



非線性化學反應動力學實驗室

Non-Linear Chemical Reaction Dynamics Laboratory

指導教授： 李星迺 老師 實驗室位置： A2-445

ADD: No.2, Lienda, Miaoli, 36003, Taiwan, [TEL:886-37-382210](tel:886-37-382210), FAX:886-37-382223, hyli@nuu.edu.tw

研究方向：以數值模擬來探討化學反應中一些有趣的非線性動力學 (non-linear dynamics) 行為，像是多重穩定狀態 (multiple steady states)、持續震盪 (sustained oscillation)、渾沌 (chaos)。

以數值模擬探討生化系統中的多重穩定狀態

◆下列系統之化學動力學模型可用一組常微分方程 (ordinary differential equation) 描述。依據高缺陷度分析 (higher deficiency analysis) 方法，得知這個生化系統具有多重穩定狀態的動力學現象。將上述分析所得之反應速率常數代入化學動力學方程式，可證明此系統存在至少兩個穩定狀態。接著以此兩個穩態濃度和反應速率常數計算特徵多項式 (characteristic polynomial)、特徵值 (eigenvalues)，以判定此兩個穩定狀態的穩定性 (stability)，並將穩定狀態濃度對反應速率常數作出分支圖 (bifurcation diagram)。

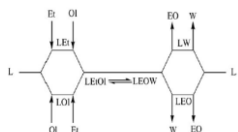
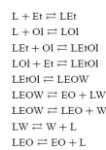


Fig. 1. Ternary complex mechanism for enzymatic esterification of L.



(1)

此系統為酵素催化的酯化反應，其中Et, OI, EO, W和L分別代表ethanol, oleic acid, ethyl oleate, water and lipase。而系統裡所反應出來之產物LEt, LOI, LEtOI, LEOW, LEO, and LW分別為enzyme/ethanol complex, enzyme/oleic acid complex, enzyme/ethanol/oleic acid complex, enzyme/ethyle oleate/water complex, enzyme/ethyle oleate complex, and enzyme/water complex

反應速率常數:

$k_1 = 0.77687$, $k_{-1} = 1.00573$
 $k_2 = 1.45212$, $k_{-2} = 0.77687$
 $k_3 = 0.77687$, $k_{-3} = 0.77687$
 $k_4 = 0.82944$
 $k_5 = 3.47200$
 $k_6 = 15.89819$
 $k_7 = 0.17182$
 $k_8 = 661.37701$
 $k_9 = 4.30877$
 $k_{10} = 19.59011$
 $k_{11} = 61.69271$
 $k_{12} = 46.65265$
 $k_{13} = 1.98632$
 $k_{14} = 0.13698$
 $k_{15} = 36.69624$
 $k_{16} = 2.42230$

穩態一與穩態二:

$c_{Et}^1 \approx 1.58198$, $c_{Et}^2 \approx 0.58198$
 $c_{OI}^1 \approx 1.01123$, $c_{OI}^2 \approx 0.01123$
 $c_{EO}^1 \approx 0.28722$, $c_{EO}^2 \approx 1.28722$
 $c_W^1 \approx 0.28722$, $c_W^2 \approx 1.28722$
 $c_{LEt}^1 \approx 0.00046$, $c_{LEt}^2 \approx 0.50046$
 $c_{LOI}^1 \approx 15.81977$, $c_{LOI}^2 \approx 5.81977$
 $c_{LEtOI}^1 \approx 0.07784$, $c_{LEtOI}^2 \approx 2.57784$
 $c_{LEOW}^1 \approx 0.00562$, $c_{LEOW}^2 \approx 0.50562$
 $c_{LEO}^1 \approx 0.00933$, $c_{LEO}^2 \approx 0.50933$
 $c_{LW}^1 \approx 0.00339$, $c_{LW}^2 \approx 0.50339$
 $c_L^1 \approx 0.17126$, $c_L^2 \approx 5.67126$

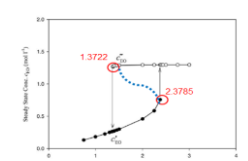


Fig. 2. The change of the steady state concentrations (c_i) with the rate constant k_1 for the network (1).

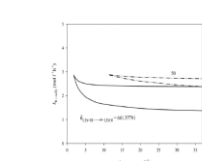
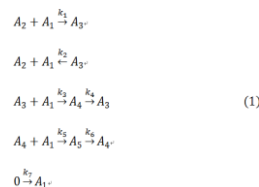


Fig. 3. The change of the steady state concentrations (c_i) with the rate constant k_1 for the network (1).

以數值模擬探討生化系統中的緩解震盪

◆將 B. N. Goldstein 等人所提出之反應模型寫成下列反應網路 (1)：

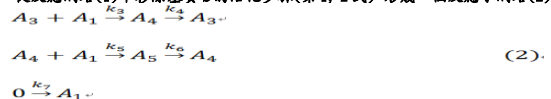


(1)

其中， A_1 代表基質 S ， A_2, \dots, A_5 則分別代表四個不同的酵素 E_0, \dots, E_3 ， k_1, \dots, k_7 分別代表各反應方向的反應速率常數，且 0 代表外界 (surrounding)。

再結合反應速率常數，一併代入原反應網路，依條件進行相關的化學動力學方程式計算，逐步獲得非線性之範圍，製作分支圖以呈現各動力學現象所在的區域，接著繪製具有非線性動力學現象區域的相圖進行判斷與分類，同時觀察相圖的軌跡趨向，確認是否具有穩定存在的極限環，用以確立緩解震盪現象存在。

從反應網路(1)中移除基質 S 的活化步驟(第 1, 2 式)，形成一個反應子網路(2)：



(2)

表 1 反應子網路(2)具有多重穩態的反應速率常數

反應速率常數	數值
k_3	19.208246
k_4	2
k_5	4.7008047
k_6	1
k_7	1.1394248

表 2 描繪圖 1 所需之反應速率常數

反應速率常數	數值
k_1	0.001
k_2	0.1
k_3	19.208246
k_4	2
k_5	4.7008047
k_6	1
k_7	0.5

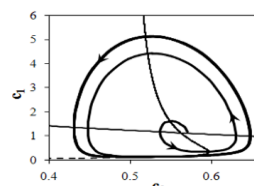


圖 1、 c_1 - c_2 平面包含非線性震盪軌跡的相

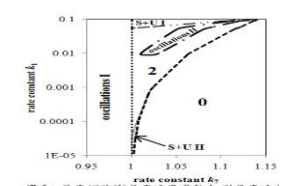


圖 2、反應網路(1)反應速率常數對反應速率常數 k_1 的分支圖