rd} R(X, Y) \quad (4)$$

其中  $\bar{N}_{rd} = N_{rd} f$ ,  $Z = \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix}$ ,  $R = \begin{bmatrix} B - X + X^2 Y - K X^3 \\ (A - R Y - X^2 Y + K X^3) f^{-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & f^{-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B - X + X^2 Y \\ A - R Y - X^2 Y - K X^3 \end{bmatrix} = f_2 R'$ ,  $D = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & f^{-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{D}_x & 0 \\ 0 & \hat{D}_y \end{bmatrix} = f_2 \hat{D}$ ,  $H = \begin{bmatrix} H_{xx} & H_{xy} \\ H_{yx} & H_{yy} \end{bmatrix}$ ,  $H_{xx} = 1 + (1 - 2XY + 3KX^2) / \bar{N}_{rd}$ ,  $H_{xy} = -X^2 / \bar{N}_{rd}$ ,  $H_{yx} = (2XY - 3KX^2) / \bar{N}_{rd}$ ,  $H_{yy} = f^{-2} + (R + X^2) / \bar{N}_{rd}$ .

显然, 当  $\bar{N}_{rd} \rightarrow \infty$  时, 方程 (4) 变为抛物型方程

$$\partial_t Z - \hat{D} \nabla_\xi^2 Z = R'(X, Y) \quad (5)$$

系统 (3) 的特征方程为

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 & 1 \\ N_{rd} \hat{D}_x f & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & N_{rd} \hat{D}_y / f & 0 & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

特征值为  $\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{N_{rd} \hat{D}_x f}$ ,  $\lambda_{3,4} = \pm \sqrt{N_{rd} \hat{D}_y / f}$ . 可见波速正比于  $\sqrt{N_{rd}}$ , 当  $N_{rd} \rightarrow \infty$  时波速发散, 此时双曲型系统变为抛物型系统. 故可得结论: 抛物型系统是当双曲型系统  $\bar{N}_{rd} \rightarrow \infty$  (或波速趋于无穷大) 时的极限情况. 而波速发散不符合实际, 因此双曲型系统更适于描写化学反应.

下面采用  $\lambda$ - $\omega$  模型法<sup>[8]</sup>, 对此作进一步分析.

反应源项

$$R'(X, Y) = \begin{bmatrix} \lambda & -\omega \\ \omega & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (6)$$

其中  $\lambda$ 、 $\omega$  是  $r=(X^2+Y^2)^{1/2}$  的实函数,  $R'$  仍是  $X$  和  $Y$  的立方型函数. 假定  $\lambda(r)$  在  $r_0$  处有唯一零值  $\lambda(r_0)=0$ , 且  $\omega(r_0)\neq 0$ . 方程 (4) 中的  $R$  为

$$R = \begin{bmatrix} \lambda & -\omega \\ \omega f^{-2} & \lambda f^{-2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = f_2 R'$$

令  $f=1, \hat{D}_x=\hat{D}_y=1$ , 得

$$R = \begin{bmatrix} \lambda & -\omega \\ \omega & \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = R'$$

及

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \bar{N}_{rd}^{-1} \begin{bmatrix} \lambda & -\omega \\ \omega & \lambda \end{bmatrix} - \bar{N}_{rd}^{-1} \begin{bmatrix} X\lambda_x - Y\omega_x & X\lambda_y - Y\omega_y \\ X\omega_x + Y\lambda_x & X\omega_y + Y\lambda_y \end{bmatrix}$$

其中  $\lambda_x=\partial\lambda/\partial X$ ,  $\omega_y=\partial\omega/\partial Y$ , 等等. 用极坐标表示, 令

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = r \begin{bmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{bmatrix}$$

方程 (4) 变为

$$\begin{aligned} r_{rr} - r\theta_r^2 - \bar{N}_{rd}(r_{\xi\xi} - r\theta_{\xi}^2) + (N_{rd} - \lambda)r_r + r\theta_r\omega - r\lambda_r r_r &= \bar{N}_{rd}r\lambda \\ r\theta_{rr} + 2r_r\theta_r - \bar{N}_{rd}(2r_{\xi}\theta_{\xi} + r\theta_{\xi\xi}) - r_r\omega + r(\bar{N}_{rd} - \lambda)\theta_r - r\omega_r r_r &= \bar{N}_{rd}r\omega \end{aligned} \quad (7)$$

下标 “ $r$ ” 和 “ $\xi$ ” 表示求偏微商, 下标 “ $r$ ” 表示求微商.

若存在极限环, 有  $r=\alpha$ ,  $\alpha$  为常数. 为求行波解, 令  $\theta=\sigma\tau-k\xi$ , 则由 (7) 式解得

$$\sigma^2 = \frac{[k^2 - \lambda(\alpha)]\bar{N}_{rd}}{2(1 - \frac{\lambda(\alpha)}{2\bar{N}_{rd}})}$$

故波速为

$$c = \frac{\sigma}{k} = \left(\frac{\bar{N}_{rd}}{2}\right)^{1/2} \left(\frac{1 - \lambda(\alpha)/k^2}{1 - \lambda(\alpha)/2\bar{N}_{rd}}\right)^{1/2} \quad (8)$$

而由文献 [9] 知抛物型系统波速为  $c=\omega(\alpha)/\lambda(\alpha)^{1/2}$ . 所以当极限环接近  $r_0$  时,  $\lambda(\alpha) \rightarrow 0$ , 抛物型系统波速发散. 但由 (8) 式知,  $c \rightarrow (\bar{N}_{rd}/2)^{1/2}$ , 可见, 抛物型系统的行波解只能表达极限环邻近的情况, 在极限环处不适用, 而双曲型系统仍能适用. 这是二者的一个显著区别.

## 2 稳定分析

### 2.1 空间均匀定态

如果系统空间均匀, 有  $\nabla_{\xi}^2 Z_h=0$ , 方程 (4) 变为

$$\partial_r^2 Z_h + \bar{N}_{rd} H_h \partial_r Z_h = \bar{N}_{rd} R(X_h, Y_h) \quad (9)$$

其中  $Z_h$ ,  $X_h$  和  $Y_h$  表示空间均匀解,  $H_h$  是相应的  $H$  值. 均匀定态解定义为  $\partial_r Z_0=0$ , 由 (9) 式得一对代数方程

$$B - X_0 + X_0^2 Y_0 - K X_0^3 = 0$$

$$A - RY_0 - X_0^2 Y_0 + KX_0^3 = 0$$

变形后即

$$Y_0 = (A + B - X_0)/R \quad (10)$$

$$KX_0^3 + a_2 X_0^2 + a_1 X_0 + a_0 = 0 \quad (11)$$

其中  $a_2 = -(A+B)/(1-KR)$ ,  $a_1 = R/(1-KR)$ ,  $a_0 = -RB/(1-KR) = -Ba_1$ . 参数  $A$  和  $B$  可由实验选择, 因此下面研究  $A$  和  $B$  的变化对系统稳定性的影响

令新参数为  $(B, C)$ , 且  $C=A+B$ . 设  $(X_0, Y_0)$  为定态, 小扰动为  $x=X-X_0, y=Y-Y_0$ , 将波动方程线性化

$$\partial_r^2 Z_l + \bar{N}_{rd} H_0 \partial_r Z_l = \bar{N}_{rd} R_0 Z_l \quad (12)$$

其中  $Z_l = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ ,  $R_0 = \begin{bmatrix} -1 + 2X_0 Y_0 - 3KX_0^2 & X_0^2 \\ (-2X_0 Y_0 + 3KX_0^2)f^{-2} & -(R - X_0^2)f^{-2} \end{bmatrix}$ ,  $H_0 = \begin{bmatrix} H_{xx}^0 & H_{xy}^0 \\ H_{yx}^0 & H_{yy}^0 \end{bmatrix}$ ,  $H_{xx}^0 = 1 +$

$(1 - 2X_0 Y_0 + 3KX_0^2)/\bar{N}_{rd}$ ,  $H_{xy}^0 = -X_0^2/\bar{N}_{rd}$ ,  $H_{yx}^0 = (2X_0 Y_0 - 3KX_0^2)/\bar{N}_{rd}$ ,  $H_{yy}^0 = f^{-2} + (R + X_0^2)/\bar{N}_{rd}$ .

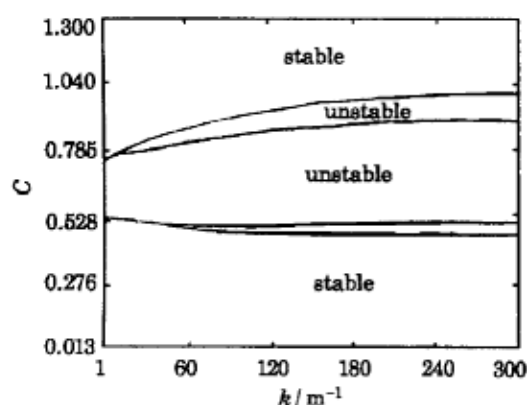


图 1 双曲型系统稳定性相图

Fig.1 Stability phase diagram for the hyperbolic system with  $R=0.1$ ,  $K=1$ ,  $f=1$  and  $B=0.09$

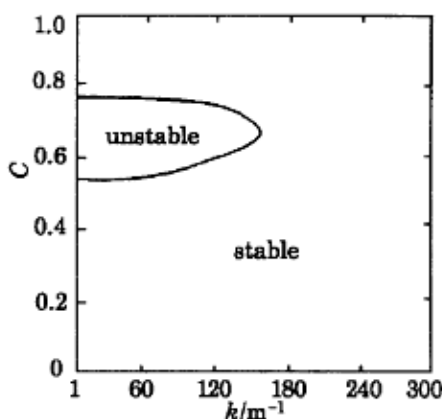


图 2 抛物型系统稳定性相图

Fig.2 Stability phase diagram for the parabolic system with  $R=0.1$ ,  $K=1$ ,  $f=1$  and  $B=0.09$

## 2.2 非均匀定态

对于不均匀空间, 定态条件  $\partial_r Z_l = 0$ , 方程 (4) 变为

$$-D\nabla_\xi^2 Z_l = R_l(X, Y) \quad (13)$$

线性化后为

$$-\nabla_\xi^2 Z_l = M Z_l + \Lambda(x, y) \quad (14)$$

其中  $Z_l = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$ ,  $M = -D^{-1}R_0$ ,  $\Lambda(x, y) = D^{-1} \begin{bmatrix} Kx^3 + (3KX_0 - Y_0)x^2 - x^2y - 2X_0xy \\ -f^{-2}[Kx^3 + (3KX_0 - Y_0)x^2 + x^2y + 2X_0xy] \end{bmatrix}$

略去  $\Lambda$  项, 得线性方程

$$\nabla_\xi^2 Z_l = M Z_l \quad (15)$$

将 (15) 与 (12) 结合, 并利用 Fourier 变换  $Z_i = \sum_{\omega} \sum_k \Phi(k, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{\xi} - \omega\tau)]$ , 得线性化代数方程组

$$(-\omega^2 I - i\omega \bar{N}_{rd} H_0 + k^2 \bar{N}_{rd} D + N_{rd} DM) \Phi(k, \omega) = 0$$

特征方程为四次多项式

$$P_4(z, k) = z^4 + Pz^3 + Qz^2 + Tz + S = 0 \quad (16)$$

其中  $K_{xx} = k^2 D_{xx} + (DM)_{xx}$ ,  $K_{yy} = k^2 D_{yy} + (DM)_{yy}$ ,  $P = \bar{N}_{rd}(H_{xx}^0 + H_{yy}^0)$ ,  $Q = \bar{N}_{rd}(K_{xx} + K_{yy}) + \bar{N}_{rd}^2(H_{xx}^0 H_{yy}^0 - H_{xy}^0 H_{yx}^0)$ ,  $T = \bar{N}_{rd}^2[K_{xx} H_{yy}^0 + K_{yy} H_{xx}^0 - H_{xy}^0 (DM)_{yx} - H_{yx}^0 (DM)_{xy}]$ ,  $S = \bar{N}_{rd}^2[K_{xx} K_{yy} - (DM)_{xy} (DM)_{yx}]$ .

令  $l_x = \bar{N}_{rd}$ ,  $l_y = \bar{N}_{rd}/f^2$ ,  $\varepsilon_x = \bar{N}_{rd} \hat{D}_x$ ,  $\varepsilon_y = \bar{N}_{rd} \hat{D}_y/f^2$ , 并简记  $A_1 = 1 - 2X_0 Y_0 + 3K X_0^2$ ,  $A_2 = -X_0^2$ ,  $B_1 = -3K X_0^2 + 2X_0 Y_0$ ,  $B_2 = R + X_0^2$  及  $\alpha_1 = \varepsilon_x + \varepsilon_y$ ,  $\alpha_2 = \varepsilon_x(l_y + B_2) + \varepsilon_y(l_x + A_1)$ ,  $\alpha_3 = B_2 \varepsilon_x l_y + A_2 \varepsilon_y l_x$ ,  $\beta_1 = (B_2 + A_1)(l_x + l_y) + l_x l_y + A_1 B_2 - A_2 B_1$ ,  $\beta_2 = (A_1 B_2 - A_2 B_1)(l_x + l_y) + l_x l_y (B_2 + A_1)$ ,  $\beta_3 = (A_1 B_2 - A_2 B_1) \times l_x l_y$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_x \varepsilon_y$ , 就可把  $P$ 、 $Q$  等写成

$$\begin{aligned} P &= B_2 + A_1 + l_x + l_y & Q &= \alpha_1 k^2 + \beta_1 \\ T &= \alpha_2 k^2 + \beta_2 & S &= \varepsilon k^4 + \alpha_3 k^2 + \beta_3 \end{aligned} \quad (17)$$

根据 Hurwitz 条件<sup>[10]</sup>, 要使系统 (12) 和 (15) 稳定, 须满足

$$P > 0, \quad PQ - T > 0, \quad PQT - T^2 - P^2 S > 0 \quad (18)$$

令  $PQ - T = 0$ ,  $PQT - T^2 - P^2 S = 0$ , 给定  $B$  值, 可得  $C \sim k$  稳定性曲线如图 1. 在曲线上根的实部为零, 解随时间振荡.

对于抛物型系统, 线性方程为

$$\partial_\tau Z_i - \hat{D} \nabla_\xi^2 Z_i = -\hat{D} M Z_i \quad (19)$$

特征方程为

$$z^2 + P'z + Q' = 0 \quad (20)$$

其中  $P' = A_1 + B_2 + (\hat{D}_x + \hat{D}_y)k^2 = A_1 + B_2 + (l_x l_y)^{-1}(\varepsilon_x l_y + \varepsilon_y l_x)k^2$ ,  $Q' = \hat{D}_x \hat{D}_y k^4 + (A_1 \hat{D}_y + B_2 \hat{D}_x)k^2 + A_1 B_2 - B_1 A_2 = f^2 S$ . 系统稳定的 Hurwitz 条件为  $P' > 0$ ,  $Q' > 0$ . 图 2 给出了  $P' = 0$  曲线. 可见抛物型系统有波数最大值, 其外均为稳定区. 但从图 1 可见双曲型系统无波数最大值, 不稳定区域也大得多.

### 3 一维数值解

利用 Fourier 谱方法<sup>[11]</sup> 计算了  $X$ 、 $Y$  和  $\bar{u}$ 、 $\bar{v}$  的功率谱. 设反应开始时系统是充分搅拌均匀的. 取边界条件:  $X(0, t) = X(1, t) = 0.2$ ,  $Y(0, t) = Y(1, t) = 0.2$ ; 初始条件:  $X(\xi, 0) = 0.2$ ,  $Y(\xi, 0) = 0.2$ ,  $\bar{u}(\xi, 0) = \bar{v}(\xi, 0) = 0$ . 参数值取  $\hat{D}_x = 0.006$ ,  $\hat{D}_y = 0.0016$ ,  $f = 1$ .

图 3 表示双曲型系统 (3)  $X$  和  $Y$  的功率谱.  $N_{rd} = 0.1$  时有三个基频 (实线所示), 当  $N_{rd} = 0.01$  时, 功率谱变宽且混乱, 表明出现混沌 (虚线所示). 图 4 表示  $N_{rd} = 0.1$  时  $\bar{u}$ 、 $\bar{v}$  的功率谱 (实

线) 和  $N_{rd}=0.01$  时的情况 (虚线). 可见其变化规律与  $X$ 、 $Y$  相反.  $N_{rd}=0.1$  时有混沌出现, 而  $N_{rd}=0.01$  时谱较有规律. 这表明变量  $(X, Y)$  和  $(\bar{u}, \bar{v})$  的随机性作了交换. 这一结果显示当物质扩散时间尺度与浓度变化的尺度可以比较时, 双曲性变得尤为重要.

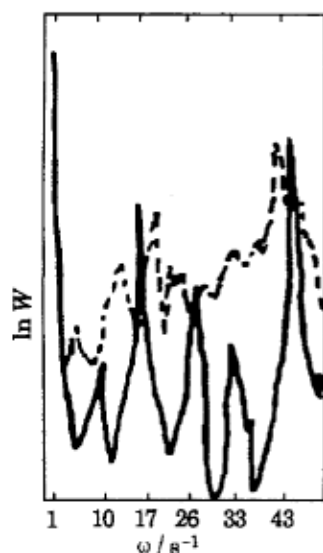


图 3 双曲型系统  $X$ 、 $Y$  的功率谱  
Fig.3 Power spectrum of  $X$  and  $Y$   
for the hyperbolic system  
Solid line shows  $N_{rd}=0.1$  and dotted  
line shows  $N_{rd}=0.01$ ,  $W$ : power

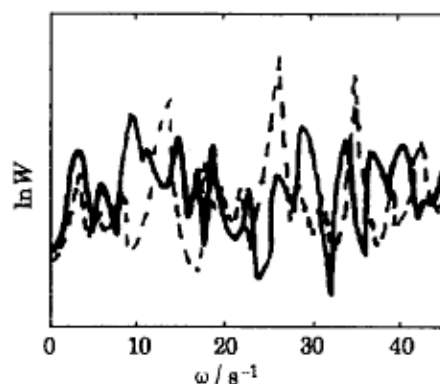


图 4 双曲型系统  $\bar{u}$ 、 $\bar{v}$  的功率谱  
Fig.4 Power spectrum of  $\bar{u}$   
and  $\bar{v}$  for the hyper-  
bolic system  
Solid line shows  $N_{rd}=0.1$   
and dotted line shows  
 $N_{rd}=0.01$ ,  $W$ : power

#### 4 结论

对于糖酵解模型 (修正 Sel'kov 模型) 可得以下结论: (1) 抛物型反应 - 扩散方程是双曲型方程当反应 - 扩散数趋于无穷大时的极限情形; (2) 二者稳定性有显著区别, 且双曲型系统不存在波速可能发散的问题; (3) 双曲型系统在一定条件下出现混沌. 因此我们认为双曲型系统更适宜于描述化学反应过程.

#### 参 考 文 献

- 1 Müller I, Ruggeri T. Extended Thermodynamics, Berlin: Springer, 1993
- 2 Nicolis G, Prigogine I. Self-organization in Non-equilibrium Systems, New York: Wiley, 1977
- 3 Eu B C. Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics, New York: Wiley, 1992
- 4 龚玉斌. 化学物理学报, 1996, 9(4): 297
- 5 Sel'kov E E. Eur. J. Biochem., 1968, 4:79
- 6 Richter P. et al. Prog. Theor. Phys., 1981, 66:385
- 7 Dawson P, et al. J. Chem. Phys., 1994, 100:5211
- 8 Koppal N, Howard L N. Stud. Appl. Math., 1973, 42:291
- 9 Murray J D. Mathematical Biology, Berlin: Springer, 1989

10 数学手册编写组. 数学手册, 北京: 人民教育出版社, 1979, 683

11 Canuto C, et al. *Spectral Methods in Fluid Dynamics*, Berlin: Springer, 1988

## Nonlinear Behavior of the Hyperbolic Reaction-Diffusion Equation for Glycolysis Model

Gong Yubin

(Department of Physics, Yantai Teachers University, Shandong 264025)

**Abstract** The Stability and chemical oscillation of the hyperbolic reaction-diffusion equations for glycolysis model are studied and compared with that of the corresponding parabolic equations. The results show that the parabolic equation is the limiting case of the hyperbolic system when the reaction-diffusion number  $N_{rd} \rightarrow \infty$ , and that the divergence of the wave speed, which exists in the parabolic system, does not appear in the hyperbolic one. The stabilities of these two systems are significantly different. The hyperbolic system may exist in chaos state under certain conditions. It is shown that the hyperbolic system is more suitable to be used as the model for studying chemical oscillations.

**Keywords:** Glycolysis model, Hyperbolic (parabolic) reaction-diffusion equation, Nonlinearity