

Autokatalyyttiset reaktiot

Autokatalyyttisissä reaktioissa reaktiotuote on myös reaktion lähtöaine. Yksinkertainen esimerkki voisi olla:

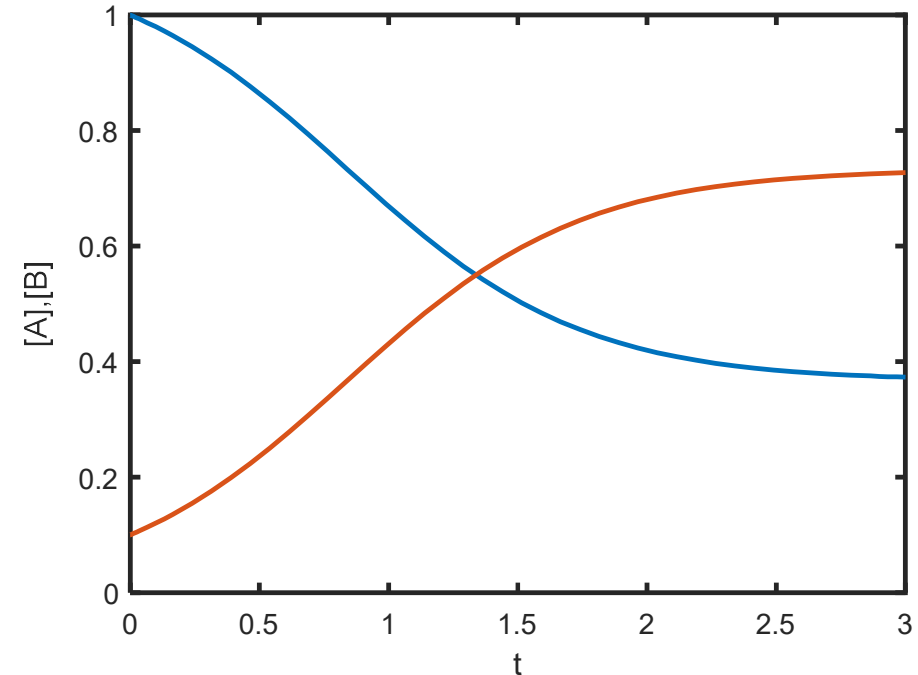


Nopeuslait ovat:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] + k_{-1}[B]^2 = -\frac{d[B]}{dt}$$

Sijoituksilla $[A] = [A]_0 - x$ ja $[B] = [B]_0 + x$ osaamme ratkaista nopeuslait, mutta tulos on aika monimutkainen. Sen sijaan numeerinen ratkaisu tuottaa kuvaajat helposti.

$[A]_0 = 1$ ja $[B]_0 = 0.1$; $k_1 = 2$ ja $k_{-1} = 1$ (valitse yksiköt mielesi mukaan). Oleellista on kuvaajien sigmoidaalinen muoto.



Jos piirrämme kuvaaja [A] vs. [B] (oikealla), saamme yksinkertaisen suoran, joka lähestyy stabiilia pistettä (0.367, 0.733). Mutta on monia dynaamisia systeemejä, joissa oheinen attraktori saa mielenkiintoisia muotoja.

Logistinen yhtälö kuvaa resurssien rajoittamaa kasvua, esim. bakteerikasvua kun ravintoliuosta on rajallinen määrä. Bakteerikasvua kuvaa nopeusyhtälö

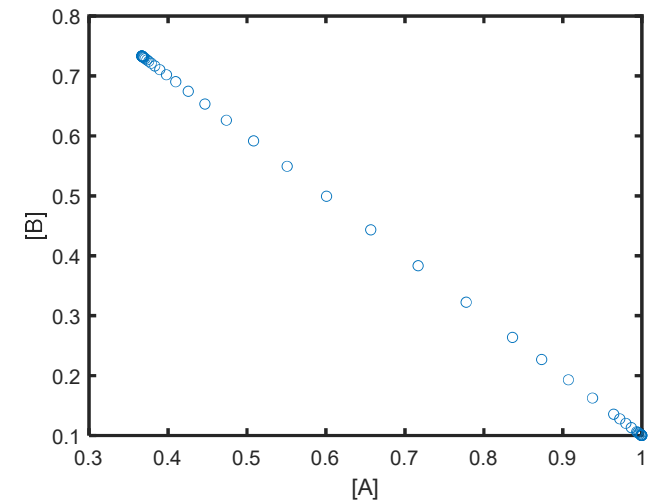
$$\frac{dB}{dt} = k_1BF$$

jossa B on bakteerien ja F ravinnon määrä. Ravinto vähenee vastaavasti nopeuslain

$$\frac{dF}{dt} = -k_2BF$$

mukaisesti. Vertailemalla näitä kahta huomataan heti, että

$$\frac{1}{k_1} \frac{dB}{dt} + \frac{1}{k_2} \frac{dF}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{B - B_0}{k_1} + \frac{F - F_0}{k_2} = 0$$



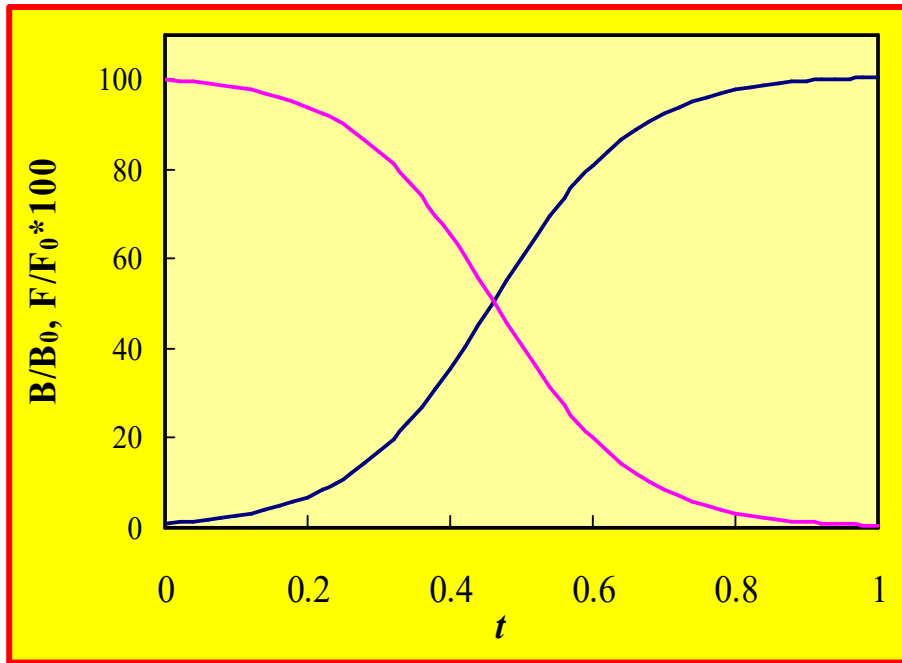
Ratkaisemalla F ja sijoittamalla se B:n nopeuslakiin saadaan

$$\begin{aligned}\frac{dB}{dt} &= k_1 B \left(F_0 + \frac{k_2}{k_1} (B_0 - B) \right) = (k_1 F_0 + k_2 B_0) B - k_2 B^2 \\ &= B(\lambda - k_2 B) \quad ; \quad \lambda = k_1 F_0 + k_2 B_0\end{aligned}$$

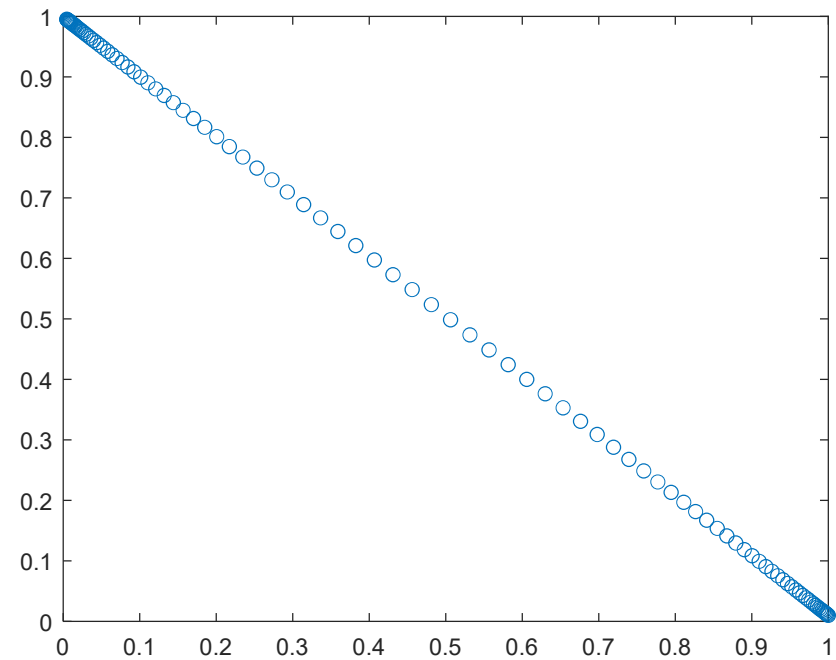
Ratkaisu saadaan osamurtohajotelman ja algebran jälkeen muodossa

$$\frac{B}{B_0} = \frac{K + 1}{K + e^{-\lambda t}} \quad ; \quad \frac{F}{F_0} = \frac{(K + 1)e^{-\lambda t}}{K + e^{-\lambda t}} \quad ; \quad K = \frac{k_2 B_0}{k_1 F_0}$$

Seuraavalla sivulla simulaatio arvoilla, $K = 0.01$ ja $\lambda = 10$. Bakterien loppulukumäärä $B_\infty = B_0 + (k_1/k_2)F_0$ kun ruoka on loppu. Kasvun loputtua alkaa bakteerien kuoleminen, joka tapahtuu 1. kertaluvun kinetiikan mukaisesti, eli populaatio vähenee eksponentiaalisesti, $B = B_\infty e^{-k(t-t')}$. Mallia voidaan hienosäätää ottamalla huomioon kasvuinhibiittori, esim. laskuharjoituksissa esitetty hiivan kuolema itse tuottamaansa etanoliin.



Logistisen yhtälön ratkaisu tuottaa myös sigmoidaliset kuvaajat.



Logistisen yhtälön attraktori.

Prey-predator-malli (Lotka-Volterra)

Toinen biosysteemeissä ja ekologiassa tärkeä malli on kahden toisistaan riippuvan eliölajin populaatiotiheysmalli. Olkoon esim. kanipopulaatio x ja kettupopulaatio y . Oletetaan että kaneilla on rajattomasti ravintoa, jolloin x :n lisääntymisyhtälö on

$$\frac{dx}{dt} = k_1 x.$$

Ketut syövät kaneja ja lisääntyvät tarmokkaasti:

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 xy \quad ; \quad \frac{dy}{dt} = k_3 xy$$

Mutta vanhuuttaan kettukin kuolee:

$$-\frac{dy}{dt} = k_4 y$$

Olemme luoneet yksinkertaisen kahden differentiaaliyhtälön ryhmän,

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_1 & -k_2 x \\ k_3 y & -k_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

jolla ei kuitenkaan ole analyttistä ratkaisua. Ratkaistaan se numeerisesti Matlabin Runge-Kutta-algoritmin avulla:

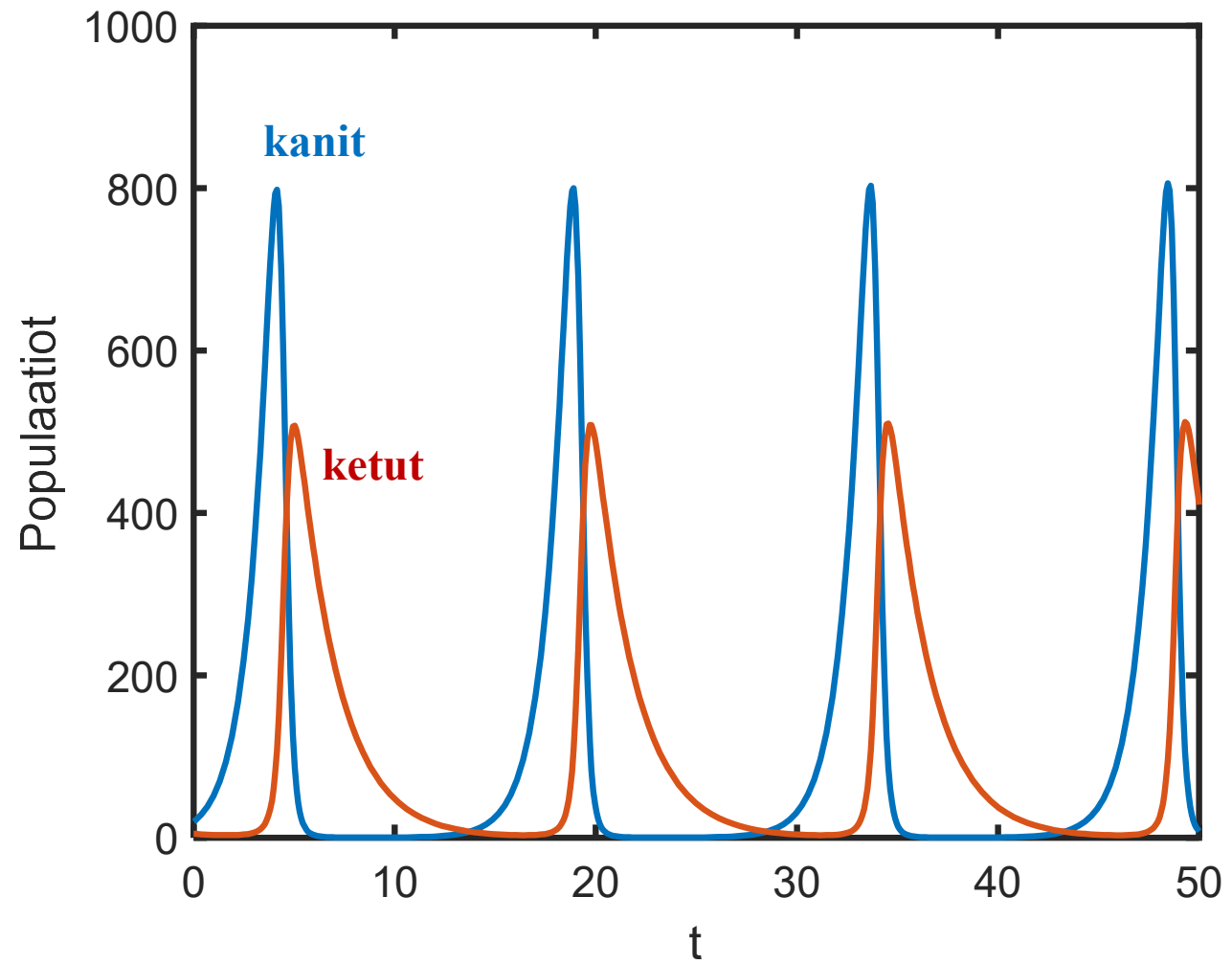
```
function yp=kani(t,y)
yp=[1, -0.01*y(1) ;...
    0.005*y(2), -0.5]*y;
```

Ongelman määrittely

```
[t,y]=ode23(@kani,[0,50],[20 5]');
plot(t,y)
```

Ratkaisu

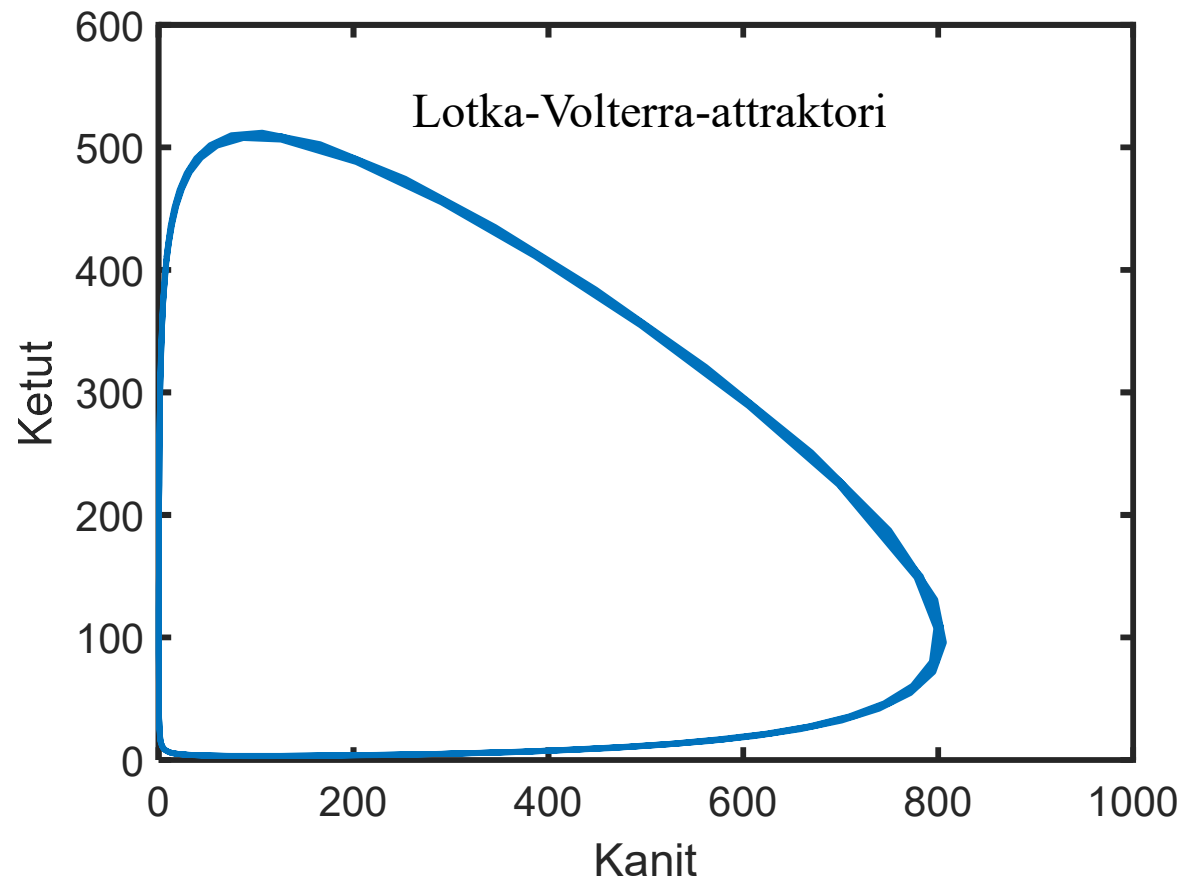
Siis $k_1 = 1$, $k_2 = 0.01$, $k_3 = 0.005$, ja $k_4 = 0.5$. Alussa on 20 kania ja 5 kettua. Tulos on todella yllättävä (seuraava sivu)!



Sekä kanien että kettujen populaatio on periodinen, mutta helposti ymmärrettävissä. Kun kanien lukumäärä kasvaa, kasvaa myös niitä saalistavien kettujen määrä, mutta pian ketut ylimetsästävät kanit loppuun, jolloin niiltä loppuu ravinto. Kettukanta romahtaa, jolloin kaneilla on taas hieman aikaa toipua, ja näin sykli jatkuu loputtomasti.

Periodisuus johtuu mallin epälineaarisuudesta, joka ilmenee ristikkäistermeissä k_2xy ja k_3xy . Tämä onkin luonnonilmiöiden sisäänrakennettu ominaisuus: näennäisen yksinkertainen systeemi tuottaa kompleksisen todellisuuden epälineaarisuuden ja takaisinkytkentämekanismien kautta.

Tulos voidaan plotata myös eri tavalla: esitetään y x :n funktiona, jolloin saadaan **attraktori**. Kun yhtälöryhmälle annetaan mitkä hyvänsä alkuarvot ko. käyrältä, pysyy ratkaisu käyrällä. Täysin eri alkuarvot johtavat toiseen suljettuun käyrään.



Lotka-Volterra-malli on vain yksi monista nykyään tunnetuista dynaamisista systeemeistä. Niiden soveltuvuus kemialliseen reaktiokinetiikkaan on ilmeinen, vaikkei kaikille systeemeille ole löydetty kemiallista vastinetta. Ensimmäinen tunnettu oskilloiva reaktio oli Belousov-Zabotinsky-reaktio (B-Z-reaktio), jonka ensin väitettiin olevan mahdoton, koska se näytti rikkovan termodynamiikan toista pääsääntöä, koska siinä entropian tuotto on välillä negatiivinen.

Toinen mielenkiintoinen piirre dynaamisissa kemiallisissa systeemeissä on ns. dissipatiivisten struktuurien (chemical waves) spontaani ilmaantuminen, eli systeemi näyttää tuottavan itsestään järjestystä. Näiden tutkimuksesta Ilya Prigogine sai Nobelpalkinnon vuonna 1977. Ainoa mitä vaaditaan on, että systeemissä ei ole konvektiota, ja että reaktio- ja diffuusionopeudet ovat oikeassa suhteessa. Tällaisten spontaanien rakenteiden olemassaolon Alan Turing ennusti jo 1940-luvulla (Turing patterns).



Alan Turing (1912-54) ja Ilya Prigogine (1917-2003)

THE CHEMICAL BASIS OF MORPHOGENESIS

By A. M. TURING, F.R.S. *University of Manchester*

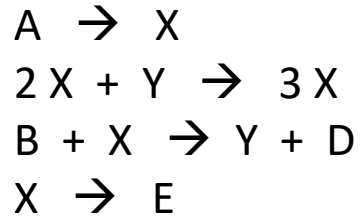
(Received 9 November 1951—Revised 15 March 1952)

It is suggested that a system of chemical substances, called morphogens, reacting together and diffusing through a tissue, is adequate to account for the main phenomena of morphogenesis. Such a system, although it may originally be quite homogeneous, may later develop a pattern or structure due to an instability of the homogeneous equilibrium, which is triggered off by random disturbances. Such reaction-diffusion systems are considered in some detail in the case of an isolated ring of cells, a mathematically convenient, though biologically unusual system. The investigation is chiefly concerned with the onset of instability. It is found that there are six essentially different forms which this may take. In the most interesting form stationary waves appear on the ring. It is suggested that this might account, for instance, for the tentacle patterns on *Hydra* and for whorled leaves. A system of reactions and diffusion on a sphere is also considered. Such a system appears to account for gastrulation. Another reaction system in two dimensions gives rise to patterns reminiscent of dappling. It is also suggested that stationary waves in two dimensions could account for the phenomena of phyllotaxis.

The purpose of this paper is to discuss a possible mechanism by which the genes of a zygote may determine the anatomical structure of the resulting organism. The theory does not make any new hypotheses; it merely suggests that certain well-known physical laws are sufficient to account for many of the facts. The full understanding of the paper requires a good knowledge of mathematics, some biology, and some elementary chemistry. Since readers cannot be expected to be experts in all of these subjects, a number of elementary facts are explained, which can be found in text-books, but whose omission would make the paper difficult reading.

Philosophical Transactions of the Royal Society of
London. Series B, Biological Sciences, Vol. 237, No. 641.
(Aug. 14, 1952), pp. 37-72.

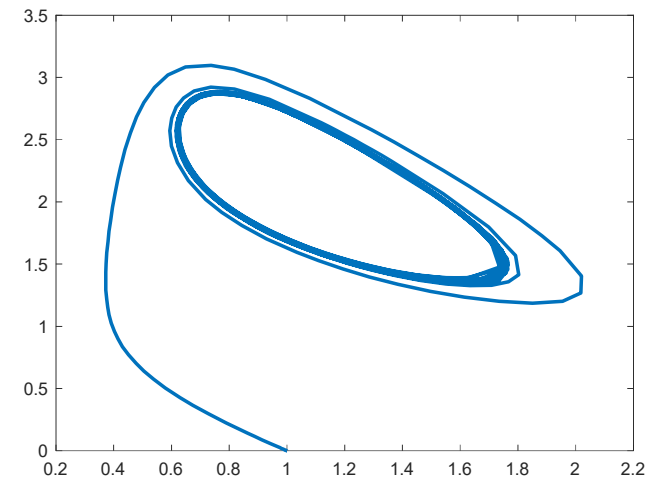
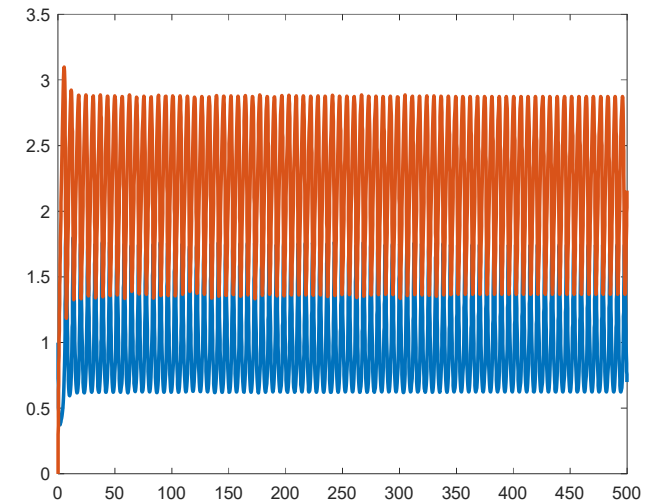
Brusselaattori:



Epästabiili jos $B > 1 + A^2$
Lähestyy pistettä jos $B < A + 1$

```
clear,clc
global A B
A=1;B=2.2;
x0=[1 0]';
[t,y]=ode45('brusselator',[0 500],x0);
figure(1),plot(t,y,'linewidth',2)
figure(2),plot(y(:,1),y(:,2),'linewidth',2)
```

```
function dF=brusselator(t,x)
global A B
dF=[-B-1 x(1)^2;B -x(1)^2]*x+[A 0]';
end
```

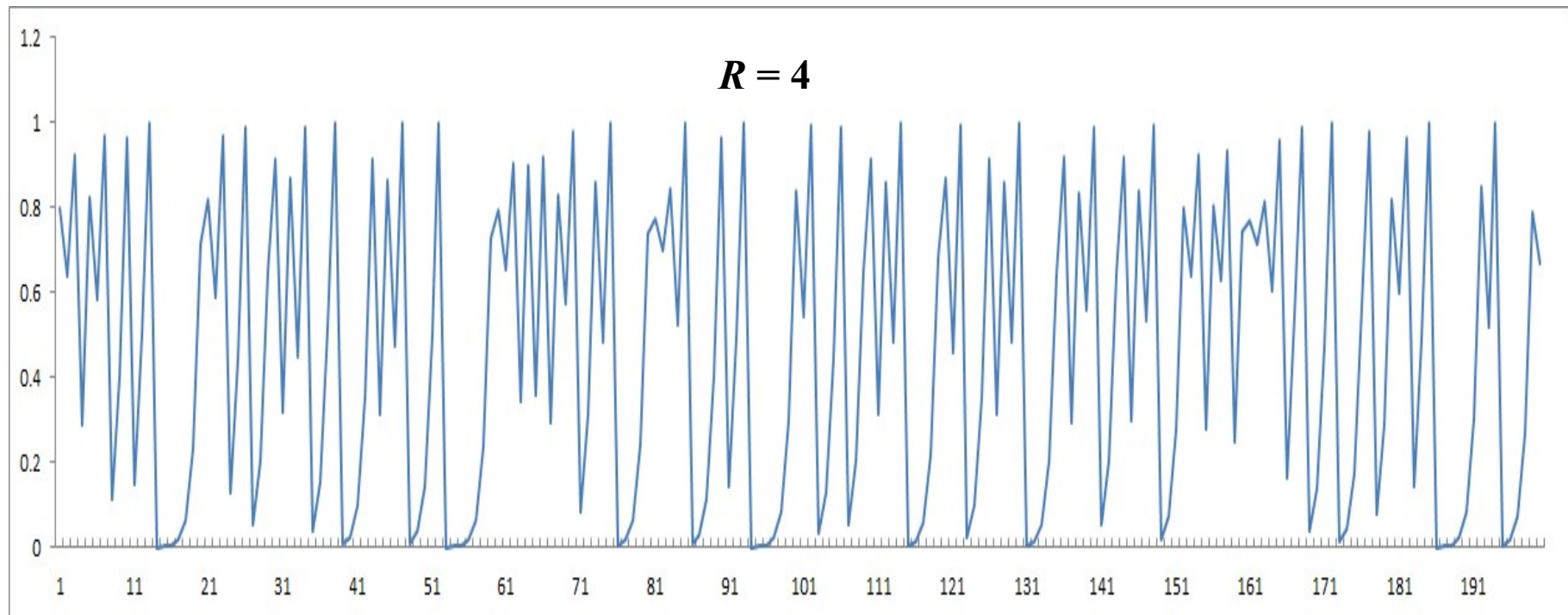


Sopulien populaatiovaihtelu

$$P_{i+1} = RP_i(1 - P_i)$$

P = populaatio, skaalattu $P_i \in [0,1]$

R = lisääntymiskerroin



Populaatio vaihtelee säännöttömästi kun $R > 3.57$.