

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



MESTRADO EM MATEMÁTICA

Reações químicas e equações de Lienard generalizadas

Cláudia Pires Ferreira

Belo Horizonte - MG

2015

Cláudia Pires Ferreira

Reações químicas e equações de Lienard generalizadas

Dissertação submetida à banca examinadora,
designada pelo Programa de Pós-Graduação em
Matemática da UFMG, como requisito par-
cial para a obtenção do título de mestre em
Matemática.

Orientadora: Sônia Pinto de Carvalho

Coorientadora: Sylvie Marie Oliffson Kam-
phorst Leal da Silva

Universidade Federal de Minas Gerais

20 de Julho de 2015

Agradecimentos

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Às minhas orientadoras Profas Sônia e Sylvie, por acreditarem em mim, me mostrarem o caminho da ciência, por serem exemplos de profissional e de mulheres .

À Edviges e Irene, companheiras no estudo.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

À Denise por ter me dado a oportunidade, o apoio e o incentivo, sem os quais não teria começado esta jornada.

Ao Álvaro, por ser tão importante na minha vida. Sempre a meu lado, me pondo para cima e me fazendo acreditar que posso mais que imagino.

Aos amigos que fizeram parte desses momentos sempre me ajudando, incentivando e pelos momentos divididos.

A todos os colegas, professores e secretárias da pós-graduação pelo convívio, aprendizado e apoio.

Ao CNPq e CAPES, pelo auxílio e apoio concedido, que foi de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho apresentamos os dois modelos de reações químicas e mostramos como escrever equações diferenciais para as concentrações das espécies químicas envolvidas na reação. O primeiro modelo consiste na conversão irreversível de um reagente P a um produto final C por meio de etapas intermediárias A e B . Para este modelo obtemos um sistema de equações diferenciais do tipo Lienard generalizado que satisfaz certas condições, com isso garantimos a existência de um único ciclo limite, que representa a existência de oscilação nos reagentes.

O segundo modelo consiste em uma reação química envolvendo duas etapas em que a segunda é exotérmica, isto é, ocorre liberação de calor. Novamente, escrevemos um sistema de equações diferenciais e obtemos a existência de ciclos limites pelo Teorema de Hopf e determinamos a estabilidade do ciclo limite.

Abstract

On this work are presented two models of chemistry reactions and here we show how to write differential equations for the concentrations of chemistry species involved on the reaction. The first model consists of the irreversible conversion of a reagent P with a final product C with the intermediate steps A and B. For this model we obtain a system of differential equations of Liénard type generalized that satisfy certain conditions, thereby we guarantee the existence of a unique limit cycle, that represents the existence of oscillation on the reagents.

The second model consists on a chemistry reaction involving two steps wherein the second one is exothermic, that is, there is heat release. Again, we write a system of differential equations and obtain the existence of limit cycles by the Hopf theorem and we determined the stability of the limit cycle.

Contents

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Introdução	1
1 Resultados Preliminares	3
1.1 Campos vetoriais, equivalência e conjugação	3
1.2 Estrutura local das órbitas periódicas	5
1.2.1 Transformação de Poincaré	5
1.2.2 Ciclos limites	5
1.3 Teorema de Poincaré-Bendixon	6
1.4 Critério de Dulac	7
2 Equação de Lienard generalizada	9
3 A Bifurcação de Hopf	19
3.1 Teorema da Bifurcação de Hopf em \mathbb{R}^2	20
3.2 Bifurcação de Hopf para sistemas na forma normal	30
4 Reações Químicas	35
4.1 Introdução às reações químicas	35
4.2 Modelo autocatalítico cúbico	40
4.2.1 Termos adimensionais	42
4.2.2 Análise da estabilidade local	46
4.2.3 Existência e unicidade de ciclos limites estáveis	47
4.3 Modelo de Salnikov	52
4.3.1 Termos adimensionais	53

4.3.2	Aproximação na temperatura de Arrhenius	54
4.3.3	Dependência exata da temperatura de Arrhenius	61

Introdução

O conceito básico de reação química nos diz que esta consiste em uma série de substâncias químicas chamadas reagentes que postas em contato reagem entre si dando lugar aos produtos. Esperando um tempo necessário, entre reagentes e produtos se alcança um equilíbrio onde a relação de concentrações entre reagentes e produtos permanece constante. Ou seja, em geral só uma certa porcentagem de reagentes se convertem em produtos, de maneira que no equilíbrio temos uma mescla de reagentes e produtos.

No caso da reação oscilante nos encontramos em uma situação fora do equilíbrio, ou seja, antes que passe o tempo necessário para chegar ao equilíbrio, onde a mistura reagente oscila entre conter praticamente só reagentes e praticamente só produtos.

Se as oscilações são periódicas nos encontramos no regime regular. Em caso contrário nos encontramos em regime caótico.

O descobrimento do fenômeno é creditado a Boris Belousov, quem se deu conta na década de 50 (os dados mudam dependendo da fonte mas contidos num intervalo de 1951 a 1958), que em uma mescla de bromato de potássio, sulfato de cério (IV), ácido malônico e ácido cítrico, a concentração dos íons $Ce(IV)$ e $Ce(III)$ oscilava, notando-se isto mediante a oscilação de cor da reação de uma cor amarelo a incolor. Isto é devido a que os íons de $Ce(IV)$ são reduzidos pelo ácido malônico a $Ce(III)$, que são oxidados de novo a $Ce(IV)$ pelos íons de bromo (V).

Belousov fez duas tentativas de publicar sua descoberta, mas foi rejeitado ao não ser capaz de explicar seus resultados de forma que satisfizessem os editores das revistas nas que o apresentou. Seu trabalho foi publicado finalmente em uma revista menos respeitável.

Mais tarde, em 1961, um estudante chamado A. M. Zhabotinsky redescobriu a sequência desta reação, ainda que os resultados de seu trabalho não tenham sido amplamente disseminados, e ele não era conhecido até uma conferência em Praga em 1968.

Nesta dissertação estudamos dois modelos particulares de reações químicas e para isso utilizamos como principal ferramenta a teoria qualitativa das equações diferenciais ordinárias. Para esses modelos, nosso foco, é a análise das oscilações das reações e para fazê-la escrevemos equações diferenciais para as concentrações e determinamos a existência de ciclos limites que

correspondem às oscilações.

No primeiro capítulo, apresentamos algumas definições e resultados da teoria qualitativa de equações diferenciais ordinárias que serão fundamentais para os capítulos subsequentes. Alguns resultados e teoremas como o de Hartman-Grobman e de Poincaré-Bendixon tiveram suas demonstrações omitidas por serem resultados abordados em um curso de equações diferenciais ordinárias. Também é apresentado um critério (Critério de Dulac) que assegura a inexistência de órbitas periódicas em uma determinada região, o que é de grande importância para o estudo das oscilações.

No segundo capítulo, estudamos um sistema de equações diferenciais do tipo Lienard generalizado. Para esse sistema estabelecemos sob quais condições obtemos a existência e unicidade de ciclos limites estáveis.

No terceiro capítulo, estudamos a bifurcação de Hopf. Esta bifurcação ocorre simultaneamente à perda de estabilidade global do ponto de equilíbrio. Na primeira seção, apresentamos o Teorema de Bifurcação de Hopf em \mathbb{R}^2 que garante a existência de ciclos limites para determinados valores de parâmetros. Na segunda seção, mostramos como obter e calcular um coeficiente que determina se o ciclo limite, obtido pela bifurcação de Hopf, é estável ou instável para sistema de equações diferenciais em sua forma normal.

No último capítulo, mostramos como escrever as equações diferenciais para as concentrações das espécies químicas envolvidas na reação e apresentamos os dois modelos estudados. O primeiro modelo consiste na conversão irreversível de um reagente P a um produto final C por meio de etapas intermediárias A e B . Para este modelo obtemos um sistema de equações diferenciais do tipo Lienard generalizado que satisfaz as condições obtidas no capítulo 2, com isso garantimos a existência de um único ciclo limite.

O segundo modelo consiste em uma reação química envolvendo duas etapas em que a segunda é exotérmica, isto é, ocorre liberação de calor. Novamente, escrevemos um sistema de equações diferenciais e obtemos a existência de ciclos limites pelo Teorema de Hopf e determinamos a estabilidade do ciclo limite por meio do coeficiente obtido no capítulo 3.

Chapter 1

Resultados Preliminares

Neste capítulo, temos por objetivo apresentar definições e resultados importantes da teoria qualitativa de equações diferenciais ordinárias, a fim de usá-los nos capítulos subsequentes.

1.1 Campos vetoriais, equivalência e conjugação

Seja U um subconjunto aberto de \mathbb{R}^n . Um campo vetorial autônomo de classe C^k , $1 \leq k \leq \infty$, em U é uma aplicação $X : U \xrightarrow{C^k} \mathbb{R}^n$. Ao campo vetorial X associamos a equação diferencial ordinária

$$\dot{x} = X(x), \tag{1.1}$$

onde o ponto denota a derivada com relação à variável t .

As soluções da equação (1.1) são aplicações diferenciáveis $\varphi : I \subset \mathbb{R} \rightarrow U$ tais que

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = X(\varphi(t)),$$

para todo $t \in I$. Representamos por $\varphi(t, p) = \varphi_t(p)$ a solução do campo X por p , assim $\varphi(0, p) = p$. Dizemos também que o conjunto $\gamma_p = \{\varphi(t, p) : t \in I\} \subseteq U$, isto é, a imagem da solução de (1.1) por p , é a *órbita* de X por p . Observe que $q \in \gamma_p \Leftrightarrow \gamma_p = \gamma_q$. De modo análogo, dizemos que duas órbitas de X coincidem ou são disjuntas. Isto é, U fica decomposto numa união disjunta de curvas diferenciáveis, podendo cada uma ser: (i) imagem biunívoca de um intervalo da reta, (ii) um ponto, ou (iii) difeomorfa a um círculo. No último caso, dizemos que a órbita é *fechada* ou *periódica*. A decomposição de U em órbitas de X é chamada de *retrato de fase* de X .

Um *ponto de equilíbrio* ou *estado estacionário* do campo X é um ponto $x_0 \in U$ no qual $X(x_0) = 0$. Um ponto em que o campo não é nulo é chamado de *ponto regular*.

Definição 1.1. A aplicação $\varphi : I \times U \rightarrow U$ tal que $\varphi(t, x)$ é uma solução de (1.1) com $\varphi(0, x) = x$, chama-se *fluxo gerado por X* .

Definição 1.2. Dizemos que x_0 é um ponto de equilíbrio estável para X se, para qualquer vizinhança $V \subseteq \mathbb{R}^n$ de x_0 , existe uma vizinhança $W \subseteq \mathbb{R}^n$ de x_0 , tal que $W \subseteq U \cap V$ e $\varphi(t, x) \in V$, para quaisquer $x \in W$ e $t > 0$.

Definição 1.3. Dizemos que x_0 é um ponto de equilíbrio assintoticamente estável para X se, além de ser estável, $\lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t, x) = x_0$, para qualquer $x \in W$.

Se x_0 não é um ponto de equilíbrio estável, dizemos que ele é *instável*.

Definição 1.4. Sejam X_1 e X_2 campos vetoriais definidos nos abertos U_1 e U_2 de \mathbb{R}^n , respectivamente. Dizemos que X_1 é topologicamente equivalente (C^r -equivalente) a X_2 quando existe um homeomorfismo (difeomorfismo de classe C^r) $h : U_1 \rightarrow U_2$ que leva órbitas de X_1 em órbitas de X_2 preservando a orientação. O homeomorfismo h chama-se *equivalência topológica (diferenciável) entre X_1 e X_2* .

Definição 1.5. Sejam $\varphi_1 : I_1 \times U_1 \rightarrow U_1$ e $\varphi_2 : I_2 \times U_2 \rightarrow U_2$ os fluxos gerados pelos campos $X_1 : U_1 \rightarrow \mathbb{R}^n$ e $X_2 : U_2 \rightarrow \mathbb{R}^n$ respectivamente. Dizemos que X_1 é topologicamente conjugado (C^r -conjugado) a X_2 quando existe um homeomorfismo (difeomorfismo de classe C^r) $h : U_1 \rightarrow U_2$ tal que $h(\varphi_1(t, x)) = \varphi_2(h(t, x))$ para todo $(t, x) \in I_1 \times U_1$. O homeomorfismo h chama-se *conjugação topológica (C^r -conjugação) entre X_1 e X_2* .

Definição 1.6. Sejam $X : U \rightarrow \mathbb{R}^n$ um campo de classe C^k , $k \geq 1$, $U \subseteq \mathbb{R}^n$ aberto e $A \subseteq \mathbb{R}^{n-1}$ um aberto. Uma aplicação diferenciável $f : A \rightarrow U$ de classe C^r chama-se *seção transversal local de X* quando, para todo $a \in A$, $Df(a)(\mathbb{R}^{n-1})$ e $X(f(a))$ geram o espaço \mathbb{R}^n . Seja $\Sigma = f(A)$ munido da topologia induzida. Se $f : A \rightarrow \Sigma$ for um homeomorfismo, dizemos que Σ é uma *seção transversal de X* .

Definição 1.7. Um ponto de equilíbrio x_0 de um campo vetorial X de classe C^k , $k \geq 1$, chama-se *hiperbólico* se todos os autovalores de $DX(x_0)$ têm parte real diferente de zero.

O teorema a seguir dá uma caracterização local dos pontos de equilíbrio hiperbólicos, do ponto de vista da conjugação topológica.

Teorema 1.8 (Teorema de Hartman-Grobman). *Seja $X : U \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ um campo vetorial de classe C^1 e $x_0 \in U$ um ponto de equilíbrio hiperbólico de (1.1). Existem vizinhanças V de x_0 e W de 0 em \mathbb{R}^n tais que $X|_V$ é topologicamente conjugado a $DX(x_0)|_W$.*

A demonstração deste teorema pode ser encontrada no livro [PM75] de Jacob Palis Jr e Wellington de Melo.

1.2 Estrutura local das órbitas periódicas

1.2.1 Transformação de Poincaré

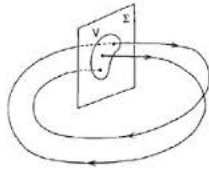


Figure 1.1: Seção Poincaré.

A transformação de Poincaré associada a uma órbita periódica γ de um campo vetorial é um difeomorfismo P que definiremos a seguir. Esta transformação descreve o comportamento do campo numa vizinhança de γ .

Seja $\gamma = \{\varphi(t, p); 0 \leq t \leq \tau_0\}$ uma órbita de período τ_0 de um campo X de classe C^k , $k \geq 1$, definido em $U \subset \mathbb{R}^n$. Seja Σ uma seção transversal a X em p . Pela continuidade do fluxo φ de X , para todo ponto $q \in \Sigma$ próximo de p a trajetória $\varphi(t, q)$ permanece próxima de γ , com t em um intervalo fechado, digamos $[0, \tau_0]$. Define-se $P(p)$ como sendo o primeiro ponto onde esta órbita, partindo de q , volta a interceptar a seção Σ . Seja Σ_0 o domínio de P . Observemos que $p \in \Sigma_0$ e $P(p) = p$.

As órbitas periódicas de X vizinhas de γ correspondem aos pontos periódicos de P , que são pontos $q \in \Sigma_0$ para os quais $P^n(q) = q$ para algum inteiro $n \geq 1$. O comportamento assintótico das órbitas de X perto de γ também é descrito por P . Assim, $\lim_{n \rightarrow \infty} P^n(q) = p$ implica $\lim_{t \rightarrow \infty} d(\varphi(t, q), \gamma) = 0$, onde $d(\varphi(t, q), \gamma) = \inf\{|\varphi(t, q) - r|, r \in \gamma\}$.

Afirmção 1.9. $P : \Sigma_0 \rightarrow \Sigma$ é um difeomorfismo de classe C^k sobre sua imagem.

1.2.2 Ciclos limites

Definição 1.10. Sejam U um aberto de \mathbb{R}^2 e $X : U \rightarrow \mathbb{R}^2$ um campo vetorial de classe C^1 . Uma órbita periódica γ de X chama-se ciclo limite se existe uma vizinhança V de γ tal que γ é a única órbita fechada de X que intercepta V .

Proposição 1.11. Com as notações da definição acima, existem os seguintes tipos de ciclos limites:

- (i) Estável, quando $\lim_{t \rightarrow \infty} d(\varphi(t, q), \gamma) = 0$ para todo $q \in V$;
- (ii) Instável, quando $\lim_{t \rightarrow -\infty} d(\varphi(t, q), \gamma) = 0$ para todo $q \in V$;
- (iii) Semi-estável, quando $\lim_{t \rightarrow \infty} d(\varphi(t, q), \gamma) = 0$ para todo $q \in V \cap Ext\gamma$ e $\lim_{t \rightarrow -\infty} d(\varphi(t, q), \gamma) = 0$ para todo $q \in V \cap Int\gamma$, ou o contrário.

Observação 1.12. Com as notações da proposição, tem-se que γ é um ciclo limite se, e somente se, p é um ponto fixo isolado de P . Além disso,

- (i) γ é estável se, e somente se, $|P(x) - p| < |x - p|$ para todo $x \neq p$ próximo de p ;
- (ii) γ é instável se, e somente se, $|P(x) - p| > |x - p|$ para todo $x \neq p$ próximo de p ;
- (iii) γ é semiestável se, e somente se, $|P(x) - p| < |x - p|$ para todo $x \in \Sigma \cap Ext\gamma$ próximo de p e $|P(x) - p| > |x - p|$ para todo $x \in \Sigma \cap Int\gamma$ próximo de p , ou o contrário.

Em particular, se $P'(p) < 1$, podemos aplicar o Teorema do Valor Médio e concluir que γ é estável. Por outro lado, γ é instável se $P'(p) > 1$. O teorema abaixo estabelece um condição suficiente para que um órbita periódica seja um ciclo limite estável ou instável. Denotaremos $\nabla \cdot (*)$ para representar o divergente de $*$.

Teorema 1.13. *Sejam $U \subset \mathbb{R}^2$ um aberto e $X = (X_1, X_2) : U \rightarrow \mathbb{R}^2$ um campo vetorial de classe C^1 . Seja γ uma órbita periódica de X de período T e $P : \Sigma_0 \rightarrow \Sigma$ a transformação de Poincaré numa seção transversal Σ em $p \in \gamma$. Então*

$$P'(p) = \exp \left(\int_0^T \nabla \cdot (X(\gamma(t))) dt \right),$$

onde $\nabla \cdot (X(x)) = D_1X_1(x) + D_2X_2(x)$. Em particular, se $\int_0^T \nabla \cdot (X(\gamma(t))) dt < 0$ então γ é estável e se $\int_0^T \nabla \cdot (X(\gamma(t))) dt > 0$, γ é instável.

As demonstrações desses resultados podem ser encontradas no livro [Sot11] de Jorge Sotomayor.

1.3 Teorema de Poincaré-Bendixon

Definição 1.14. *O conjunto ω -limite de uma órbita γ , que denotaremos por $\omega(\gamma)$, é o conjunto $\omega(p)$, para qualquer $p \in \gamma$. O conjunto α -limite de uma órbita γ , que denotaremos por $\alpha(\gamma)$, é o conjunto $\alpha(p)$, para qualquer $p \in \gamma$.*

Teorema 1.15. *Sejam $X : U \rightarrow \mathbb{R}^n$ um campo de classe C^k , $k \geq 1$, definido num aberto $U \subset \mathbb{R}^n$ e $\gamma^+(p) = \{\varphi(t, p); t \geq 0\}$ (respectivamente, $\gamma^-(p) = \{\varphi(t, p); t \leq 0\}$) a semiórbita positiva (respectivamente, a semiórbita negativa) do campo X pelo ponto p . Se $\gamma^+(p)$ (respectivamente, $\gamma^-(p)$) está contida num subconjunto compacto $K \subset U$, então*

- (a) $\omega(p) \neq \emptyset$ (respectivamente, $\alpha(p) \neq \emptyset$);
- (b) $\omega(p)$ é compacto (respectivamente, $\alpha(p)$);
- (c) $\omega(p)$ é invariante por X (respectivamente, $\alpha(p)$), isto é, se $q \in \omega(p)$, então a curva integral de X por q está contida em $\omega(p)$;

(d) $\omega(p)$ é conexo (respectivamente, $\alpha(p)$).

O teorema a seguir é um dos poucos resultados que exhibe um método para estabelecer a existência de órbitas periódicas. Vamos supor U um subconjunto aberto de \mathbb{R}^2 e X um campo vetorial de classe C^k , $k \geq 1$, em U .

Teorema 1.16 (Poincaré-Bendixon). *Seja $\varphi(t) = \varphi(t, p)$ uma curva integral de X , definida para todo $t \geq 0$, tal que γ_p^+ esteja contida num compacto $K \subset U$. Suponha que o campo X possua um número finito de singularidades em $\omega(p)$. Temos as seguintes alternativas:*

- (i) *Se $\omega(p)$ contém somente pontos regulares, então $\omega(p)$ é uma órbita periódica;*
- (ii) *Se $\omega(p)$ contém pontos regulares e singulares, então $\omega(p)$ consiste de um conjunto de órbitas, cada uma das quais tende a um desses pontos singulares quando $t \rightarrow \pm\infty$;*
- (iii) *Se $\omega(p)$ não contém pontos regulares, então $\omega(p)$ é um ponto singular.*

Para detalhes e demonstração veja [Sot79] de Jorge Sotomayor.

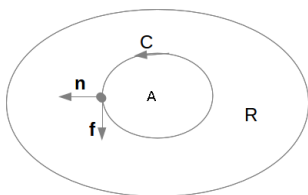
Ao aplicarmos o teorema, é relativamente fácil verificar as condições. A parte difícil é encontrar a região aprisionando órbitas fechadas que não possuam pontos de equilíbrio. Ao encontrá-la, todas as trajetórias estão confinadas, então o teorema assegura que a região contém pelo menos uma órbita periódica.

1.4 Critério de Dulac

O Teorema de Poincaré-Bendixon nos permite encontrar certas condições para assegurar a existência de órbitas periódicas. O critério a seguir nos permite excluir a existência de soluções periódicas.

Teorema 1.17 (Critério de Dulac). *Seja $\dot{x}(t) = X(x(t))$ um campo vetorial continuamente diferenciável definido sobre um conjunto $R \subset \mathbb{R}^2$ simplesmente conexo. Se existe uma função $g(x)$ real e continuamente diferenciável tal que $\nabla \cdot (g(x)X(x))$ tem sinal definido sobre R , então não existem órbitas periódicas contidas inteiramente em R .*

Demonstração.



Suponha que exista uma órbita fechada C em R , delimitando uma área A como mostra a figura ao lado. Pelo Teorema de Green

$$\iint_A \nabla \cdot (g(x)X(x)) dA = \oint (g(x)X(x)) \cdot \mathbf{n} dl,$$

onde \mathbf{n} é o vetor normal a curva e dl o elemento comprimento de arco sobre C . A integral dupla de área do membro a direita é não nulo, já que $\nabla(gX)$ tem sinal definido sobre R . Por outro lado, a integral de linha do membro a esquerda é identicamente nula porque $X \cdot \mathbf{n} = 0$ em todo ponto. Isso se deve ao fato de C ser uma trajetória e como consequência é tangente a X , logo X é ortogonal a \mathbf{n} . Essa contradição indica que não pode existir trajetória fechada em R . □

Existe uma grande flexibilidade para escolher a função g já que a única condição indispensável é que ela seja contínua e tenha sinal definido. Algumas funções que, frequentemente, fornecem bons resultados são $g = 1$, que corresponde ao critério de Bendixon (ver [Per91]), ou também $g(x, y) = \frac{1}{x^a y^b}$, e^{ax} , e^{ay} , com $a, b \in \mathbb{R}$.

Chapter 2

Equação de Lienard generalizada

Neste capítulo, estudaremos um sistema do tipo Lienard generalizado. Temos como objetivo estabelecer critérios para determinar a unicidade de ciclos limites para esse sistema. Os resultados aqui estudados podem ser encontrados no artigo [HT05] de Tzy-Wei Hwang e Hsin-Jung Tsai.

Consideremos o sistema dado por

$$\begin{cases} x'(t) = \varphi(x)(\pi(y) - h(x)) \equiv F(x, y) \\ y'(t) = -\psi(x) \equiv G(x, y) \\ x(0) = x_0 \quad y(0) = y_0 \end{cases}, \quad (2.1)$$

onde φ , h e ψ são C^1 em $(r_1, r_2) \in \mathbb{R}$ e π é C^1 em \mathbb{R} . Além disso, as funções satisfazem as seguintes propriedades:

(A1) $\pi'(y) > 0, \forall y \in \mathbb{R}$;

(A2) $\varphi(x) > 0, \forall x \in (r_1, r_2) \subseteq \mathbb{R}$;

(A3) Existe $\lambda \in (r_1, r_2)$ tal que $\psi'(x) > 0$ e $(x - \lambda)\psi(x) > 0$ para $(r_1, r_2) - \{\lambda\}$;

(A4) $h((r_1, r_2)) \subseteq \pi(\mathbb{R})$.

Como $\varphi(x) > 0, \forall x \in (r_1, r_2)$, $x'(t) = 0$ se $\pi(y) - h(x) = 0$ e $y'(t) = 0$ se $\psi(x) = 0$, por (A3), $\psi(x) = 0$ se $x = \lambda$, logo o sistema (2.1) tem ponto de equilíbrio $e_* = (\lambda, y_*)$ tal que $y_* = \pi^{-1}(h(\lambda))$.

A matriz jacobiana para o sistema é dada por

$$J = \begin{pmatrix} \varphi'(x)(\pi(y) - h(x)) - \varphi(x)h'(x) & \varphi(x)\pi'(x) \\ -\psi'(x) & 0 \end{pmatrix}_{e_*} = \begin{pmatrix} -\varphi(\lambda)h'(\lambda) & \varphi(\lambda)\pi'(y_*) \\ -\psi'(\lambda) & 0 \end{pmatrix},$$

e os autovalores são $\frac{\text{tr}(J) \pm \sqrt{(\text{tr}(J))^2 - 4\det(J)}}{2}$, ou seja, são

$$\frac{-\varphi(\lambda)h'(\lambda) \pm \sqrt{(\varphi(\lambda)h'(\lambda))^2 - 4\varphi(\lambda)h'(\lambda)\psi'(\lambda)}}{2}. \quad (2.2)$$

Portanto, como $\varphi(\lambda) > 0$, e_* é estável se $h'(\lambda) > 0$ e instável se $h'(\lambda) < 0$.

Teorema 2.1. *Se valem as condições (A1) – (A4) e existem $a, b \in \mathbb{R}$ tais que*

$$\varphi(x)h'(x) + \psi(x)(a + bh(x)) > 0 \quad \text{em } (r_1, r_2). \quad (2.3)$$

Então (2.1) não possui ciclos limites em $(r_1, r_2) \times \mathbb{R}$.

Demonstração. Seja $\Omega = (r_1, r_2) \times \mathbb{R}$, mostremos que Ω não contém órbitas periódicas para o sistema (2.1). Para isso usaremos o Critério de Dulac. Tomemos

$$H(x, y) = l(x)r(y),$$

em que

$$l(x) = \frac{1}{\varphi(x)} \exp\left(b \int_{\lambda}^x \frac{\psi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon\right) \quad \text{e} \quad r(y) = \exp\left(\int_{y_*}^y a + b\pi(\eta) d\eta\right).$$

Segue que $H(x, y) > 0$ para $(x, y) \in \Omega$. Além disso,

$$\frac{r'(y)}{r(y)} = \frac{(a + b\pi(y)) \exp\left(\int_{y_*}^y a + b\pi(\eta) d\eta\right)}{\exp\left(\int_{y_*}^y a + b\pi(\eta) d\eta\right)} = a + b\pi(y)$$

$$\frac{\varphi'(x)}{\varphi(x)} + \frac{l'(x)}{l(x)} = \frac{\varphi'(x)}{\varphi(x)} + \frac{b\psi(x) \exp\left(b \int_{\lambda}^x \frac{\psi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon\right) - \exp\left(b \int_{\lambda}^x \frac{\psi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon\right) \varphi'(x)}{\varphi(x) \exp\left(b \int_{\lambda}^x \frac{\psi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon\right)} = b \frac{\psi(x)}{\varphi(x)}.$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (FH, GH) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(l(x)r(y)\varphi(x)(\pi(y) - h(x)) \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(-l(x)r(y)\psi(x) \right) \\ &= l'(x)r(y)\varphi(x)\pi(y) + l(x)r(y)\varphi'(x)\pi(y) - l'(x)r(y)\varphi(x)h(x) \\ &\quad - l(x)r(y)\varphi'(x)h(x) - l(x)r(y)\varphi(x)h(x) - l(x)r'(y)\psi(x) \\ &= -l(x)r(y) \left[-\frac{l'(x)}{l(x)}\varphi(x)\pi(y) - \varphi'(x)\pi(y) + \frac{l'(x)}{l(x)}\varphi(x)h(x) \right. \\ &\quad \left. + \varphi'(x)h(x) + \varphi(x)h'(x) + \frac{r'(y)}{r(y)}\psi(x) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -H(x, y) \left[\varphi(x)h'(x) + \varphi(x)h(x) \left(\frac{\varphi'(x)}{\varphi(x)} + \frac{l'(x)}{l(x)} \right) \right. \\
&\quad \left. - \varphi(x)\pi(y) \left(\frac{\varphi'(x)}{\varphi(x)} + \frac{l'(x)}{l(x)} \right) + \frac{r'(y)}{r(y)}\psi(x) \right] \\
&= -H(x, y) \left[\varphi(x)h'(x) + \varphi(x)h(x) \left(b \frac{\psi'(x)}{\varphi(x)} \right) \right. \\
&\quad \left. - \varphi(x)\pi(y) \left(b \frac{\psi'(x)}{\varphi(x)} \right) + (a + b\pi(y))\psi(x) \right] \\
&= -H(x, y)(\varphi(x)h'(x) + \psi(x)(a + bh(x))) < 0 \text{ em } \Omega.
\end{aligned}$$

Pelo Critério de Dulac, não existe órbita periódica em Ω . □

Teorema 2.2. *Suponhamos que $h'(\lambda) < 0$ e que valem (A1) – (A4). Além disso, se existem $\alpha, \beta > 0$ tais que*

$$(A5) \quad \alpha + \beta h(x) > 0, \quad \forall x \in (r_1, r_2);$$

$$(A6) \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{\varphi(x)h'(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) \geq 0, \quad \forall x \in (r_1, r_2) - \{\lambda\}.$$

Então o sistema (2.1) possui no máximo um ciclo limite e se existe, então é estável.

Demonstração. Sem perda de generalidade, vamos assumir que (2.1) possui órbitas periódicas não triviais. Seja $\Gamma(t) = (x(t), y(t))$ órbitas periódicas quaisquer de (2.1) com período T e sejam $a, b \in \mathbb{R}$. Temos

$$-[a + b\pi(y(t))]y'(t) - b \frac{\psi(x(t))}{\varphi(x(t))} x'(t) = \psi(x(t))[a + bh(x(t))] \quad (2.4)$$

e

$$\nabla \cdot (F, G)(\Gamma(t)) = \varphi'(x(t))[\pi(y(t)) - h(x(t))] - \varphi(x(t))h'(x(t)).$$

Observemos que

$$\begin{aligned}
\int_0^T \varphi'(x(t))[\pi(y(t)) - h(x(t))]dt &= \int_0^T \varphi'(x(t)) \frac{x'(t)}{\varphi(x(t))} dt = \int_0^T \frac{d}{dt} \ln(\varphi(x(t))) dt \\
&= \ln \varphi(x(T)) - \ln \varphi(x(0)) = 0.
\end{aligned}$$

Além disso,

$$\begin{aligned}
\int_0^T -\psi(x(t))[a + bh(x(t))]dt &= \int_0^T [a + b\pi(y(t))]y'(t) + b\frac{\psi(x(t))}{\varphi(x(t))}x'(t)dt \\
&= \oint_{\Gamma} [a + b\pi(y(t))]dy + b\frac{\psi(x(t))}{\varphi(x(t))}dx \\
&= \iint_D \left[\frac{\partial}{\partial x}(a + b\pi(y)) - \frac{\partial}{\partial y} \left(b\frac{\psi(x)}{\varphi(x)} \right) \right] dA = 0
\end{aligned}$$

Portanto,

$$\int_0^T \nabla \cdot (F, G)(\Gamma(t))dt = \int_0^T -\varphi(x(t))h'(x(t)) - \psi(x(t))[a + bh(x(t))]dt.$$

Como e_* é instável, deve haver uma órbita periódica, Γ_1 , com período T_1 , que é a mais próxima, em torno de e_* . Segue que Γ_1 deve ser estável e pelo do Critério de Estabilidade de Poincaré conseguimos

$$\int_0^{T_1} \nabla \cdot (F, G)(\Gamma_1(t))dt \leq 0.$$

Sejam $x_1 = \min\{x; (x, y) \in \Gamma_1\}$ e $z = \max\{x; (x, y) \in \Gamma_1\}$. Definimos

$$a = -\frac{\varphi(x_1)h'(x_1)}{\psi(x_1)(a + bh(x_1))}\alpha, \quad b = -\frac{\varphi(x_1)h'(x_1)}{\psi(x_1)(a + bh(x_1))}\beta \quad e$$

$$\omega(x) = \varphi(x)h'(x) + \psi(x)[a + bh(x)].$$

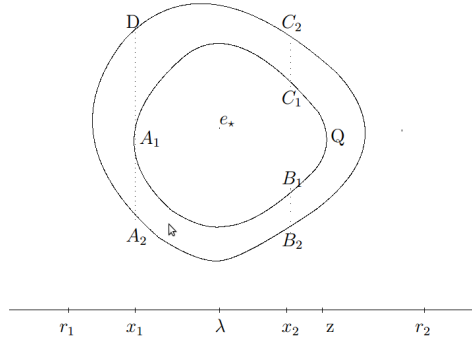
Observemos que $x_1 \in (r_1, r_2)$ e $\omega(x_1) = 0$. Como $\frac{d}{dx} \left(\frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{\varphi(x)h'(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) > 0$ em (r_1, r_2) e como $\psi(x) < 0$ em (r_1, λ) , temos que $\omega(x) > 0$ para $x \in (r_1, x_1)$ e $\omega(x) < 0$ para $x \in (x_1, \lambda)$. Se $\omega(x) \leq 0$ para $x \in (\lambda, z)$ então

$$0 \geq \int_0^{T_1} \nabla \cdot (F, G)(\Gamma_1(t))dt = -\int_0^{T_1} \omega(x(t))dt > 0,$$

uma contradição. Portanto, deve existir um x_2 tal que $\omega(x) < 0$ para $x \in (x_1, x_2)$ e $\omega(x) > 0$ para $x \in (r_1, x_1) \cup (x_2, r_2)$.

Suponhamos que exista outra órbita periódica, Γ_2 , com período T_2 , que é exterior e a mais próxima de Γ_1 . A linha vertical $x = x_1$ intersecta a órbita Γ_2 nos pontos A_2 e D , como mostra a figura (2.1). A linha vertical $x = x_2$ intersecta as órbitas Γ_1 e Γ_2 nos pontos B_1, C_1 e B_2, C_2 , respectivamente. Então,

$$\int_0^{T_1} \omega(x)dt = \left(\int_{\widehat{A_1 C_1}} + \int_{\widehat{C_1 B_1}} + \int_{\widehat{B_1 A_1}} \right) \omega(x)dt,$$

Figure 2.1: Órbitas Γ_1 e Γ_2 .

$$\int_0^{T_2} \omega(x) dt = \left(\int_{\widehat{A_2 D}} + \int_{\widehat{D C_2}} + \int_{\widehat{C_2 B_2}} + \int_{\widehat{B_2 A_2}} \right) \omega(x) dt.$$

Sejam $y = y_1(x)$ e $y = y_2(x)$ para denotar as funções das curvas $\widehat{A_1 B_1}$ e $\widehat{A_2 B_2}$, respectivamente. Então,

$$\begin{aligned} \int_{\widehat{B_2 A_2}} \omega(x) dt - \int_{\widehat{B_1 A_1}} \omega(x) dt &= \int_{x_2}^{x_1} \frac{\omega(x)}{\varphi(x)(\pi(y_2(x)) - h(x))} dx \\ &\quad - \int_{x_2}^{x_1} \frac{\omega(x)}{\varphi(x)(\pi(y_1(x)) - h(x))} dx \\ &= - \int_{x_1}^{x_2} \frac{\omega(x)}{\varphi(x)} \frac{\pi(y_1(x)) - \pi(y_2(x))}{[\pi(y_1(x)) - h(x)][\pi(y_2(x)) - h(x)]} dx > 0, \end{aligned} \quad (2.5)$$

pois, $\omega(x) < 0$, $\varphi(x) > 0$ e $\pi'(y) > 0$.

Similarmente,

$$\int_{\widehat{D C_2}} \omega(x) dt - \int_{\widehat{A C_1}} \omega(x) dt > 0. \quad (2.7)$$

Da equação (2.4) obtemos

$$\alpha + \beta h(x) = -\beta \frac{1}{\varphi(x)} \frac{dx}{dt} - \frac{\alpha + \beta \pi(y)}{\psi(x)} \frac{dy}{dt}.$$

Além disso, $\omega(x_1) = \omega(x_2) = 0$. Assim, segue que,

$$\begin{aligned}
\int_{\widehat{A_2D}} \omega(x) dt &= \left(\int_{\widehat{A_2D}} + \int_{A_2D} \right) \omega(x) dt \\
&= \oint_{A_2DA_1A_2} \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \left(-\beta \frac{\psi(x)}{\varphi(x)} dx - (\alpha + \beta \pi(y)) dy \right) \\
&= \oint_{A_2A_1DA_2} \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \left(\beta \frac{\psi(x)}{\varphi(x)} dx + (\alpha + \beta \pi(y)) dy \right) \\
&= \oint_{A_2A_1DA_2} \beta \frac{\omega(x)}{\varphi(x)(\alpha + \beta h(x))} dx + \frac{\omega(x)(\alpha + \beta \pi(y))}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} dy \\
&= \iint_{\Omega_1} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\omega(x)(\alpha + \beta \pi(y))}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\omega(x)}{\varphi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) \right] dx dy \\
&= \iint_{\Omega_1} (\alpha + \beta \pi(y)) \frac{d}{dx} \left(\frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) dx dy > 0, \tag{2.8}
\end{aligned}$$

onde Ω_1 é a região limitada pelo caminho fechado acima.

Analogamente,

$$\begin{aligned}
\int_{\widehat{C_2B_2}} \omega(x) dt - \int_{\widehat{C_1B_1}} \omega(x) dt &= \\
&= \int_{B_2B_1\widehat{QC_1C_2B_2}} \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \left(-\beta \frac{\psi(x)}{\varphi(x)} dx - (\alpha + \beta \pi(y)) dy \right) \\
&= \int_{B_2C_2\widehat{C_1QB_1B_2}} \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \left(\beta \frac{\psi(x)}{\varphi(x)} dx + (\alpha + \beta \pi(y)) dy \right) \\
&= \int_{B_2C_2\widehat{C_1QB_1B_2}} \beta \frac{\omega(x)}{\varphi(x)(\alpha + \beta h(x))} dx + \frac{\omega(x)(\alpha + \beta \pi(y))}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} dy \\
&= \iint_{\Omega_2} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\omega(x)(\alpha + \beta \pi(y))}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\omega(x)}{\varphi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) \right] dx dy \\
&= \iint_{\Omega_2} (\alpha + \beta \pi(y)) \frac{d}{dx} \left(\frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) dx dy > 0, \tag{2.9}
\end{aligned}$$

em que Ω_2 é a região limitada pelo caminho fechado acima.

Então, pelas equações (2.5), (2.7), (2.8) e (2.9) concluímos que

$$\int_0^{T_2} \nabla \cdot (F, G)(\Gamma_2(t)) dt = - \int_0^{T_2} \omega(x(t)) dt < - \int_0^{T_1} \omega(x(t)) dt = \int_0^{T_1} \nabla \cdot (F, G)(\Gamma_1(t)) dt \leq 0.$$

Como duas órbitas periódicas com a mesma estabilidade não podem existir lado à lado, suponhamos que Γ_1 é externamente instável.

Mostremos, agora, que essa suposição é uma contradição. Para tal, sejam $\theta(x)$ e $H(x)$

soluções do seguinte problema de valor inicial

$$\begin{cases} \theta'(x) = \frac{\beta\omega(x)}{\alpha + \beta h(x)} \frac{\theta(x)}{\varphi(x)} (1 + \theta(x)), & \theta(x_2) = 1 \\ H'(x) + b \frac{\psi(x)}{\varphi(x)} H(x) = \frac{\theta(x)}{\varphi(x)} \omega(x), & H(x_2) = 0. \end{cases} \quad (2.10)$$

$$(2.11)$$

Note que $\theta(x) > 0$, $\theta'(x) > 0$ para $x \in (x_2, r_2)$ e estão bem definidas.

Além disso, como $\left(\exp \left(b \int_{x_2}^x \frac{\psi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon \right) H(x) \right)' = \exp \left(b \int_{x_2}^x \frac{\psi(\varepsilon)}{\varphi(\varepsilon)} d\varepsilon \right) \frac{\theta(x)}{\varphi(x)} \omega(x) > 0$, temos $H(x) > 0$, para $x \in (x_2, r_2)$.

Agora, considere o novo sistema

$$\begin{cases} x'(t) = \varphi(x)(\pi(y) - h_\varepsilon(x)) \equiv F_\varepsilon(x, y), & \varepsilon \geq 0 \\ y'(t) = -\psi(x) \equiv G(x, y), \end{cases} \quad (2.12)$$

onde

$$h_\varepsilon(x) = \begin{cases} h(x), & \text{se } x \in (r_1, x_2] \\ h(x) + \varepsilon H(x), & \text{se } x \in (x_2, r_2). \end{cases}$$

Vemos que $h_\varepsilon \in C^1$ para $\varepsilon \geq 0$ e o sistema (2.12) satisfaz as condições (A1) – (A5). Os sistemas (2.1) e (2.12) são idênticos em $(r_1, x_2]$. Defina uma seção de Poincaré $P_\varepsilon : \Sigma \rightarrow \Sigma$, com $\Sigma \subseteq (r_1, r_2)$, de tal modo que $P_\varepsilon(x_2) = \Gamma_1(x_2(t), y_2(t))$, com $y_2(t)$ a coordenada y correspondente. Temos que o ponto x_2 é um ponto fixo de P_ε do tipo sela-nó (estável à esquerda e instável à direita) e por uma perturbação com $0 < \varepsilon \ll 1$, este sofre bifurcação gerando dois pontos fixo, x'_2 e x''_2 , com $x'_2 < x_2 < x''_2$, sendo x'_2 estável à esquerda e x''_2 instável à direita. Portanto, Γ_1 é um ciclo limite semiestável para $0 < \varepsilon \ll 1$ que dividirá em pelo menos dois ciclos limites Γ'_1 e Γ''_1 , onde Γ'_1 é delimitado por Γ''_1 e, além disso, Γ''_1 é instável externamente e Γ'_1 é estável internamente. Logo,

$$\int_0^{T''_1} \nabla \cdot (F_\varepsilon, G)(\Gamma''_1(t)) dt \geq 0 \geq \int_0^{T'_1} \nabla \cdot (F_\varepsilon, G)(\Gamma'_1(t)) dt,$$

onde T'_1 e T''_1 são o períodos de Γ'_1 e Γ''_1 , respectivamente.

Se mostrarmos que a condição (A6) é satisfeita para o sistema (2.12), então aplicando argumento similar ao do começo da demonstração, obtemos

$$\int_0^{T''_1} \nabla \cdot (F_\varepsilon, G)(\Gamma''_1(t)) dt < \int_0^{T'_1} \nabla \cdot (F_\varepsilon, G)(\Gamma'_1(t)) dt,$$

que é a contradição desejada.

Para mostrarmos que a condição (A6) é satisfeita para o sistema (2.12), sejam

$$\Delta_\varepsilon(x) = \frac{\varphi(x)h'_\varepsilon(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h_\varepsilon(x))}; \quad \omega_\varepsilon(x) = \varphi(x)h'_\varepsilon(x) + \psi(x)[a + bh_\varepsilon(x)];$$

e

$$q_\varepsilon(x) = \frac{\omega_\varepsilon(x)}{\psi(x)[\alpha + \beta h_\varepsilon(x)]},$$

para $x \in (r_1, r_2) - \{\lambda\}$ e $0 < \varepsilon \ll 1$.

Observemos que, para $x \in (r_1, x_2) - \{\lambda\}$ e $0 < \varepsilon \ll 1$ a condição (A6) é satisfeita. Se $x \in (x_2, r_2)$ e $0 < \varepsilon \ll 1$, então, como $h_\varepsilon = h(x) + \varepsilon H(x)$ e de (2.11), obtemos

$$\begin{aligned} \omega_\varepsilon(x) &= \varphi(x)[h'(x) + \varepsilon H'(x)] + \psi(x)[a + b(h(x) + \varepsilon H(x))] \\ &= \omega(x) + \varepsilon \varphi(x) \left[H'(x) + b \frac{\psi(x)}{\varphi(x)} H(x) \right] = (1 + \varepsilon \theta(x)) \omega(x) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} q_\varepsilon(x) &= \frac{\omega_\varepsilon(x)}{\psi(x)[\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))]} \\ &= (1 + \varepsilon \theta(x)) \frac{\omega(x)}{\psi(x)[\alpha + \beta h(x)]} \frac{\alpha + \beta h(x)}{\alpha + \beta[h(x) + \varepsilon H(x)]}. \end{aligned}$$

Portanto, de (2.10), (2.11) e (A6), segue que

$$\begin{aligned} \Delta'_\varepsilon(x) &= q'_\varepsilon(x) \\ &= (1 + \varepsilon \theta(x)) \frac{d}{dx} \left(\frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) \frac{\alpha + \beta h(x)}{\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))} \\ &+ \varepsilon \theta'(x) \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \frac{\alpha + \beta h(x)}{\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))} \\ &+ (1 + \varepsilon \theta(x)) \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \frac{\varepsilon \beta [\beta h'(x) H(x) - (\alpha + \beta h(x)) H'(x)]}{\varphi(x)[\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))]^2} \\ &> \varepsilon \theta'(x) \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \frac{\alpha + \beta h(x)}{\alpha + \beta[h(x) + \varepsilon H(x)]} \\ &+ (1 + \varepsilon \theta(x)) \varepsilon \beta \frac{\omega(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \frac{\omega(x)(\beta H(x) - (\alpha + \beta h(x)) \theta(x))}{\varphi(x)[\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))]^2} \\ &> \frac{\varepsilon \omega(x)}{\psi(x)[\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))]} \left(\theta'(x) - (1 + \varepsilon \theta(x)) \frac{\theta(x)}{\varphi(x)} \frac{\beta \omega(x)}{\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))} \right) \\ &> \frac{\varepsilon \omega(x)}{\psi(x)[\alpha + \beta(h(x) + \varepsilon H(x))]} \left(\theta'(x) - (1 + \varepsilon \theta(x)) \frac{\theta(x)}{\varphi(x)} \frac{\beta \omega(x)}{\alpha + \beta h(x)} \right) = 0. \end{aligned}$$

Logo o sistema (2.1) possui no máximo um ciclo limite e, se existe é estável. \square

Teorema 2.3. *Se valem as condições (A1) – (A4) e se*

(i) *existem $\alpha, \beta \geq 0$ tais que $\alpha + \beta h(x) > 0$, $q(x) = \frac{\varphi(x)h'(x) - \varphi(\lambda)h'(\lambda)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))}$ é C^1 e $q'(x) \geq 0$ em (r_1, r_2) ;*

(ii) *$\frac{d}{dx}(\psi(x)(\alpha + \beta h(x))) > 0$ em (r_1, r_2) .*

Então o sistema (2.1) possui no máximo um ciclo limite em Ω .

Demonstração. Dividiremos a prova em dois casos.

Caso 1. $h'(\lambda) \geq 0$.

Como $q \in C^1$ e $q'(x) \geq 0$ em (r_1, r_2) , temos

$$\varphi(x)h'(x) - \varphi(\lambda)h'(\lambda) = q(x)[\psi(x)(\alpha + \beta h(x))] \geq q(\lambda)[\psi(x)(\alpha + \beta h(x))]$$

em (r_1, r_2) . A última desigualdade segue do fato que se $x < \lambda$ então (A3) implica que $\psi(x) < 0$ e se $x > \lambda$ então (A3) implica que $\psi(x) > 0$. Assim, $\varphi(x)h'(x) \geq q(\lambda)(\psi(x)(\alpha + \beta h(x))) + \varphi(\lambda)h'(\lambda)$ em (r_1, r_2) . Portanto, pelo teorema 2.1 o sistema (2.1) não possui órbitas periódicas em Ω .

Caso 2. $h'(\lambda) < 0$.

Como $q(x) = \frac{\varphi(x)h'(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} - \frac{\varphi(\lambda)h'(\lambda)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))}$ em $(r_1, r_2) - \{\lambda\}$, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left(\frac{\varphi(x)h'(x)}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) &= q'(x) + \varphi(\lambda)h'(\lambda) \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\psi(x)(\alpha + \beta h(x))} \right) \\ &= q'(x) + \varphi(\lambda)h'(\lambda) \frac{-\frac{d}{dx}(\psi(x)(\alpha + \beta h(x)))}{(\psi(x)(\alpha + \beta h(x)))^2} > 0 \end{aligned}$$

em $(r_1, r_2) - \{\lambda\}$. Então segue do teorema (2.2) que o sistema (2.1) possui no máximo um ciclo limite em Ω .

□

Chapter 3

A Bifurcação de Hopf

O comportamento dinâmico de muitos processos são modelados por um sistema de equações diferenciais. Em geral estas equações são não lineares e, além disso, dependem de certos parâmetros que representam os possíveis valores das magnitudes que determinam o caso concreto. A escolha dos valores dos parâmetros do sistema determina os possíveis estados de equilíbrio ou estado estacionário do mesmo. Ao mudar continuamente os valores dos parâmetros, os possíveis estados de equilíbrio vão mudando, de modo que podem surgir novos equilíbrios ou desaparecer outros ou, simplesmente, mudar suas propriedades.

Em termos gerais, a análise do tipo de um ponto de equilíbrio de um sistema dinâmico se restringe à investigação da estabilidade da origem como ponto de equilíbrio do sistema linearizado. Basicamente, o sinal da parte real dos autovalores da matriz de coeficientes do sistema linearizado é quem determina a estabilidade, que é estável quando os autovalores tem parte real negativa. Em sistemas dinâmicos dependentes dos parâmetros, o modelo linearizado também mudará ao modificarmos os valores dos parâmetros, de modo que o tipo de ponto de equilíbrio pode ser alterado. A mudança qualitativa do tipo de um ponto de equilíbrio é resultado do que chamamos uma bifurcação. Há muitas possibilidades de bifurcações e nos limitaremos às que dependem apenas de um parâmetro.

Em sistemas com apenas um parâmetro, a perda de estabilidade se dá mediante dois mecanismo bem diferentes. No primeiro deles, um autovalor real inicialmente negativo muda, com a mudança do parâmetro para o semiplano positivo real. Pode-se demonstrar que, neste caso, se perde a estabilidade pela transformação do ponto de equilíbrio estável (nó) em outro instável (sela). Este fenômeno denomina-se *bifurcação sela-nó*. A segunda possibilidade aparece quando a estabilidade se perde como consequência de que um par de autovalores complexos conjugados "atravessam" o eixo imaginário fazendo com que o ponto de equilíbrio se torne instável. Neste caso, temos o que se denomina *bifurcação de Hopf*, que constitui o tema central deste capítulo.

3.1 Teorema da Bifurcação de Hopf em \mathbb{R}^2

Nesta seção, apresentaremos o Teorema de Bifurcação de Hopf e sua demonstração. Os resultados aqui estudados podem ser encontrados no livro [MM76] de J. E. Marsden e M. McCracken. Usaremos a notação $Im(*)$ para representar a parte imaginária de $*$ e $Re(*)$ para denotar a parte real.

Teorema 3.1 (Bifurcação de Hopf). *Seja X_μ um campo vetorial C^k , $k \geq 4$, em \mathbb{R}^2 tal que $X_\mu(0) = 0$ para todo μ e seja $X = (X_\mu, \mu)$ também C^k . Suponhamos que $dX_\mu(0, 0)$ com dois autovalores complexos conjugados $\lambda(\mu)$ e $\overline{\lambda(\mu)}$ tal que, para $\mu > 0$, $Re\lambda(\mu) > 0$. Suponhamos, também, que $\left. \frac{d(Re\lambda(\mu))}{d\mu} \right|_{\mu=0} > 0$, assim $Re\lambda(0) = 0$. Então*

- (a) *Existe uma função, C^{k-2} , $\mu : (-\epsilon, \epsilon) \rightarrow \mathbb{R}$ tal que, para $x_1 \neq 0$, $(x_1, 0, \mu(x_1))$ está em uma órbita fechada do campo X de período aproximadamente $\frac{2\pi}{|\lambda(0)|}$ e esta órbita cresce com raio $\sqrt{\mu}$. Além disso, μ é tal que $\mu(0) = 0$.*
- (b) *Existe uma vizinhança U de $(0, 0, 0)$ em \mathbb{R}^3 tal que qualquer órbita fechada em U é uma das órbitas o item anterior. Além disso, se 0 é um 'atrator vago' (a ser definido posteriormente) para X_0 , então $\mu(x_1) > 0$ para todo $x_1 \neq 0$ e essas órbitas são atratoras.*

Na demonstração deste teorema são necessários alguns lemas que serão enunciados e provados em seu decorrer.

Demonstração.

1. *Afirmção: Por uma mudança de base μ -dependente em \mathbb{R}^2 podemos assumir que*

$$dX_\mu(0, 0) = \begin{pmatrix} Re\lambda(\mu) & Im\lambda(\mu) \\ -Im\lambda(\mu) & Re\lambda(\mu) \end{pmatrix},$$

onde $\lambda(\mu)$ é escolhido tal que $Im\lambda(\mu) > 0$. Nas novas coordenadas, X_μ terá derivadas contínuas até de ordem k , sendo que $\frac{\partial^k X_\mu}{\partial \mu^k}$ que pode não existir. Além disso, para cada μ , o eixo x_1 é invariante sob a mudança de base.

Lema 3.2. *Seja*

$$\mu \rightarrow \begin{pmatrix} a_{11}(\mu) & a_{12}(\mu) \\ a_{21}(\mu) & a_{22}(\mu) \end{pmatrix}$$

uma função C^k de $U \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^4$. Se a matriz tem dois autovalores distintos para todo $\mu \in [a, b] \subset U$, então os autovalores são funções C^k de $(a, b) \subseteq \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$.

Demonstração. Os autovalores são $\frac{a_{11}+a_{22} \pm \sqrt{(a_{11}+a_{22})^2 - 4a_{12}a_{21}}}{2}$. Por hipótese $(a_{11}+a_{22})^2 - 4a_{12}a_{21}$ é distinto de zero numa vizinhança (a, b) , então os autovalores são C^k funções de μ nesse intervalo. \square

Lema 3.3. *Seja $T : \mathbb{C}^2 \rightarrow \mathbb{C}^2$ uma transformação linear que é real em vetores reais e não tem autovalores reais. Seja $v_1 + iv_2$ um autovetor associado ao autovalor λ . Então existe um autovetor $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$ que tem o mesmo autovalor.*

Demonstração. Qualquer múltiplo complexo de $v_1 + iv_2$ é um autovetor de T com autovalor λ . Portanto, é suficiente provarmos que existe um $z = x + iy$ tal que

$$(x + iy) \left[\begin{pmatrix} v_{11} \\ v_{21} \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} v_{12} \\ v_{22} \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}.$$

Isso é equivalente a resolver o par de equações

$$\begin{aligned} xv_{11} - yv_{12} &= 1 \\ xv_{21} - yv_{22} &= 0 \end{aligned}$$

isto é,

$$\begin{pmatrix} v_{11} - v_{12} \\ v_{21} - v_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Suponhamos que a coluna da matriz não seja independente sobre \mathbb{R} , assim $v_2 = cv_1$, então $v_1 + iv_2 = (1 + ic)v_1$. Portanto $v_1 = \frac{v_1 + iv_2}{(1 + ic)}$ é um autovetor real, o que é um absurdo. Logo, o par de equações podem ser resolvidas. \square

Lema 3.4. *Seja T como no lema anterior. Então $Tv_1 = \operatorname{Re}\lambda v_1 - \operatorname{Im}\lambda v_2$ e $Tv_2 = \operatorname{Im}\lambda v_1 + \operatorname{Re}\lambda v_2$.*

Demonstração. Como T é real temos $Tv_1 = \operatorname{Re}(T(v_1 + iv_2))$. Assim, $Tv_1 = \operatorname{Re}(\lambda(v_1 + iv_2)) = \operatorname{Re}(\lambda v_1) - \operatorname{Im}(\lambda v_2)$ e $Tv_2 = \operatorname{Im}(\lambda(v_1 + iv_2)) = \operatorname{Im}(\lambda v_1) + \operatorname{Re}(\lambda v_2)$. \square

Usando os lemas (3.2), (3.3) e (3.4) vemos que se $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \alpha(\mu) \\ \beta(\mu) \end{pmatrix}$ é um autovetor de $dX_\mu(0, 0)$ com autovalor $\lambda(\mu)$, então $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} \alpha(\mu) \\ \beta(\mu) \end{pmatrix}$ são vetores independentes tais que

a matriz de $dX_\mu(0,0)$ com respeito a $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ e $\begin{pmatrix} \alpha(\mu) \\ \beta(\mu) \end{pmatrix}$ torna-se $\begin{pmatrix} \operatorname{Re}\lambda(\mu) & \operatorname{Im}\lambda(\mu) \\ -\operatorname{Im}\lambda(\mu) & \operatorname{Re}\lambda(\mu) \end{pmatrix}$.

Mostremos agora que o vetor $\begin{pmatrix} \alpha(\mu) \\ \beta(\mu) \end{pmatrix}$ é uma função C^{k-1} de μ . Seja $dX_\mu(0,0) = \begin{pmatrix} a_{11}(\mu) & a_{12}(\mu) \\ a_{21}(\mu) & a_{22}(\mu) \end{pmatrix}$. De $dX_\mu(0,0) \begin{pmatrix} 1 + i\alpha(\mu) \\ i\beta(\mu) \end{pmatrix} = \lambda(\mu) \begin{pmatrix} 1 + i\alpha(\mu) \\ i\beta(\mu) \end{pmatrix}$ obtemos $a_{11}(\mu) = \operatorname{Re}\lambda(\mu) - \operatorname{Im}\lambda(\mu)\alpha(\mu)$, $a_{21}(\mu) = -\operatorname{Im}\lambda(\mu)\beta(\mu)$. Portanto,

$$\alpha(\mu) = \frac{\operatorname{Re}\lambda(\mu) - a_{11}}{\operatorname{Im}\lambda(\mu)}, \beta(\mu) = \frac{-a_{21}(\mu)}{\operatorname{Im}\lambda(\mu)}.$$

Como a mudança de coordenada é linear para cada μ , nas novas coordenadas X terá derivadas parciais k^{th} , exceto que em $\frac{\partial^k X}{\partial \mu^k}$ pode não existir.

A partir de agora vamos assumir que a mudança de coordenada pode ser feita, isto é, que

$$dX_\mu(0,0) = \begin{pmatrix} \operatorname{Re}\lambda(\mu) & \operatorname{Im}\lambda(\mu) \\ -\operatorname{Im}\lambda(\mu) & \operatorname{Re}\lambda(\mu) \end{pmatrix}.$$

2. *Afirmção: Existe um único campo vetorial \tilde{X}_μ em \mathbb{R}^2 e C^{k-1} tal que $d\psi\tilde{X}_\mu = X_\mu$, onde $\psi : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ é a aplicação em coordenadas polares $\psi(r, \theta) = (r \cos \theta, r \sin \theta)$ e $d\psi$ é o diferencial de ψ .*

Seja $\tilde{X} = \tilde{X}_r \frac{\partial}{\partial r} + \tilde{X}_\theta \frac{\partial}{\partial \theta}$ um campo vetorial em \mathbb{R}^2 , onde $\frac{\partial}{\partial r}$ e $\frac{\partial}{\partial \theta}$ denotam as direções. Então

$$d\psi\tilde{X} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -r \sin \theta \\ \sin \theta & r \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{X}_r \\ \tilde{X}_\theta \end{pmatrix}.$$

De $d\psi\tilde{X}_\mu = X_\mu$ obtemos

$$\begin{pmatrix} \tilde{X}_{\mu r} \\ \tilde{X}_{\mu \theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\frac{\sin \theta}{r} & \frac{\cos \theta}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_{\mu 1} \\ X_{\mu 2} \end{pmatrix}, r \neq 0.$$

Portanto, se o campo vetorial \tilde{X}_μ puder ser estendido para C^{k-1} em todo o \mathbb{R}^2 , este será, claramente, único.

De fato, $\tilde{X}_{\mu r} = \cos \theta X_{\mu 1} + \sin \theta X_{\mu 2}$, é C^{k-1} para todo (r, θ) . Agora vamos analisar $\tilde{X}_{\mu \theta}(r, \theta)$.

Como

$$\tilde{X}_{\mu \theta}(r, \theta) = \frac{-\sin \theta}{r} X_{\mu 1}(r \cos \theta, r \sin \theta) + \frac{\cos \theta}{r} X_{\mu 2}(r \cos \theta, r \sin \theta), r \neq 0.$$

Então

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \tilde{X}_{\mu\theta}(r, \theta) &= -\operatorname{sen} \theta \lim_{r \rightarrow 0} \frac{X_{\mu 1}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta) - X_{\mu 1}(0, 0)}{r} \\ &\quad + \operatorname{cos} \theta \lim_{r \rightarrow 0} \frac{X_{\mu 2}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta) - X_{\mu 2}(0, 0)}{r}, \end{aligned}$$

onde $X_{\mu}(0, 0) = 0$. Logo,

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \tilde{X}_{\mu\theta}(r, \theta) &= \\ &= -\operatorname{sen} \theta dX_{\mu 1}(0, 0)(\operatorname{cos} \theta, \operatorname{sen} \theta) + \operatorname{cos} \theta dX_{\mu 2}(0, 0)(\operatorname{cos} \theta, \operatorname{sen} \theta) \\ &= (-\operatorname{sen} \theta)(\operatorname{Re}\lambda(\mu) \operatorname{cos} \theta + \operatorname{Im}\lambda(\mu) \operatorname{sen} \theta) + (\operatorname{cos} \theta(-\operatorname{Im}\lambda(\mu) \operatorname{cos} \theta + \operatorname{Re}\lambda(\mu) \operatorname{sen} \theta) \\ &= -\operatorname{Im}\lambda(\mu). \end{aligned}$$

Agora podemos definir

$$\tilde{X}_{\mu}(r, \theta) = \begin{cases} [\operatorname{cos} \theta X_{\mu 1}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta) + \operatorname{sen} \theta X_{\mu 2}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta)] \frac{\partial}{\partial r} \\ + \left[\frac{-\operatorname{sen} \theta}{r} X_{\mu 1}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta) + \frac{\operatorname{cos} \theta}{r} X_{\mu 2}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta) \right] \frac{\partial}{\partial \theta}, r \neq 0 \\ -\operatorname{Im}\lambda(\mu) \frac{\partial}{\partial \theta}, r = 0 \end{cases}$$

$$\tilde{X}_{\mu\theta}(r, \theta) = \begin{cases} \frac{-\operatorname{sen} \theta}{r} X_{\mu 1}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta) + \frac{\operatorname{cos} \theta}{r} X_{\mu 2}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta), r \neq 0 \\ -\operatorname{Im}\lambda(\mu), r = 0 \end{cases}$$

Para ver que $\tilde{X}_{\mu\theta}$ é C^{k-1} vejamos que as funções $\frac{1}{r} X_{\mu 1}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta)$ e $\frac{1}{r} X_{\mu 2}(r \cos \theta, r \operatorname{sen} \theta)$ são C^{k-1} quando extendidas como acima, para isso faremos uso do lema a seguir.

Lema 3.5. *Seja $A : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ de classe C^k . Então*

$$A(x, y) - A(0, 0) = \int_0^1 \left(\frac{\partial A(tx, ty)}{\partial x} x + \frac{\partial A(tx, ty)}{\partial y} y \right) dt.$$

Seja $A_1(x, y) = \int_0^1 \frac{\partial A(tx, ty)}{\partial x} dt$ e $A_2(x, y) = \int_0^1 \frac{\partial A(tx, ty)}{\partial y} dt$. Então $A_1(0, 0) = \frac{\partial A(0, 0)}{\partial x}$ e $A_2(0, 0) = \frac{\partial A(0, 0)}{\partial y}$.

Demonstração. A primeira sentença é verdadeira pelo Teorema de Taylor e a segunda é provada por indução. \square

Pelo lema (3.5),

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} X_{\mu j}(rt \cos \theta, rt \sin \theta) &= \cos \theta \int_0^1 \frac{\partial X_{\mu j}}{\partial x}(rt \cos \theta, rt \sin \theta) \\ &+ \sin \theta \int_0^1 \frac{\partial X_{\mu j}}{\partial y}(rt \cos \theta, rt \sin \theta) \end{aligned}$$

para $j = 1, 2$. Como todas as k^{th} parciais de X são contínuas exceto em $\frac{\partial X_k}{\partial \mu^k}$, as funções sob o sinal de integral são C^{k-1} e então as integrais também são.

3. A aplicação de Poincaré.

Sejam os fluxos $\tilde{\Phi}_t$ e Φ_t dos campos vetoriais \tilde{X} e X , respectivamente. Assim, $\psi \circ \tilde{\Phi}_t = \Phi_t \circ \psi$. Considere o campo vetorial \tilde{X} . Como $\tilde{X}_\mu(0, \theta) = -Im\lambda(\mu) \frac{\partial}{\partial \theta}$, temos $\tilde{\Phi}_{\mu t}(0, \theta) = (0, \theta - Im\lambda(\mu)t, \mu)$. Assim $\tilde{\Phi}_{0, \frac{2\pi}{|\lambda(0)|}}(0, 0) = (0, 0 - Im\lambda(0) \frac{2\pi}{|\lambda(0)|}, 0) = (0, -2\pi, 0)$.

Como \tilde{X}_μ tem período 2π , é um campo vetorial C^{k-1} em um cilindro grosso e a órbita da origem é fechada, pois $\tilde{X}_0(0, 0) = \tilde{X}_0(0, 2\pi)$, podemos associar um mapa de Poincaré P a essa órbita. Isto é, existe uma vizinhança $U = \{(r, 0, \mu)/r \in (-\epsilon, \epsilon)\}$ e $\mu \in (-\epsilon, \epsilon)$ tal que a aplicação $\tilde{P}(r, 0, \mu) = (\hat{P}(r, \mu), -2\pi, \mu)$, onde $\hat{P}(r, \mu)$ é a coordenada r da primeira interseção da órbita de $(r, 0, \mu)$ com a linha $\theta = -2\pi$, está definida. Esse mapa é C^{k-1} . O mapa $T(r, \mu)$, que é o tempo t quando $\tilde{\Phi}_t(r, 0, \mu) = \tilde{P}(r, 0, \mu)$ é, também, C^{k-1} .

Observemos que sob ψ , o eixo r é o eixo x_1 , pois para $\theta = 0$ $\psi(r, 0) = (x_1, 0)$. Portanto, o mapa deslocamento $(x_1, 0, \mu) \rightarrow (x_1 + V(x_1, \mu), 0, \mu)$ está definido e é C^{k-1} em uma vizinhança $W = \{(x_1, 0, \mu)/x_1 \in (-\epsilon, \epsilon)\}$ e $\mu \in (-\epsilon, \epsilon)$, em que $(x_1 + V(x_1, \mu), 0, \mu)$ é a primeira interseção da órbita de $(x_1, 0, \mu)$ com o eixo x_1 tal que o sinal de x_1 e o sinal de $P(x_1, \mu) = x_1 + V(x_1, \mu)$ são os mesmos.

Observação: Por continuidade uniforme e o fato que $\tilde{\Phi}_t$ tem período θ , vemos que existe uma vizinhança $\tilde{N} = \{(r, \theta, \mu)/r^2 + \mu^2 < \delta\}$ tal que nenhum ponto de \tilde{N} é um ponto fixo de $\tilde{\Phi}_t$. Então, os únicos pontos fixos de Φ_t em $N = \{(x_1, x_2, \mu)/x_1^2 + x_2^2 + \mu^2 < \delta\}$ são os pontos $(0, 0, \mu)$.

Lema 3.6.

$$\left. \frac{\partial P(x_1, \mu)}{\partial x_1} \right|_{x_1=0, \mu=\mu} = \exp \left(2\pi \frac{Re(\lambda(\mu))}{Im(\lambda(\mu))} \right) \quad (3.1)$$

Demonstração. Seja $\Phi_{\mu t}(x_1, x_2) = (a_{\mu t}(x_1, x_2), b_{\mu t}(x_1, x_2))$. Então,

$$V(x_1, \mu) = P(x_1, \mu) - x_1 = \int_0^{T(x_1, \mu)} X_{1\mu}(a_{\mu t}(x_1, 0), b_{\mu t}(x_1, 0)) dt.$$

Diferenciando essa equação em relação a x_1 obtemos

$$\begin{aligned}
& \frac{V(x_1 + \Delta x_1, \mu) - V(x_1, \mu)}{\Delta x_1} = \\
& \frac{1}{\Delta x_1} \left(\int_0^{T(x_1 + \Delta x_1, \mu)} X_{1\mu}(a_{\mu t}(x_1 + \Delta x_1, 0), b_{\mu t}(x_1 + \Delta x_1, 0)) dt - \right. \\
& \left. \int_0^{T(x_1, \mu)} X_{1\mu}(a_{\mu t}(x_1, 0), b_{\mu t}(x_1, 0)) dt \right) = \\
& \int_0^{T(x_1, \mu)} \frac{X_{1\mu}(a_{\mu t}(x_1 + \Delta x_1, 0), b_{\mu t}(x_1 + \Delta x_1, 0)) - X_{1\mu}(a_{\mu t}(x_1, 0), b_{\mu t}(x_1, 0))}{\Delta x_1} dt + \\
& \frac{1}{\Delta x_1} \int_{T(x_1, \mu)}^{T(x_1 + \Delta x_1, \mu)} X_{1\mu}(a_{\mu t}(x_1 + \Delta x_1, 0), b_{\mu t}(x_1 + \Delta x_1, 0)) dt.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Disso vemos que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V(x_1, \mu)}{\partial x_1} &= \int_0^{T(x_1, \mu)} \frac{\partial X_{1\mu}}{\partial x_1}(a_{\mu t}(x_1, 0), b_{\mu t}(x_1, 0)) dt \\
&+ \frac{\partial T(x_1, \mu)}{\partial x_1} X_{1\mu}(a_{\mu T(x_1, \mu)}(x_1, 0), b_{\mu T(x_1, \mu)}(x_1, 0)).
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Tomando $x_1 = 0$ observamos que $a_{\mu t}(0, 0) = b_{\mu t}(0, 0) = 0$, pois x_1 é singularidade, e que $X_{1\mu}(0, 0) = 0$, logo o segundo termo do lado direito de (3.3) desaparece. Lembrando que $T(0, \mu) = \frac{2\pi}{Im\lambda(\mu)}$. Pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial X_{1\mu}}{\partial x_1}(a_{\mu t}(0, 0), b_{\mu t}(0, 0)) = \frac{\partial}{\partial a}(0, 0) \frac{\partial a_{\mu t}}{\partial x_1}(0, 0) + \frac{\partial}{\partial b}(0, 0) \frac{\partial b_{\mu t}}{\partial x_1}(0, 0).$$

Como $\frac{\partial X_{1\mu}}{\partial a}(0, 0) = Re\lambda(\mu)$ e $\frac{\partial X_{1\mu}}{\partial b}(0, 0) = Im\lambda(\mu)$ e como $(0, 0)$ é um ponto fixo de $\Phi_{\mu t}$, podemos desenvolver as derivadas do fluxo como segue,

$$\begin{aligned}
d\Phi_{\mu t}(0, 0) &= \exp(tdX_{\mu}(0, 0)) = \exp \left[t \begin{pmatrix} Re\lambda(\mu) & Im\lambda(\mu) \\ -Im\lambda(\mu) & Re\lambda(\mu) \end{pmatrix} \right] \\
&= \exp \begin{pmatrix} e^{tRe\lambda(\mu)} \cos((Im\lambda(\mu))t) & e^{tRe\lambda(\mu)} \sin((Im\lambda(\mu))t) \\ -e^{tRe\lambda(\mu)} \sin((Im\lambda(\mu))t) & e^{tRe\lambda(\mu)} \cos((Im\lambda(\mu))t) \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Além disso, $\frac{\partial a_{\mu t}}{\partial x_1}(0, 0) = e^{tRe\lambda(\mu)} \cos((Im\lambda(\mu))t)$ e $\frac{\partial b_{\mu t}}{\partial x_1}(0, 0) = e^{tRe\lambda(\mu)} \sin((Im\lambda(\mu))t)$.

Portanto obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial V(0, \mu)}{\partial x_1} &= \int_0^{\frac{2\pi}{\text{Im}\lambda(\mu)}} e^{t\text{Re}\lambda(\mu)} (\text{Re}\lambda(\mu) \cos((\text{Im}\lambda(\mu))t) - \text{Im}\lambda(\mu) \text{sen}((\text{Im}\lambda(\mu))t)) dt \\ &= e^{t\text{Re}\lambda(\mu)} \cos((\text{Im}\lambda(\mu))t) \Big|_0^{\frac{2\pi}{\text{Im}\lambda(\mu)}} = e^{\frac{2\pi\text{Re}\lambda(\mu)}{\text{Im}\lambda(\mu)}} - 1. \end{aligned} \quad (3.5)$$

□

4. Uso do Teorema da Função Implícita para encontrar órbitas fechadas.

Uma forma de encontrar órbitas fechadas de Φ_t seria encontrar os zeros de V . Como $V(0, 0) = 0$, se ou $\frac{\partial V}{\partial x_1}(0, 0)$ ou $\frac{\partial V}{\partial \mu}(0, 0)$ não for igual a zero, as condições para o Teorema da Função Implícita serão satisfeitas e teremos uma curva da forma $(x_1(\mu), \mu)$ ou $(x_1, \mu(x_1))$ tal que $V = 0$ ao longo da curva. Porém, $\frac{\partial V}{\partial \mu}(0, 0) = \frac{\partial P}{\partial \mu}(0, 0) = 0$ e $\frac{\partial V}{\partial x_1}(0, 0) = e^{\frac{2\pi\text{Re}\lambda(0)}{\text{Im}\lambda(0)}} - 1 = 0$. No lugar de considerar V vamos usar a função

$$\tilde{V} = (x_1, \mu) = \begin{cases} \frac{V(x_1, \mu)}{x_1} & x_1 \neq 0 \\ \frac{\partial V}{\partial x_1}(0, \mu) & x_1 = 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

Lema 3.7. \tilde{V} é C^{k-2} .

Demonstração. Lembremos que V é C^{k-1} . Como $V(0, \mu) = 0$ temos $V(x_1, \mu) = V(x_1, \mu) - V(0, \mu) = \int_0^1 \frac{\partial V}{\partial x_1}(tx_1, \mu)x_1 dt$. Assim,

$$\frac{V(x_1, \mu)}{x_1} = \int_0^1 \frac{\partial V}{\partial x_1}(tx_1, \mu) dt, \quad x \neq 0.$$

A função $\int_0^1 \frac{\partial V}{\partial x_1}(tx_1, \mu) dt$ é C^{k-2} . □

Lema 3.8. $V(0, 0) = 0$. $\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \mu}(0, 0) \neq 0$. Além disso, existem vizinhanças N_1 e N_2 de 0 e uma única função $\mu : N_1 \rightarrow N_2$ tal que $\mu(0) = 0$ e tal que $V(x_1, \mu(x_1)) = 0$.

Demonstração. $\tilde{V}(0, 0) = \frac{\partial V}{\partial x_1}(0, 0) = 0$, pelo lema anterior. E,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{V}}{\partial \mu}(0, 0) &= \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\tilde{V}(0, \mu) - \tilde{V}(0, 0)}{\mu} = \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial V}{\partial x_1}(0, \mu) - \frac{\partial V}{\partial x_1}(0, 0) \right) = \\ &= \frac{\partial^2 V}{\partial \mu \partial x_1}(0, 0) = \frac{d}{d\mu} \left(e^{\frac{2\pi\text{Re}\lambda(\mu)}{\text{Im}\lambda(\mu)}} - 1 \right) \Big|_{\mu=0} = \frac{2\pi}{\text{Im}\lambda(0)} \frac{d(\text{Re}\lambda(\mu))}{d\mu} \Big|_{\mu=0} \neq 0. \end{aligned} \quad (3.7)$$

O resto do lema segue do Teorema da Função Implícita. □

5. Condições para a estabilidade.

Lema 3.9. $\mu'(0) = 0$.

Demonstração. De acordo com a escolha do domínio de V , sabemos que

$$V(x_1, \mu(x_1)) = 0,$$

então as órbitas através de $(x_1, \mu(x_1))$ cruzam o eixo x_1 no ponto $(\hat{x}_1, 0, \mu(\hat{x}_1))$ tal que x_1 e \hat{x}_1 tem sinais opostos (em coordenadas polares, isso corresponde ao fato que a órbita cruza a linha $\theta = -\pi$). Escolha uma sequência de pontos $x_n \rightarrow 0$. Então para cada x_n existe y_n tal que $y_n < 0$ e $\mu(x_n) = \mu(y_n)$. Pela continuidade de Φ , $y_n \rightarrow 0$. Além disso, como $\mu(0) = 0$ e $\frac{\mu(x_n)}{x_n}$ tem sinal oposto à $\frac{\mu(y_n)}{y_n}$, portanto $\mu'(0) = 0$. \square

Lema 3.10. $V(0, 0) = \frac{\partial V}{\partial x_1}(0, 0) = \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}(0, 0) = 0$.

Demonstração. Já vimos que $V(0, 0) = \frac{\partial V}{\partial x_1}(0, 0) = 0$. Mostremos agora que $\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}(0, 0) = 0$, diferenciando $V(x_1, \mu(x_1)) = 0$. Então,

$$\frac{\partial V}{\partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} + \frac{\partial V}{\partial \mu} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu'(x_1) = 0$$

e

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial \mu \partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu'(x_1) + \frac{\partial^2 V}{\partial \mu^2} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu'(x_1)^2 + \frac{\partial V}{\partial \mu} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu''(x_1) = 0 \quad (3.8)$$

Se $x_1 = 0$ temos $\mu(0) = \mu'(0) = \frac{\partial V}{\partial \mu}(0, 0) = 0$ e obtemos $\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}(0, 0) = 0$. \square

Definição 3.11. $(0, 0)$ é um **atrator vago** para X_0 se $\frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3}(0, 0) < 0$.

Lema 3.12. Se $(0, 0)$ é um atrator vago para X_0 , então as órbitas através de $(x_1, \mu(x_1))$ são atratoras e $\mu(x_1) > 0$ para $x_1 \neq 0$ pequeno.

Demonstração. Para mostrar que $\mu(x_1) > 0$ para $x_1 \neq 0$ pequeno, vamos mostrar que $\mu''(0) > 0$. Como $\mu(0) = \mu'(0) = 0$, se $\mu''(0) > 0$ vemos que μ tem um mínimo local em

$x_1 = 0$. Diferenciando, novamente, $V(x_1, \mu(x_1)) = 0$, obtemos, a partir de (3.8), que

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} + \frac{\partial^3 V}{\partial \mu \partial x_1^2} \mu'(x_1) \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \right) + \\ & \left(2 \frac{\partial^3 V}{\partial \mu \partial x_1^2} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu'(x_1) + 2 \frac{\partial^2 V}{\partial \mu \partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu''(x_1) + \frac{\partial^3 V}{\partial \mu^2 \partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} (\mu'(x_1))^2 \right) + \\ & \left(\frac{\partial^3 V}{\partial \mu^2 \partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} (\mu'(x_1))^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial \mu^2} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} 2\mu'(x_1)\mu''(x_1) + \frac{\partial^3 V}{\partial \mu^3} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} (\mu'(x_1))^3 \right) + \\ & \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu''(x_1) + \frac{\partial V}{\partial \mu} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu'''(x_1) + \frac{\partial^2 V}{\partial \mu^2} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu''(x_1) \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

sendo que $\mu'(0) = \frac{\partial V}{\partial \mu}(0, 0) = \frac{\partial^2 V}{\partial \mu^2}(0, 0) = 0$ resulta em

$$\frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} + 3 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu''(x_1) = 0.$$

Logo, em $x_1 = 0$,

$$\mu''(0) = \frac{-\frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3}(0, 0)}{3 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu}(0, 0)}.$$

Lembrando que $\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu}(0, 0) = \frac{2\pi}{\text{Im}\lambda(0)} \frac{d(\text{Re}\lambda(\mu))}{d\mu} \Big|_{\mu=0} > 0$ e que $\frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3}(0, 0) < 0$ por hipótese, portanto $\mu''(0) > 0$.

Para mostrar que a órbita através de $(x_1, 0, \mu(x_1))$ é atratora precisamos mostrar que os autovalores da derivada da aplicação de Poincaré associado com essas órbitas são menores que 1 em valor absoluto. O mapa de Poincaré associado com as órbitas através de $(x_1, 0, \mu(x_1))$ é $P_{\mu(x_1)}(x_1) = P(x_1, \mu(x_1))$. A derivada de $P_u(x_1)$ em um ponto x_1 é $\frac{\partial P}{\partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))}$. Como $\frac{\partial P}{\partial x_1} \Big|_{(0,0)} = 1$, existe uma vizinhança de $(0, 0)$ em que $\frac{\partial P}{\partial x_1} > -1$, pois

P é C^{k-1} , $k \geq 4$. Portanto, resta mostrar que, para $x_1 \neq 0$ pequeno, $\frac{\partial P}{\partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} < 1$,

isto é, $\frac{\partial V}{\partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} < 0$. Para isso mostremos que a função

$$f(x_1) := \frac{\partial V}{\partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))}$$

assume um máximo local em $x_1 = 0$. Já mostramos que $f(0) = \frac{\partial V}{\partial x_1} \Big|_{(0,0)} = 0$. Temos

$$f'(x_1) = \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} + \frac{\partial^2 V}{\partial \mu \partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu(x_1))} \mu'(x_1),$$

logo $f'(0) = 0$. De contas anteriores, $f''(0) = \frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3} \Big|_{(0,0)} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu} \Big|_{(0,0)} \mu''(0)$, assim

$$f''(0) = \frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3} \Big|_{(0,0)} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu} \Big|_{(0,0)} \left(\frac{-\frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3}(0,0)}{3 \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial \mu}(0,0)} \right) = \frac{2}{3} \frac{\partial^3 V}{\partial x_1^3}(0,0).$$

Portanto, $f''(0) < 0$. □

6. Unicidade das órbitas fechadas.

Lema 3.13. *Existe uma vizinhança N de $(0,0,0)$ tal que qualquer órbita fechada em N do fluxo de X passa através de um dos pontos $(x_1, 0, \mu(x_1))$.*

Demonstração. Existe uma vizinhança N_ϵ de $(0,0,0)$ tal que se $(x_1, x_2, \mu) \in N_\epsilon$, então a órbita de Φ_t através de (x_1, x_2, μ) cruza o eixo x_1 em um ponto $(x_1, 0, \mu)$ tal que $|(x_1, 0, \mu)| < \epsilon$. Escolhemos

$$N = \left\{ (x_1, x_2, \mu) \mid (x_1, \mu) \in \text{domínio de } P, \frac{\partial P}{\partial x_1} \Big|_{(x_1, \mu)} > 0, T(x_1, \mu) > \epsilon > 0 \text{ e } \mu \right.$$

$\left. \text{é pequeno o suficiente para que } V(x_1, \mu) = 0 \text{ para } \mu \in N \text{ se, e somente se, } \mu = \mu(x_1) \right\}$.

Assuma que $(x_1, 0, \mu) \in \gamma$ é a órbita fechada de Φ_t em N . Se $V(x_1, \mu) = 0$, então $\mu = \mu(x_1)$ e não há nada para provar.

Suponha que $V(x_1, \mu) \neq 0$. Então $P(x_1, \mu) > x_1$, ($P(x_1, \mu) < x_1$). Como $\gamma \subseteq N$ e é atratora, $P^n(x_1, \mu)$ está definida para todo n . Além disso,

$$P^n(x_1, \mu) - P^{n-1}(x_1, \mu) = \frac{\partial P}{\partial x_1}(\xi, \mu), \quad (P^{n-1}(x_1, \mu) - P^{n-2}(x_1, \mu)).$$

Então $P^n(x_1, \mu) - P^{n-1}(x_1, \mu)$ tem o mesmo sinal que $P^{n-1}(x_1, \mu) - P^{n-2}(x_1, \mu)$, por indução $P^n(x_1, \mu) > P^{n-1}(x_1, \mu)$, ($P^n(x_1, \mu) < P^{n-1}(x_1, \mu)$) para todo n . Como existe um limite inferior não nulo em $T(x_1, \mu)$ para $(x_1, 0, \mu) \in N$, obtemos que $(x_1, 0, \mu)$ não é uma órbita fechada de Φ_t . □

□

3.2 Bifurcação de Hopf para sistemas na forma normal

Nesta seção, determinaremos como calcular um coeficiente que determina se um ciclo limite é estável ou instável. Os resultados aqui apresentados podem ser encontrados nos livros [GH02] de J. Guckenheimer e P. Holmes e [Wig03] de S. Wiggins.

Sistemas na forma

$$\begin{aligned}\dot{x} &= (d\mu + a(x^2 + y^2))x - (\omega + c\mu + b(x^2 + y^2))y \\ \dot{y} &= (\omega + c\mu + b(x^2 + y^2))y + (d\mu + a(x^2 + y^2))x\end{aligned}\quad (3.10)$$

em que a, b, c e $d \in \mathbb{R}$ e $d > 0$, pode ser expresso em coordenadas polares como

$$\begin{aligned}\dot{r} &= (d\mu + ar^2)r \\ \dot{\theta} &= \omega + c\mu + br^2.\end{aligned}$$

Como a equação para \dot{r} independe de θ , vemos que existem órbitas periódicas, obtidas das soluções não-nulas de $\dot{r} = 0$. Se $a \neq 0$, essas órbitas periódicas têm raios dado por $r(\mu) = \sqrt{\frac{-\mu d}{a}}$, quando $\frac{-\mu d}{a}$ é positivo. A existência destes raios polares indica que o sistema (3.10) possui círculos estacionários centrados na origem.

Para analisar a estabilidade do ciclo limite de raio $r(\mu)$, basta analisar o sinal da derivada de r , que é dada por

$$\frac{d}{dr}(d\mu r + ar^3)|_{\sqrt{\frac{-\mu d}{a}}} = d\mu + 3ar^2|_{\sqrt{\frac{-\mu d}{a}}} = -2d\mu.$$

Observemos que os autovalores $\lambda(\mu)$ de (3.10) são dados por $\frac{2d\mu \pm \sqrt{(2d\mu)^2 - 4((2d\mu)^2 + (\omega + c\mu)^2)}}{2}$. Logo $\frac{d}{d\mu}(Re(\lambda(\mu))) = d > 0$. Obtemos, assim, que o ponto de equilíbrio e , portanto, o ciclo limite associado é estável quando $\mu > 0$ e instável quando $\mu < 0$.

As figuras 3.1(a) e 3.1(b) representam os diagramas de bifurcação em função do sinal da constante a . O caso $a > 0$ corresponde a uma *bifurcação subcrítica*, neste caso o ciclo limite existe apenas para $\mu < 0$ e é instável. Para o caso $a < 0$ corresponde a uma *bifurcação supercrítica* e agora o ciclo limite existe quando $\mu > 0$ e é estável. Se representamos os ciclos limites no espaço (x, y, μ) para cada valor do parâmetro μ , obtemos uma família de ciclos limites que formam uma superfície parabólica. Podemos fazer esta mesma representação para o plano (r, μ) , obtendo para valores de $a < 0$ a figura 3.2(a), e para $a > 0$ a figura 3.2(b).

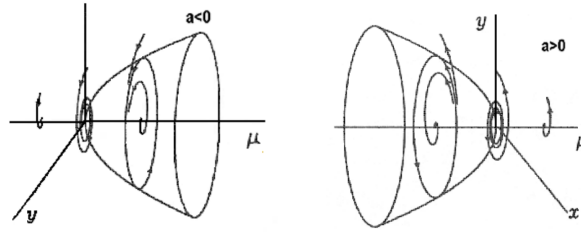


Figure 3.1: Bifurcação de Hopf no espaço (x, y, μ) .

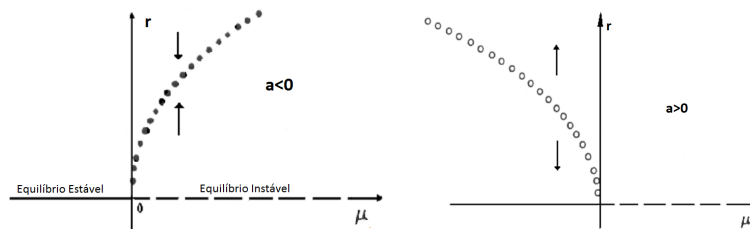


Figure 3.2: Diagrama de Bifurcação de Hopf.

Afirmção 3.14. *Em sistemas bidimensionais, na forma normal*

$$\begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega \\ \omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f(x, y) \\ g(x, y) \end{pmatrix},$$

com $f(0) = g(0) = 0$ e $Df(0) = Dg(0) = 0$, o coeficiente a é dado por

$$\frac{1}{16}(f_{xxx} + f_{xyy} + g_{xxy} + g_{yyy}) + \frac{1}{16\omega}(f_{xy}(f_{xx} + f_{yy}) - g_{xy}(g_{xx} + g_{yy}) - f_{xx}g_{xx} + f_{yy}g_{yy}). \quad (3.11)$$

Demonstração. Se o sistema tem um par de autovalores puramente imaginários $\lambda, \bar{\lambda} = \pm i\omega$, então podemos, convenientemente, representar como uma equação complexa

$$\dot{z} = \lambda z + h(z, \bar{z}), \quad (3.12)$$

onde $z = x + iy$ e $\lambda = i\omega$. Assim (3.10) em $\mu = 0$ será

$$\dot{w} = \lambda w + c_1 w^2 \bar{w} + c_2 w^3 \bar{w}^2 + \dots + c_k w^{k+1} \bar{w}^k + O(|w|^{2k+3}) \quad (3.13)$$

$$\stackrel{def}{=} \lambda w + \hat{h}(w, \bar{w}), \quad (3.14)$$

onde $c_j = a_j + ib_j$.

Em coordenadas polares

$$\begin{cases} \dot{r} = a_1 r^3 + a_2 r^5 + \dots \\ \dot{\theta} = \omega + b_1 r^2 + b_2 r^4 + \dots, \end{cases} \quad (3.15)$$

os primeiros coeficientes não nulos a_j e b_j determina a estabilidade da órbita periódica e a amplitude, respectivamente.

Mostremos, agora, como calcular $a_1 = \text{Re}(c_1)$.

Para transformar (3.12) em (3.13) tomemos a identidade

$$z = w + \psi(w, \bar{w}), \psi = O(|w|^2). \quad (3.16)$$

Substituindo (3.16) em (3.12) obtemos

$$\dot{w} + \psi_w \dot{w} + \psi_{\bar{w}} \dot{\bar{w}} = \lambda(w + \psi) + h(w + \psi, \bar{w} + \bar{\psi}) \quad (3.17)$$

que por (3.14) fornece

$$\begin{aligned} \lambda w + \hat{h}(w, \bar{w}) + \psi_w(\lambda w + \hat{h}(w, \bar{w})) + \psi_{\bar{w}}(\lambda \bar{w} + \overline{\hat{h}(w, \bar{w})}) &= \lambda w + \lambda \psi + h(w + \psi, \bar{w} + \bar{\psi}) \\ \lambda(w\psi_w - \psi) + \bar{\lambda}\bar{w}\psi_{\bar{w}} &= h(w + \psi, \bar{w} + \bar{\psi}) - \hat{h}(w, \bar{w})(1 + \psi_w) - \overline{\hat{h}(w, \bar{w})}\psi_{\bar{w}} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Escrevemos ψ em série de Taylor, com $\psi_{jk} = \frac{\partial^j \psi^k}{\partial w^j \partial \bar{w}^k}$

$$\psi(w, \bar{w}) = \sum_{2 \leq j+k \leq 3} \psi_{jk} \frac{w^j \bar{w}^k}{j!k!} + O(|w|^4) \quad (3.19)$$

Como $\hat{h}(w, \bar{w}) = c_1 w^2 \bar{w} + O(|w|^5)$, substituindo (3.19) em (3.18) obtemos

$$\lambda \psi_{ww} \frac{w^2}{2} + \bar{\lambda} \psi_{w\bar{w}} w \bar{w} + (2\bar{\lambda} - \lambda) \psi_{w\bar{w}} \frac{\bar{w}^2}{2} = h_{ww} \frac{w^2}{2} + h_{w\bar{w}} w \bar{w} + h_{\bar{w}\bar{w}} \frac{\bar{w}^2}{2} + O(|w|^3) \quad (3.20)$$

Da igualdade acima concluímos que $\psi_{ww} = \frac{-i}{w} h_{ww}$, $\psi_{w\bar{w}} = \frac{i}{w} h_{w\bar{w}}$ e $\psi_{\bar{w}\bar{w}} = \frac{h_{\bar{w}\bar{w}}}{2\lambda - \lambda} = \frac{i}{3w} h_{\bar{w}\bar{w}}$.

Retornando a equação (3.18), observamos que ao tomarmos os coeficientes do termo $w^2 \bar{w}$, o lado esquerdo é nulo e o lado direito vem a ser

$$h_{ww} \psi_{w\bar{w}} + h_{w\bar{w}} \left(\frac{\psi_{ww}}{2} + \bar{\psi}_{w\bar{w}} \right) + h_{\bar{w}\bar{w}} \frac{\bar{\psi}_{\bar{w}\bar{w}}}{2} + \frac{h_{w\bar{w}} \bar{w}}{2} - c_1 = 0$$

Usando as relações entre as derivadas de ψ e h resulta que

$$c_1 = \frac{i}{2\omega} \left(h_{ww}h_{w\bar{w}} - 2|h_{w\bar{w}}|^2 - \frac{1}{3}|h_{w\bar{w}}|^2 \right) + \frac{h_w w \bar{w}}{2}$$

Logo,

$$2a_1 = 2\text{Re}(c_1) = \text{Re}(h_w w \bar{w}) - \frac{1}{\omega} (\text{Re}(h_{ww})\text{Im}(h_{w\bar{w}}) + \text{Re}(h_{w\bar{w}})\text{Im}(h_{ww})) \quad (3.21)$$

Gostaríamos que a_1 seja representado em termos das funções f e g . Expandindo f e g em série de Taylor e tomando as partes reais e imagnárias de h temos

$$\begin{cases} \text{Re}(h_{ww\bar{w}}) = \frac{1}{8}(f_{xxx} + f_{xyy} + g_{xxy} + g_{yyy}) \\ \text{Re}(h_{ww}) = \frac{1}{4}(f_{xx} - f_{yy} + 2g_{xy}) \\ \text{Im}(h_{ww}) = \frac{1}{4}(g_{xx} - g_{yy} - 2f_{xy}) \\ \text{Im}(h_{w\bar{w}}) = \frac{1}{4}(g_{xx} + g_{yy}) \end{cases}$$

Portanto,

$$16a_1 = (f_{xxx} + f_{xyy} + g_{xxy} + g_{yyy}) + \frac{1}{\omega} (f_{xy}(f_{xx} + f_{yy}) - g_{xy}(g_{xx} + g_{yy}) - f_{xx}g_{xx} + f_{yy}g_{yy})$$

□

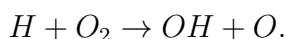
Chapter 4

Reações Químicas

4.1 Introdução às reações químicas

A interpretação quantitativa de resultados experimentais de sistemas químicos é, frequentemente, baseada na construção e análise de modelos cinéticos. Se podemos prever a química, em termos de reações individuais que ocorrem entre todas as possíveis substâncias químicas no sistema, podemos escrever as *equações de taxa da reação* baseada na *lei de ação das massas*.

As equações de taxas da reação especifica a taxa com que as concentrações das substâncias alteram com o tempo e como essas taxas dependem das concentrações. A ideia é “quebrar” reação em um número de *componentes* ou *etapas elementares*. Por exemplo, um átomo de hidrogênio e uma molécula de oxigênio



A taxa de uma etapa elementar é dado em termos do produto das concentrações das substâncias participantes (à esquerda), $taxa = k[H][O_2]$, onde $[\cdot]$ é a concentração, normalmente *mols/l*, e k é a *constante de taxa da reação* ou *coeficiente de taxa da reação*. Para o exemplo acima temos

$$taxa = k[H][O_2].$$

Etapas elementares são, tipicamente, biomolecular (envolve duas substâncias) e a reação ocorre por meio de colisão entre os reagentes. Reações biomoleculares originam uma dependência quadrática da taxa sobre as concentrações, isto é, um processo global de segunda ordem.

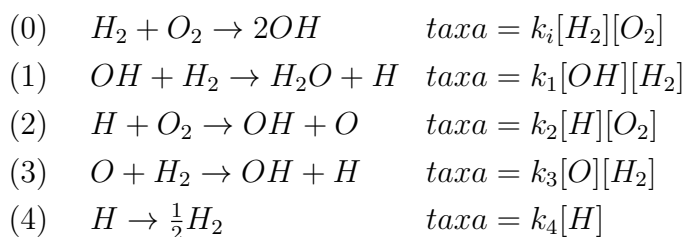
As constantes de taxa da reação são, geralmente, independentes da concentração, mas podem estar em função da temperatura da mistura reagente, podendo ser expressada pela *Lei de*

Arrhenius na forma:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right),$$

onde T é a temperatura termodinâmica (absoluta) e R é uma constante universal, $R = 8,314 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$. O parâmetro A é chamado de *fator pré-exponencial* e representa o limite superior da temperatura de k . E é conhecido como *energia de ativação* e terá unidades de Jmol^{-1} .

As equações de taxa gerais são derivadas pelas combinações de todas as taxas das etapas elementares individuais. Consideremos o hidrogênio-oxigênio como exemplo, envolvendo as seguintes etapas elementares:



Em cada caso, a taxa da etapa elementar individual foi derivada da '*lei de ação das massas*'. Observe que na última etapa permitimos o produto de um número não inteiro. A taxa, neste caso, é definida como a taxa em que a espécie reagente, átomos de H , desaparece nessa etapa. Como dois átomos de hidrogênio são necessários para formar uma molécula de H_2 , a taxa de formação do produto é a metade da taxa de remoção de H . Esse fator $\frac{1}{2}$ é conhecido como *fator estequiométrico*.

Podemos construir a equação de taxa das reações como segue para o número de substâncias que desejarmos. Como exemplo, consideremos H , O e OH . Para H , na segunda e terceira etapa este é produzido e na terceira e quinta é removido. Com isso a equação de taxa para $[H]$ é

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[OH][H_2] - k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] - k_4[H].$$

Para OH , o processo é o mesmo, mas na primeira etapa é formado $2OH$ então

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2k_i[H_2][O_2] - k_1[OH][H_2] + k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2].$$

E para O temos

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2].$$

Duas características dessas equações são notórias, a primeira é que a remoção de H ou de outros depende da concentração. Como consequência, caso uma concentração torne zero então

todo termo removido na equação de taxa deve, também, desaparecer, isto é, a derivada será zero ou positiva. A segunda característica, típica de etapas elementares, é que as condições de produção em uma determinada equação de taxa da espécie não envolve a concentração de substâncias sendo produzidas. Abaixo segue as diferentes substâncias químicas envolvidas no mecanismo do exemplo acima.

$$\begin{aligned}
\frac{d[H_2]}{dt} &= -k_i[H_2][O_2] - k_1[OH][H_2] - k_3[O][H_2] + \frac{1}{2}k_4[H] \\
\frac{d[O_2]}{dt} &= -k_i[H_2][O_2] - k_2[H][O_2] \\
\frac{d[H]}{dt} &= k_1[OH][H_2] - k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] - k_4[H] \\
\frac{d[OH]}{dt} &= 2k_i[H_2][O_2] - k_1[OH][H_2] + k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] \\
\frac{d[O]}{dt} &= k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2] \\
\frac{d[H_2O]}{dt} &= k_1[OH][H_2]
\end{aligned} \tag{4.1}$$

Construimos a matriz de coeficientes estequiométricos das equações de taxa

	H_2	O_2	H	OH	O	H_2O
(0)	-1	-1	0	+2	0	0
(1)	-1	0	+1	-1	0	+1
(2)	0	-1	-1	+1	+1	0
(3)	-1	0	+1	+1	-1	0
(4)	$+\frac{1}{2}$	0	-1	0	0	0

Table 4.1: Coeficientes estequiométricos

Observemos que em (4.2) algumas equações são redundantes, particularmente, duas delas podem ser escritas como combinação linear das demais. Isso, também, pode ser visto na matriz de coeficientes estequiométricos. Usando o 'princípio da conservação das massas', o número total de átomos de hidrogênio em um reator deve permanecer constante mesmo que a forma química possa mudar. Como existem dois átomos de hidrogênio em H_2 e H_2O e apenas um em H e OH , requeremos que

$$2[H_2] + [H] + [OH] + 2[H_2O] = \text{constante}. \tag{4.2}$$

Similarmente,

$$2[O_2] + [O] + [OH] + [H_2O] = \text{constante}. \tag{4.3}$$

Se iniciamos a reação com uma mistura de reagentes H_2 e O_2 então as constantes anteriores serão $2[H_2]_0$ e $2[O_2]_0$, respectivamente, em que $[\cdot]_0$ é concentração inicial. Com isso podemos eliminar duas das variáveis, reduzindo o número de equações de taxa que precisam ser consideradas.

Para o exemplo, podemos escolher eliminar $[O_2]$ e $[H_2O]$. Da equação (4.2) obtemos

$$[H_2O] = [H_2]_0 - \frac{1}{2} (2[H_2] + [H] + [OH])$$

e da equação (4.3)

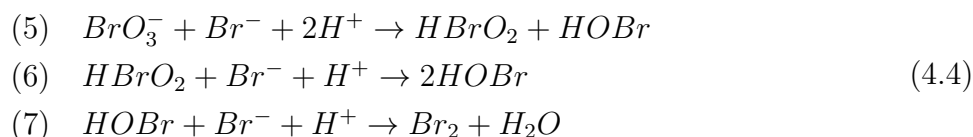
$$[O_2] = [O_2]_0 - \frac{1}{2} ([O] + [OH] + [H_2O]).$$

Logo,

$$[O_2] = [O_2]_0 - \frac{1}{2} \left([O] + \frac{1}{2}[OH] + [H_2]_0 - [H_2] - \frac{1}{2}[H_2] \right).$$

Agora o comportamento completo do esquema pode ser determinado por apenas quatro equações de taxa, $\frac{d[H_2]}{dt}$, $\frac{d[H]}{dt}$, $\frac{d[OH]}{dt}$ e $\frac{d[O]}{dt}$.

Consideremos, agora, na reação de Belousov-Zhabotinskii, o seguinte processo:

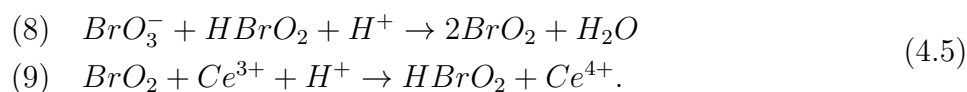


Nenhuma dessas etapas são elementares como em $H_2 + O_2$, mas foram escritas na mesma forma estequiométrica. Para (5) temos

$$-\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = -\frac{d[Br^-]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{dt} = \frac{d[HBrO_2]}{dt} = \frac{d[HOBr]}{dt} = k_5 [BrO_3^-] [Br^-] [H^+]^2,$$

e podemos notar o aparecimento de fatores estequiométricos na equação acima.

Outro parte importante do mecanismo de Belousov-Zhabotinskii é o processo



Além de fornecer a rota pela qual o cerium ion catalisador é oxidado, esta parte da reação dá origem à *autocatálise química*. Isto é, a partir de um único $HBrO_2$, duas moléculas de BrO_2 são produzidas em (8). Em (9), essas moléculas de BrO_2 reagem rapidamente e cada uma reforma uma molécula de $HBrO_2$. Portanto existe uma crescente na concentração de $HBrO_2$ nesse ciclo. Expressando isso em termos da equação de taxa, a combinação de (8) e (9) resulta em uma taxa empírica da forma

$$\frac{d[HBrO_2]}{dt} = k_8 [HBrO_2] [BrO_3^-] [H^+]. \quad (4.6)$$

De fato, de (8) e (9) temos

$$\frac{d[HBrO_2]}{dt} = -k_8[HBrO_2][BrO_3^-][H^+] + k_9[BrO_2][Ce^{3+}][H^+] \quad (4.7)$$

$$\frac{d[BrO_2]}{dt} = 2k_8[HBrO_2][BrO_3^-][H^+] - k_9[BrO_2][Ce^{3+}][H^+] \quad (4.8)$$

Se BrO_2 é uma espécie reativa podemos aplicar a *aproximação do estado estacionário*, isso implica que $\frac{d[BrO_2]}{dt} \approx 0$, então

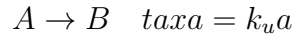
$$2k_8[HBrO_2][BrO_3^-][H^+] \approx k_9[BrO_2][Ce^{3+}][H^+]$$

e substituindo em (4.7) obtemos (4.6).

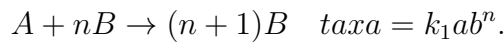
Autocatálise, também, é encontrada na reação hidrogênio-oxigênio no mecanismo (0)-(4). As etapas (1)-(3) constitui o ciclo de ramificação e, novamente, depende da aproximação do estado estacionário aplicado em O e OH . A equação de taxa para átomos de H vem a ser

$$\frac{d[H]}{dt} = 2k_i[H_2][O_2] + (2k_2[O_2] - k_4)[H].$$

Se temos uma espécie A reagindo com B , usamos a representação



para o processo não catalisado. Para um processo autocatalítico, isto é, a velocidade com que B é produzido a partir de A depende da concentração de B , a representação é da forma

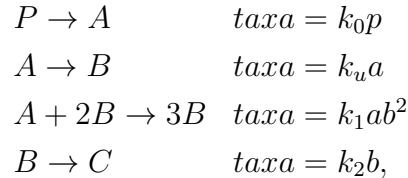


Para os exemplos hidrogênio-oxigênio e Belousov-Zhabotinskii, $n = 1$. Nos casos onde $n = 1$, o processo autocatalítico resulta em $\text{taxa} = k_1 ab$, envolvendo o produto de duas concentrações é conhecida como *autocatálise quadrática*. Quando $\text{taxa} = k_1 ab^2$ denominamos *autocatálise cúbica*.

Nas seções posteriores, sf , fn , sn e un denotam foco estável, foco instável, nó estável e nó instável, respectivamente. Além disso, slc e ulc denotam ciclo limite estável e ciclo limite instável, respectivamente.

4.2 Modelo autocatalítico cúbico

Introduziremos agora um modelo autocatalítico isoterma, isto é, não envolve calor. O modelo foi proposto por Sel'kov, em 1968, e consiste na conversão irreversível de um reagente P a um produto final C por meio de etapas intermediárias A e B . O esquema cinético é escrito como



onde p , a e b são as concentrações de A , B e P , respectivamente.

Escrevemos as equações de taxa da reação como

$$\frac{dp}{dt} = -k_0 p \quad (4.9)$$

$$\frac{da}{dt} = k_0 p - k_1 ab^2 - k_u a \quad (4.10)$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 ab^2 + k_u a - k_2 b. \quad (4.11)$$

Consideremos um recipiente com uma solução pura P cuja concentração inicial seja $p(t=0) = p_0$. As condições iniciais de todas as outras substâncias são zero. Com isso a equação (4.9) é integrável diretamente fornecendo a concentração do reagente P em função do tempo

$$p(t) = p_0 e^{-k_0 t}. \quad (4.12)$$

Portanto a concentração de P decai exponencialmente e monotonicamente da condição inicial até o valor zero. Se k_0 é pequeno, o decaimento é mais lento. Resta analisar o comportamento para A e B , com concentrações não nulas.

Os estados estacionários de a e b são dados por

$$\begin{aligned} k_0 p - k_1 a_{ss} b_{ss}^2 - k_u a_{ss} &= 0 \\ k_1 a_{ss} b_{ss}^2 + k_u a_{ss} - k_2 b_{ss} &= 0, \end{aligned} \quad (4.13)$$

que resultam em

$$a_{ss} = \frac{k_2 k_0 p}{k_1 k_0^2 p^2 + k_2^2 k_u} \quad \text{e} \quad b_{ss} = \frac{k_0 p}{k_2}. \quad (4.14)$$

Observemos que as concentrações dos estados estacionários são funções de p , em que b_{ss} tem

um dependência linear e a_{ss} apresenta um máximo dado por

$$a_{ss} = \frac{1}{2} \frac{k_2}{(k_1 k_u)^{\frac{1}{2}}},$$

atingido quando

$$p = \left(\frac{k_2^2 k_u}{k_1 k_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

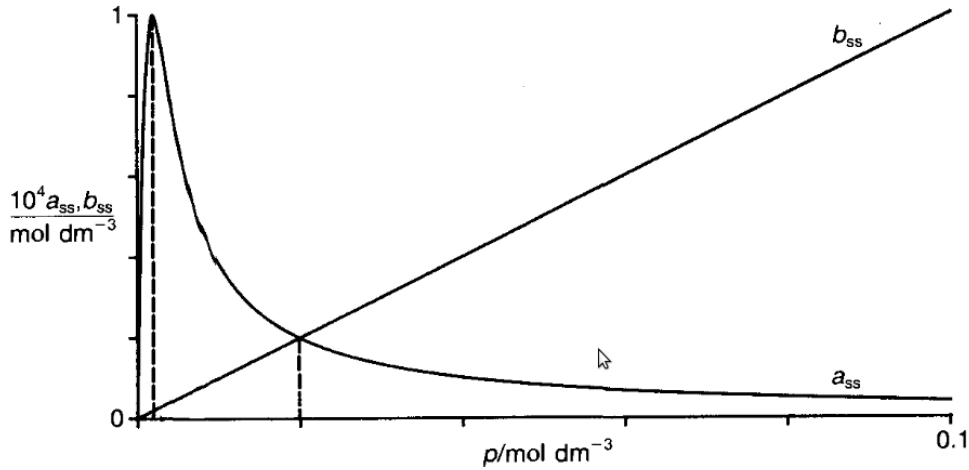


Figure 4.1: Dependência das concentrações intermediárias a_{ss} e b_{ss} na concentração do reagente p .

Por (4.14) conseguimos estimar o comportamento dos estados estacionários, fornecendo

$$a(t) = \frac{k_2^2 k_0 p_0 e^{-k_0 t}}{k_1 k_0^2 p_0^2 e^{-2k_0 t} + k_2^2 k_u} \quad \text{e} \quad b(t) = \frac{k_0 p_0 e^{-k_0 t}}{k_2}. \quad (4.15)$$

O decaimento de $b(t)$ é exponencial enquanto $a(t)$ atinge um máximo antes do decaimento. Esse máximo é atingido em $t_{max} = \frac{1}{2k_0} \ln \left(\frac{k_1 k_0^2 p_0^2}{k_2^2 k_u} \right)$. O tempo, t_{cross} , em que as curvas para a e b se cruzam é o tempo no qual as concentrações de p fornece

$$a_{ss} = b_{ss} = \left(\frac{k_2 - k_u}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.16)$$

ou seja, $p(t_{cross}) = \frac{k_2(k_2 - k_u)^{\frac{1}{2}}}{k_0 k_1^{\frac{1}{2}}} = p_0 e^{-k_0 t_{cross}}$, logo

$$t_{cross} = \frac{1}{k_0} \ln \left(\frac{k_0 k_1^{\frac{1}{2}}}{k_2(k_2 - k_u)^{\frac{1}{2}}} \right). \quad (4.17)$$

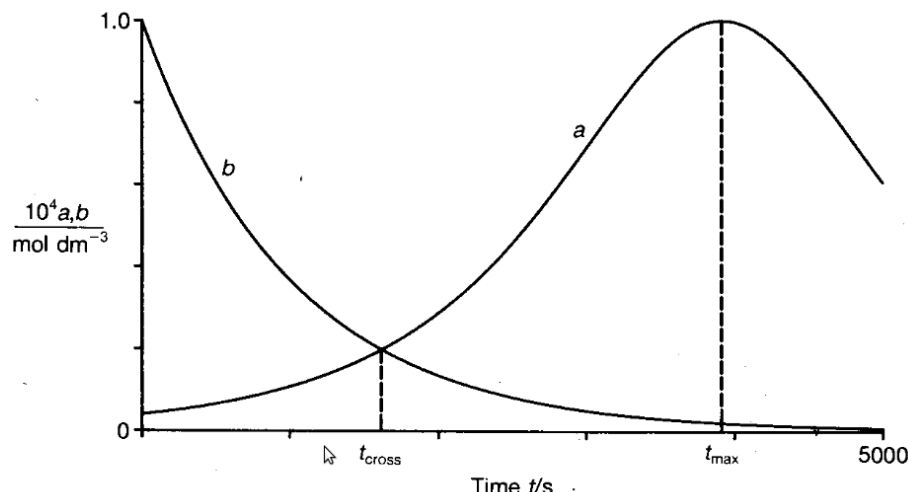


Figure 4.2: Tempo no qual as concentrações $a(t)$ e $b(t)$ são iguais e onde $a(t)$ atinge o máximo indicado.

Existe um comportamento transiente inicial durante o qual as concentrações dos intermediários movem rapidamente para seus valores *estacionários*. As curvas dos estados estacionários são, então, seguidas por um tempo e as curvas se cruzam perto das condições especificadas em (4.16) e (4.17). As concentrações de A e B começam oscilar e esse comportamento oscilatório finaliza um determinado tempo depois. As concentrações retornam às curvas dos estados estacionários e decaem a zero. Isso pode ser observado na figura 4.3.

4.2.1 Termos adimensionais

Com o intuito de fazer a análise completa, algumas manipulações algébricas são necessárias. Vamos remodelar as equações de taxa em termos adimensionais para estudo da estabilidade dos estados estacionários e do comportamento oscilatório.

Visamos sempre que possível fazer o uso de símbolos que podem ser identificados com seus constituintes, por exemplo, para a concentração adimensional de A temos α e β para B .

As equações de taxa da reação dada por (4.9), (4.10) e (4.11) envolvem três variáveis de concentração (a , b e p) e quatro parâmetros dados pelas constantes de taxas (k_0 , k_1 , k_u e k_2). O principal propósito na transformação de equações dimensionais para uma forma equivalente adimensional é nos possibilitar identificar qualquer termo que pode ser, particularmente, importante na determinação do comportamento do sistema. O bônus do processo é que, frequentemente, podemos reduzir o número de parâmetros na equação.

1. Concentrações adimensionais

Vimos que os estados estacionários se cruzam em um ponto dado por t_{cross} , onde no

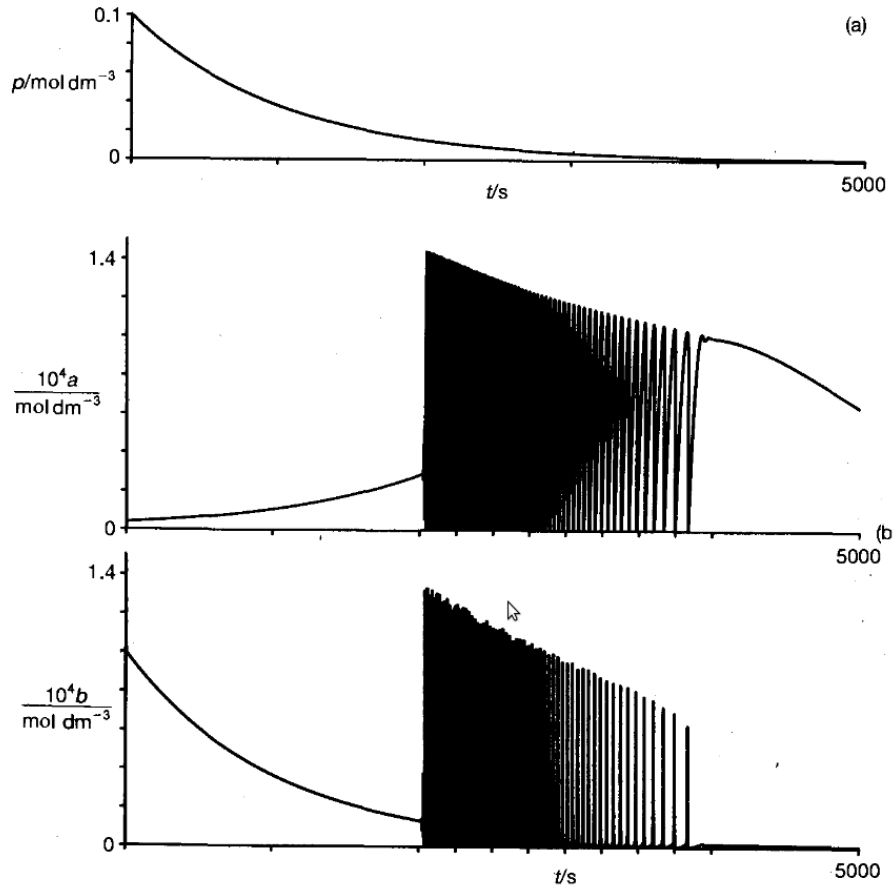


Figure 4.3: (a) decaimento exponencial de reagente precursor; (b) concentrações intermediárias $a(t)$ e $b(t)$, mostrando comportamento inicial do estado estacionário seguido de um período oscilatório de duração finita.

limite $k_u = 0$ e $a_{ss} = b_{ss} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{2}}$. Para obtermos as concentrações adimensionais dividimos as concentrações físicas por $\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{2}}$, esse quociente é denominado 'escala de concentração'. Usamos a mesma referência para todas as concentrações resultando nas formas adimensionais

$$\begin{aligned}\pi &= \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}} p, \quad \text{para } p \\ \alpha &= \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}} a, \quad \text{para } a \\ \beta &= \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{1}{2}} b, \quad \text{para } b\end{aligned}$$

2. Tempo adimensional

Novamente faremos uso dos resultados $k_u = 0$ e $a_{ss} = b_{ss}$. Quando $k_u = 0$, encontramos que a frequência natural das oscilações em t_{cross} é k_2 . A frequência tem unidade $(tempo)^{-1}$, então usamos a inversa $(k_2)^{-1}$ como uma escala tempo. Com isso definimos o tempo

adimensional τ como

$$\tau = k_2 t.$$

3. Razões de constantes de taxa adimensionais

Duas razões de constantes de taxas emergem nas equações, $\frac{k_0}{k_2}$ e $\frac{k_u}{k_2}$. Esses dois grupos são adimensionais e serão denotados por

$$\epsilon = \frac{k_0}{k_2} \quad \text{e} \quad \kappa_u = \frac{k_u}{k_2}.$$

Denotamos $\frac{k_0}{k_2}$ por ϵ pelo fato de geralmente ser uma quantidade pequena. Não será necessário obter um termo adimensional para k_1 por este já estar incluso na escala de concentração.

A equação de taxa da reação dada por (4.9), (4.10) e (4.11) em termos dos grupos adimensionais acima tornam-se

$$\frac{d\pi}{d\tau} = -\epsilon\pi \tag{4.18}$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \epsilon\pi - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha \tag{4.19}$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \alpha\beta^2 + \kappa_u\alpha - \beta \tag{4.20}$$

e as condições iniciais passam a ser $\pi = \pi_0$, $\alpha = 0$ e $\beta = 0$, em $\tau = 0$.

A equação (4.18) pode ser integrada, resultando em

$$\pi = \pi_0 e^{-\epsilon\tau}. \tag{4.21}$$

Substituindo (4.21) na equação de taxa para A obtemos

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \epsilon\pi_0 e^{-\epsilon\tau} - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha \tag{4.22}$$

Lembrando que $\epsilon \ll 1$ e geralmente $\pi_0 \gg 1$ e se π_0 é da mesma ordem de magnitude que a inversa de ϵ então o produto não será um número grande, nem pequeno. Assim podemos expressar esse produto como outro grupo adimensional μ_0 que será definido por

$$\mu_0 = \epsilon\pi_0 = \frac{k_0 k_1^{\frac{1}{2}} p_0}{k_2^{\frac{3}{2}}}.$$

Introduzindo μ_0 em (4.22) temos

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu_0 e^{-\epsilon\tau} - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha.$$

Denotamos $\mu(\tau) = \mu_0 e^{-\epsilon\tau}$. Devido ao termo exponencial envolver ϵ , μ decai lentamente. Disso temos uma variação lenta de μ no tempo, por esse fator consideremos μ um parâmetro. Substituindo μ , obtemos

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha.$$

O termo μ representa uma medida da concentração do reagente em um tempo τ ou, mais precisamente, a medida da taxa adimensional em que P é convertido à A .

O par de equações de taxa adimensional para as duas concentrações intermediárias vem a ser

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha \quad (4.23)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \alpha\beta^2 + \kappa_u\alpha - \beta \quad (4.24)$$

Agora vamos analisar, novamente, os estados estacionários. Os estados estacionários são dados por $\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{d\beta}{d\tau} = 0$, isto é,

$$\mu - \alpha_{ss}\beta_{ss}^2 - \kappa_u\alpha_{ss} = 0$$

$$\alpha_{ss}\beta_{ss}^2 + \kappa_u\alpha_{ss} - \beta_{ss} = 0$$

que fornecem

$$\alpha_{ss} = \frac{\mu}{\mu^2 + \kappa_u} \quad (4.25)$$

$$\beta_{ss} = \mu. \quad (4.26)$$

Observe que (4.25) e (4.26) recuperam a forma dimensional (4.14) por substituir μ e κ_u .

A concentração do estado estacionário β_{ss} da autocatálise mostra uma dependência linear na concentração reagente μ . Para κ_u fixado, $\alpha_{ss}(\mu)$ tem um máximo dado por $(\alpha_{ss})_{max} = \frac{1}{2}(\kappa_u)^{-\frac{1}{2}}$, em $\mu = \kappa_u^{\frac{1}{2}}$. Observe que o máximo da concentração do estado estacionário do intermediário A não depende da concentração inicial do reagente P , do qual é produzido. Veja a figura 4.4. $\alpha_{ss}(\mu)$ e $\beta_{ss}(\mu)$ se cruzam quando $\alpha_{ss}(\mu) = \beta_{ss}(\mu) = (1 - \kappa_u)^{\frac{1}{2}}$, em que $\mu = (1 - \kappa_u)^{\frac{1}{2}}$.

Verificando o caso especial onde $\kappa_u = 0$, temos $\alpha_{ss} = \frac{1}{\mu}$ e $\beta_{ss} = \mu$. O ponto onde $\alpha_{ss}(\mu) = \beta_{ss}(\mu)$ é tal que $\mu = 1$. Contudo, vemos um problema: quando a concentração do reagente μ aproxima de zero, o valor da concentração do estado estacionário A tende ao infinito, o que é

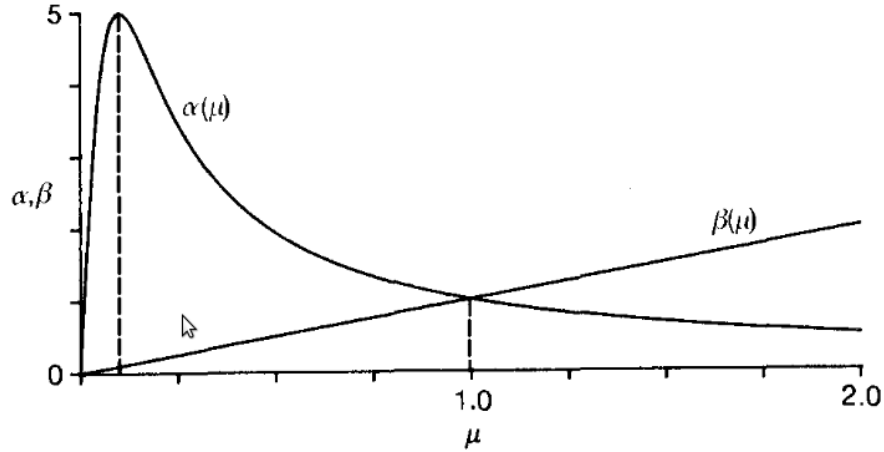


Figure 4.4: Estados estacionários para as concentrações adimensionais dos intermediários A e B .

fisicamente impossível.

4.2.2 Análise da estabilidade local

Escrevemos as equações de taxa da reação como

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha = f(\alpha, \beta) \quad (4.27)$$

$$\frac{d\beta}{d\tau} = \alpha\beta^2 + \kappa_u\alpha - \beta = g(\alpha, \beta) \quad (4.28)$$

com seus estados estacionários dados por $\alpha_{ss} = \frac{\mu}{\mu^2 + \kappa_u}$ e $\beta_{ss} = \mu$.

A matriz jacobiana é dada por

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial \alpha} & \frac{\partial f}{\partial \beta} \\ \frac{\partial g}{\partial \alpha} & \frac{\partial g}{\partial \beta} \end{pmatrix}_{ss} = \begin{pmatrix} -(\mu^2 + \kappa_u) & \frac{-2\mu^2}{\mu^2 + \kappa_u} \\ \mu^2 + \kappa_u & \frac{\mu^2 - \kappa_u}{\mu^2 + \kappa_u} \end{pmatrix}.$$

O determinante de J é

$$\det(J) = \mu^2 + \kappa_u.$$

Observe que o determinante de J será sempre positivo, ou seja, não apresenta pontos de sela nem bifurcações sela-nó.

O traço de J vem a ser

$$\text{tr}(J) = -(\mu^2 + \kappa_u) + \frac{\mu^2 - \kappa_u}{\mu^2 + \kappa_u} = \frac{-\mu^4 - (1 - 2\kappa_u\mu^2 + \kappa_u(1 + \kappa_u))}{\mu^2 + \kappa_u}.$$

e o discriminante

$$\Delta = \text{tr}(J)^2 - 4 \det(J).$$

A expressão quadrática para $\text{tr}(J)$ envolve apenas potências pares de μ . A condição para a mudança de estabilidade local, $\text{tr}(J) = 0$, é uma equação quadrática em μ^2 com raízes dada por

$$(\mu_{1,2}^*)^2 = \frac{1}{2} [(1 - 2\kappa_u) \pm \sqrt{1 - 8\kappa_u}].$$

Isso define uma curva no espaço (μ, κ_u) como ilustra a figura 4.5 .

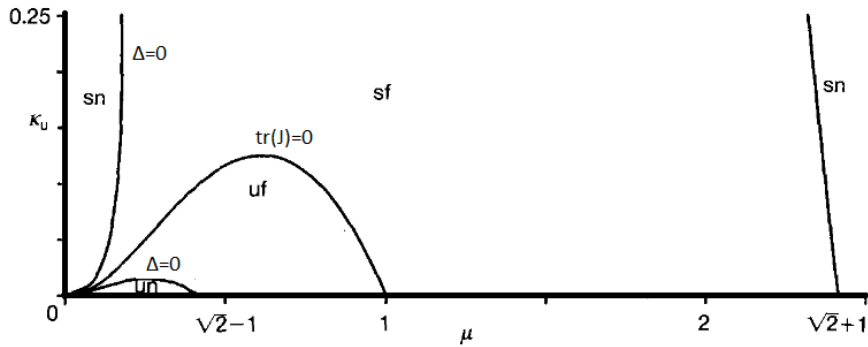


Figure 4.5: Curvas $\text{tr}(J) = 0$ e $\Delta = 0$.

4.2.3 Existência e unicidade de ciclos limites estáveis

Na forma adimensionais, as equações são dadas por

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\tau} &= \mu - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha \\ \frac{d\beta}{d\tau} &= \alpha\beta^2 + \kappa_u\alpha - \beta \end{aligned} \quad (4.29)$$

Afirmção 4.1. *Se os pontos estacionários são instáveis então o sistema acima possui pelo menos um ciclo limite.*

De fato, a primeira equação mostra que $\dot{\alpha} = 0$ na curva $\alpha = \frac{\mu}{\kappa_u + \beta^2}$ e a segunda equação mostra que $\dot{\beta} = 0$ na curva $\alpha = \frac{\beta}{\kappa_u + \beta^2}$, tais curvas são exibidas na figura (4.6). As direções dos fluxos são determinadas pelos sinais de $\dot{\alpha}$ e $\dot{\beta}$. Ao considerarmos a região delimitada pela linha tracejada como mostra a figura (4.6), nos lados horizontais e verticais não existem problemas para as direções dos fluxos. A construção da linha diagonal é feita do ponto $(\mu, \frac{\mu}{\kappa_u})$ até a curva $\alpha = \frac{\beta}{\kappa_u + \beta^2}$. Consideremos $\dot{\alpha} = 0$ e $\dot{\beta} = 0$ com β suficientemente grande, com isso $\dot{\alpha} \approx -\alpha\beta^2$ e $\dot{\beta} \approx \alpha\beta^2$, logo $\frac{\dot{\alpha}}{\dot{\beta}} \approx -1$ ao longo da trajetória. Portanto todos os vetores

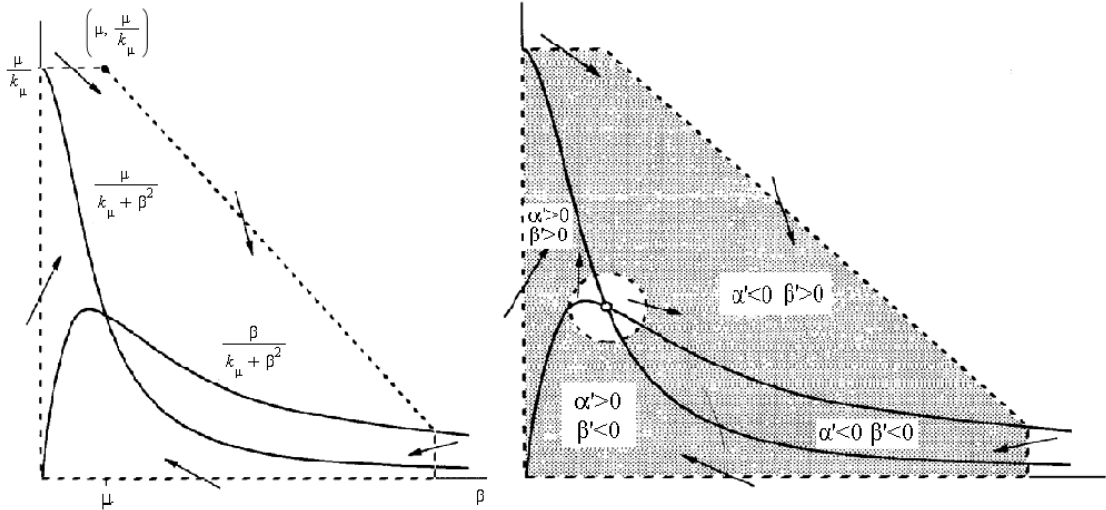


Figure 4.6: Região onde o Teorema de Poincaré-Bendixon se aplica.

apontam para o interior da região. Como os pontos estacionários são repulsores, por hipótese, tomamos uma região infinitesimal contendo-os e, conseqüentemente, vetores apontam para o exterior. Assim, conseguimos uma região fechada e limitada, que não possui pontos fixos e com trajetórias "confinadas" à região, segue do Teorema de Poincaré-Bendixon que essa região contém pelo menos um ciclo limite.

Teorema 4.2. *O sistema*

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\tau} &= \mu - \alpha\beta^2 - \kappa_u\alpha \\ \frac{d\beta}{d\tau} &= \alpha\beta^2 + \kappa_u\alpha - \beta \end{aligned} \quad (4.30)$$

possui, no máximo, um ciclo limite em \mathbb{R}_+^2 .

Demonstração. Consideremos a mudança de variável $v = \alpha + \beta$. Então temos

$$\begin{aligned} \beta'(t) &= (\beta^2 + \kappa_u) \left[v - \left(\beta + \frac{\beta}{\beta^2 + \kappa_u} \right) \right] \equiv \varphi(\beta)[v - h(\beta)] \\ v'(t) &= \mu - \beta = -(\beta - \mu) \equiv -\psi(\beta), \end{aligned} \quad (4.31)$$

onde $\varphi(\beta) = \beta^2 + \kappa_u$, $\psi(\beta) = \beta - \mu$, $h(\beta) = \beta + \frac{\beta}{\beta^2 + \kappa_u}$ e o equilíbrio do sistema é $e_* = (\mu, h(\mu))$. Como $h'(\beta) = 1 + \frac{\kappa_u - \beta^2}{(\beta^2 + \kappa_u)^2}$, temos $h'(\beta) \geq 0$ em $[0, \infty)$ se, e somente se, $\beta^4 + (2\kappa_u - 1)\beta^2 + \kappa_u^2 + \kappa_u \geq 0$ em $[0, \infty)$ ou equivalentemente se $\kappa_u \geq \frac{1}{8}$. Sejam $a, b \in \mathbb{R}$ tais que $\psi(\beta)(a + bh(\beta)) > 0$,

então

$$\varphi(\beta)h'(\beta) + \psi(\beta)(a + bh(\beta)) > \varphi(\beta)h'(\beta) \quad (4.32)$$

$$= (\kappa_u + \beta^2) \left(\beta + \frac{\beta}{\beta^2 + \kappa_u} \right) \quad (4.33)$$

$$= \beta^4 + (2\kappa_u - 1)\beta^2 + \kappa_u^2 + \kappa_u \geq 0 \quad (4.34)$$

para $\kappa_u \geq \frac{1}{8}$. Portanto, segue do teorema (2.1) que não existem órbitas periódicas em \mathbb{R}_+^2 se $\kappa_u \geq \frac{1}{8}$.

Agora vamos assumir que $\kappa_u < \frac{1}{8}$. Vemos que $0 < \beta_- = \sqrt{-\kappa_u + \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 - 8\kappa_u})} < \beta_+ = \sqrt{-\kappa_u + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 - 8\kappa_u})}$ são os zeros positivos de $h'(\beta) = 0$. Então $h'(\beta) > 0$ se $\beta \in [0, \beta_-) \cup (\beta_+, \infty)$ e $h'(\beta) < 0$ se $\beta \in (\beta_-, \beta_+)$. Consequentemente, e_* é localmente estável ou instável se $\mu \in (0, \beta_-) \cup (\beta_+, \infty)$ ou $\mu \in (\beta_-, \beta_+)$, respectivamente.

Dividiremos a prova em três casos:

Caso 1. $\mu \geq \beta_+$.

Se podemos encontrar $c \geq 0$ tal que

$$\varphi(\beta)h'(\beta) \geq c\psi(\beta) \quad (4.35)$$

em \mathbb{R}_+ , então de acordo com o teorema (2.1) segue que não existem órbitas periódicas em \mathbb{R}_+^2 para o sistema (4.31). Observemos que, para $\beta \in [0, \beta_-] \cup [\beta_+, \mu]$, qualquer $c \geq 0$ satisfaz (4.35). Para $\beta \in (\beta_-, \beta_+) \cup (\mu, \infty)$ satisfazer (4.35) tomemos $Q(\beta) = \frac{\varphi(\beta)h'(\beta)}{\psi(\beta)}$ em $[0, \infty) - \{\mu\}$ e

$$L(\beta) = \frac{\beta^2 - \beta_-^2}{\beta^2 + \kappa_u}(\beta + \beta_+).$$

Então,

$$Q(\beta) = L(\beta) + \frac{\beta^2 - \beta_-^2}{\beta^2 + \kappa_u} \frac{\beta + \beta_+}{\beta - \mu} (\mu - \beta_+).$$

Como $\mu \geq \beta_+$ e $L(\beta)$ é um função crescente em (β_-, ∞) , segue que

$$Q(\beta) \geq L(\beta) \geq L(\mu), \quad \text{em } (\mu, \infty)$$

e

$$Q(\beta) \leq L(\beta) \leq L(\beta_+), \quad \text{em } (\beta_-, \beta_+).$$

Escolhemos $c = L(\beta_+)$, então (4.35) é satisfeito em \mathbb{R}_+ .

Caso 2. $\mu \in (0, \beta_-]$.

Similarmente ao caso 1, se encontrarmos $c \leq 0$ tal que

$$\varphi(\beta)h'(\beta) \geq c\psi(\beta)h(\beta) \quad (4.36)$$

em \mathbb{R}_+ , então de acordo com o teorema (2.1) segue que não existem órbitas periódicas em \mathbb{R}_+^2 para o sistema (4.31). Para $[\beta_+, \infty)$, (4.36) é satisfeito para qualquer $c \leq 0$. Para fazer (4.36) valer em $(0, \mu) \cup (\mu, \beta_+)$, consideremos $P(\beta) = \frac{\varphi(\beta)h'(\beta)}{\psi(\beta)h(\beta)}$ em $(0, \infty) - \{\mu\}$ e

$$l(\beta) = \frac{(\beta - \beta_+)(\beta + \beta_-)(\beta + \beta_+)}{\beta(\beta^2 + \kappa_u + 1)}.$$

Então,

$$P(\beta) = l(\beta) + \frac{(\mu - \beta_-)(\beta - \beta_+)(\beta + \beta_-)(\beta + \beta_+)}{\beta(\beta - \mu)(\beta^2 + \kappa_u + 1)}.$$

Como

$$\begin{aligned} l'(\beta) &= \frac{\beta(\beta^2 + \kappa_u + 1)(3\beta^2 + 2\beta_- \beta - \beta_+^2)}{(\beta^2 + \kappa_u + 1)^2} \\ &\quad - \frac{(3\beta^2 + \kappa_u + 1)(\beta^3 + \beta_- \beta^2 - \beta_+^2 \beta - \beta_- \beta_+^2)}{(\beta^2 + \kappa_u + 1)^2} \\ &= \frac{-\beta_- \beta^4 + 2(\kappa_u + 1 + \beta_+^2)\beta^3 + \beta_- (\kappa_u + 1 + 3\beta_+^2)\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta_- \beta_+^2}{(\beta^2 + \kappa_u + 1)^2} \\ &= \frac{2(\kappa_u + 1 + \beta_+^2)\beta^3 + \beta_- \beta^2(\kappa_u + 1 + 3\beta_+^2 - \beta^2) + (\kappa_u + 1)\beta_- \beta_+^2}{(\beta^2 + \kappa_u + 1)^2} \\ &> \beta_- \beta^2(\beta_+^2 - \beta^2) \geq 0, \end{aligned}$$

em $(0, \beta_+]$, e assim $l(\beta)$ é uma função crescente em $(0, \beta_+)$. Como $\mu \leq \beta_-$ segue que

$$P(\beta) \geq l(\beta) \geq l(\mu) \quad \text{em } (\mu, \beta_+)$$

e

$$P(\beta) \leq l(\beta) \leq l(\mu) \quad \text{em } (0, \mu).$$

Escolhemos $c = l(\mu)$, então (4.36) é satisfeito em \mathbb{R}_+ .

Caso 3. $\beta_- < \mu < \beta_+$.

Sejam $a = \frac{\mu(\kappa_u + 1)}{\kappa_u}$ e $b = 1$. Definimos

$$f(\beta) = \psi(\beta)(h(\beta) + a) \quad \text{em } \mathbb{R}_+.$$

Segue que

$$\begin{aligned}
f'(\beta) &= h(\beta) + a + \psi(\beta)h'(\beta) \\
&= a + \beta + \frac{\beta}{\beta^2 + \kappa_u} + (\beta - \mu) \frac{(\beta^2 - \beta_-^2)(\beta^2 - \beta_+^2)}{(\beta^2 + \kappa_u)^2} \\
&= a + \beta \frac{\beta^4 + 2\kappa_u\beta^2 + \kappa_u(\kappa_u + 1)}{(\beta^2 + \kappa_u)^2} - \mu \frac{(\beta^2 - \beta_-^2)(\beta^2 - \beta_+^2)}{(\beta^2 + \kappa_u)^2} \\
&= a + (\beta - \mu) \frac{(\beta^2 - \beta_-^2)(\beta^2 - \beta_+^2)}{(\beta^2 + \kappa_u)^2} + \frac{\beta^2}{(\beta^2 + \kappa_u)^2} \\
&> a + (\beta - \mu) \frac{(\beta^2 - \beta_-^2)(\beta^2 - \beta_+^2)}{(\beta^2 + \kappa_u)^2} \\
&\equiv a + (\beta - \mu)g(\beta).
\end{aligned}$$

Como $g(0) = \frac{\kappa_u + 1}{\kappa_u}$ e $g(\beta) \geq 0$ é uma função decrescente em $[0, \beta_-]$ temos que $(\beta - \mu)g(\beta)$ é uma função crescente em $[0, \beta_-]$. Consequentemente, $a + (\beta - \mu)g(\beta) \geq a - \mu \frac{\kappa_u + 1}{\kappa_u} = 0$ para todo $\beta \in [0, \beta_-]$. Portanto $f'(\beta) > 0$ em \mathbb{R}_+ . Como $h'(\mu) < 0$, de acordo com o teorema (2.3), se provarmos que $q(\beta) = \frac{\varphi(\beta)h'(\beta) - \varphi(\mu)h'(\mu)}{f(\beta)}$ é uma função C^1 e $q'(\beta) \geq 0$ em \mathbb{R}_+ , concluímos que existe no máximo um ciclo limite em \mathbb{R}_+^2 . Vejamos que tais condições são satisfeitas. Calculamos que

$$\varphi(\beta)h'(\beta) - \varphi(\mu)h'(\mu) = \frac{\beta^2 - \mu^2}{(\mu^2 + \kappa_u)(\beta^2 + \kappa_u)} [(\mu^2 + \kappa_u)\beta^2 + \kappa_u\mu^2 + \kappa_u(\kappa_u - 2)]$$

e

$$q(\beta) = \frac{(\beta + \mu)(\beta^2 + \kappa_u\theta)}{\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a},$$

onde $\theta = \frac{\mu^2 + \kappa_u - 2}{\mu^2 + \kappa_u}$. Segue que

$$\begin{aligned}
q'(\beta) &= \frac{(3\beta^2 + \kappa_u\theta + 2\mu\beta)(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)}{(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)^2} \\
&\quad - \frac{(\beta^3 + \mu\beta^2 + \kappa_u\theta\beta + \kappa_u\mu\theta)(3\beta^2 + 2a\beta + \kappa_u + 1)}{(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)^2} \\
&= \frac{(a - \mu)\beta^4 + 2(\kappa_u + 1 - \kappa_u\theta)\beta^3 + (\mu(\kappa_u + 1) + 3\kappa_u a - \kappa_u a\theta - 3\kappa_u\mu\theta)\beta^2}{(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)^2} \\
&\quad + \frac{2\kappa_u a\mu(1 - \theta)\beta + \kappa_u\theta(\kappa_u a - (\kappa_u + 1)\mu)}{(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)^2} \\
&= \frac{\frac{\mu}{\kappa_u}\beta^4 + 2(\kappa_u + 1 - \kappa_u\theta)\beta^3 + (\mu(\kappa_u + 1))}{(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)^2} \\
&\quad + \frac{3\kappa_u a - \kappa_u a\theta - 3\kappa_u\mu\theta)\beta^2 + 2\kappa_u a\mu(1 - \theta)\beta}{(\beta^3 + a\beta^2 + (\kappa_u + 1)\beta + \kappa_u a)^2}.
\end{aligned}$$

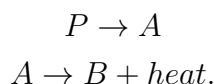
Como $\theta < 1$ e $0 < \kappa_u < \frac{1}{8}$, então $q'(\beta) \geq 0$ em $[0, \infty)$.

Isso mostra que o sistema apresenta no máximo um ciclo limite e se existe este é estável. \square

Concluimos a partir da afirmação e do teorema que o sistema (4.29) possui um único ciclo limite se o estado estacionário é instável. Se o estado estacionário é estável o sistema (4.29) não possui ciclo limite. Os ciclos limites correspondem às oscilações químicas. Portanto, para determinados valores de concentrações do reagente inicial a reação química apresenta oscilação.

4.3 Modelo de Salnikov

O esquema de Sal'nikov consiste de uma reação exotérmica de prosseguir através de duas reações de primeira ordem consecutiva. Um precursor gera uma espécie reativa que se decompõe por meio de uma reação exotérmica com um produto inerte. Assume-se que toda a potência de aquecimento está associada com a segunda reação ($\Delta H_1 < 0$). Este esquema é representado como

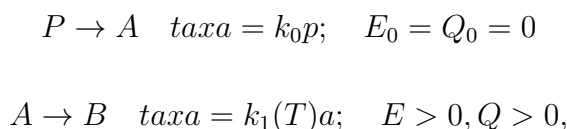


Assim,



onde $k_1 = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$, com E energia de ativação, T temperatura local e A é o fator pré-exponencial e representa o limite de temperatura superior de k_1 .

Podemos reescrever o modelo em termos das etapas



onde $Q = -\Delta H_1$. Imaginemos um recipiente fechado, bem agitado, de volume V , mergulhado em um banheira térmica que tem uma temperatura T_a . A temperatura do reagente misturado é denotado por T . As equações de balanço de massa e de conservação de energia para esse sistema são

$$\frac{dp}{dt} = -k_0p \quad (4.38)$$

$$\frac{da}{dt} = k_0p - k_1(T)a \quad (4.39)$$

$$(V\sigma c)\frac{dT}{dt} = QVk_1(T)a - S\chi(T - T_a). \quad (4.40)$$

Aqui σ é a densidade do reagente misturado, c é o calor específico, S área da superfície e χ o coeficiente de transferência de calor pela superfície, da lei de Newton do resfriamento. As condições iniciais são $p(t=0) = p_0$, $a(t=0) = 0$, $b(t=0) = 0$ e $T(t=0) = T_a$.

A equação envolvendo apenas a variável p implica que $p(t) = p_0e^{-k_0t}$.

4.3.1 Termos adimensionais

Por um instante vamos assumir que podemos encontrar a concentração c_{ref} , o qual vamos definir depois, então podemos escrever

$$\alpha = \frac{a}{c_{ref}} \text{ e } \pi = \frac{p}{c_{ref}}.$$

Seja ΔT o aumento da temperatura, definimos o aumento da temperatura adimensional θ por

$$\theta = \frac{E(T - T_a)}{RT_a^2}.$$

Seja $f(\theta) = \exp\left(\frac{\theta}{1+\gamma\theta}\right)$, onde $\gamma = \frac{RT_a}{E}$. Definimos o adimensional da lei Arrhenius por

$$k_1(T) = k_1(T_a)f(\theta)$$

e o adimensional do tempo por

$$\tau = \frac{t}{t_N},$$

que depende do tempo de resfriamento Newtoniano t_N , dado por $t_N = \frac{c\sigma V}{\chi S}$. O decaimento do reagente é $\varepsilon = k_0t_N$ e o valor adimensional para k_1 é dada a partir da temperatura ambiente

$$\kappa = k_1(T_a)t_N.$$

A escolha da concentração c_{ref} é baseada em experiências de teoria de explosões térmicas e tomamos

$$c_{ref} = \frac{\chi S R T_a^2}{E Q V k_1(T_a)}$$

As equações de balanço da massa e da energia tornam-se

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \varepsilon\pi_0 e^{-\varepsilon\tau} - \kappa\alpha f(\theta) \quad (4.41)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha f(\theta) - \theta \quad (4.42)$$

Temos um termo em (4.41) que contém o produto de pequenos e grandes quantidades e, assim, introduzimos um novo parâmetro μ

$$\mu_0 = \varepsilon\pi_0 = \frac{k_0 t_N P_0}{c_{ref}}$$

Tomemos $\mu = \mu_0 e^{-\varepsilon\tau}$. Logo escrevemos a equação nos termos

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \kappa\alpha f(\theta) \quad (4.43)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha f(\theta) - \theta, \quad (4.44)$$

onde $f(\theta) = \exp\left(\frac{\theta}{1+\gamma\theta}\right)$.

Os parâmetros μ e κ são medidas adimensionais da concentração do reagente P e da constante de taxa da reação para a etapa $A \rightarrow B$ na temperatura ambiente. O parâmetro γ está envolvido na função $f(\theta)$. Primeiramente, vamos introduzir uma aproximação, em $f(\theta)$, dada por $\gamma \ll 1$, que simplifica o modelo em apenas dois parâmetros.

4.3.2 Aproximação na temperatura de Arrhenius

A dependência não-linear da constante de taxa da reação na temperatura está incorporada na lei de Arrhenius. Notamos que na maioria das reações químicas, a energia de ativação é enorme comparada com a energia térmica RT_a . Isso significa que o número γ será pequeno comparado com a unidade, $\gamma \ll 1$. Então o produto $\gamma\theta$ que ocorre no denominador de $f(\theta)$, também, será pequeno. Com essas condições, simplificamos a dependência da temperatura usando a 'aproximação exponencial'

$$f(\theta) = e^\theta.$$

As equações de balanço da massa e da energia podem ser escritas na forma explícita

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \kappa\alpha e^\theta \quad (4.45)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha e^\theta - \theta. \quad (4.46)$$

Os estados estacionários são determinados por

$$\mu - \kappa\alpha_{ss}e^{\theta_{ss}} = 0 \quad (4.47)$$

$$\alpha_{ss}e^{\theta_{ss}} - \theta_{ss} = 0. \quad (4.48)$$

que resulta em

$$\theta_{ss} = \frac{\mu}{\kappa} \quad (4.49)$$

$$\alpha_{ss} = \frac{\mu}{\kappa} e^{-\frac{\mu}{\kappa}}. \quad (4.50)$$

Observemos que os estados estacionários dependem apenas da razão $\frac{\mu}{\kappa}$.

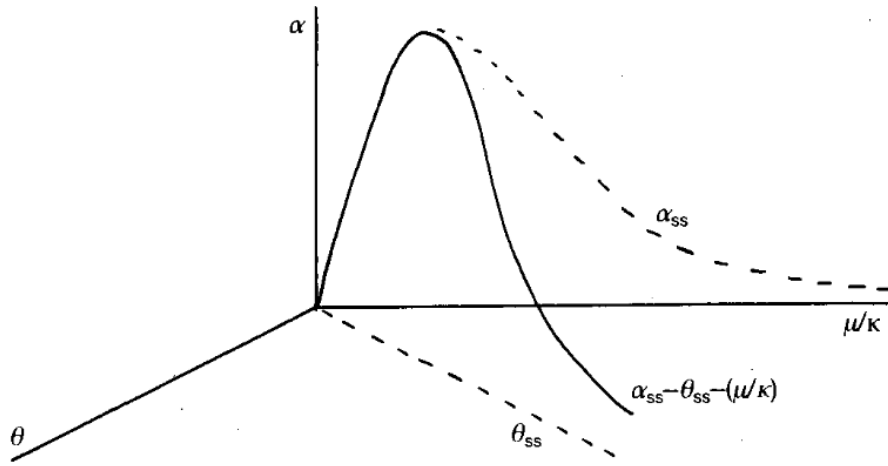


Figure 4.7: Dependência da concentração do estado estacionário intermediário e da temperatura na concentração do reagente.

Para determinarmos a estabilidade local dos estados estacionários começamos determinando a matriz Jacobiana J .

$$J = \begin{pmatrix} -\kappa e^{\theta_{ss}} & -\kappa\alpha_{ss}e^{\theta_{ss}} \\ e^{\theta_{ss}} & \alpha_{ss}e^{\theta_{ss}} - 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\kappa e^{\frac{\mu}{\kappa}} & \mu \\ e^{\frac{\mu}{\kappa}} & \frac{\mu}{\kappa} - 1 \end{pmatrix}.$$

Com isso, o traço, o determinante e o discriminante da matriz jacobiana são

$$tr(J) = \frac{\mu}{\kappa} - 1 - \kappa e^{\frac{\mu}{\kappa}}, \quad det(J) = \kappa e^{\frac{\mu}{\kappa}} \quad \text{e} \quad \Delta = (tr(J))^2 - 4 det(J),$$

respectivamente.

Sendo $\kappa > 0$ e $\mu > 0$, o determinante será sempre positivo, eliminando a possibilidade de termos pontos de sela. Porém, podemos encontrar condições para que os pontos nó alterem

para pontos focos, por meio de $\Delta = (tr(J))^2 - 4det(J) = 0$ e quando os pontos focos alteram a estabilidade, por meio dos pontos de bifurcação Hopf, isto é, $tr(J) = 0$.

1. *Condições para transição de um nó para um foco.*

Para encontrarmos os valores de parâmetros para que tenhamos uma transição de um ponto nó para um foco devemos analisar e resolver a equação

$$\Delta = 0.$$

Substituindo as formas explícitas de $tr(J)$ e $det(J)$ e usando (4.49), obtemos

$$\Delta = (\theta_{ss} - 1)^2 - 2\kappa(1 + \theta_{ss})e^{\theta_{ss}} + \kappa^2 e^{2\theta_{ss}}.$$

Segue que, para qualquer valor positivo de θ_{ss} , existem dois valores de κ , dado pelas raízes da equação quadrática $\Delta = 0$, que são

$$\kappa_{\pm} = \frac{(\theta_{ss}^{\frac{1}{2}} \pm 1)^2}{e^{\theta_{ss}}}.$$

Os valores de μ correspondentes são dados por

$$\mu_{\pm} = \kappa_{\pm} \theta_{ss}.$$

2. *Condições para transição de estável para instável.*

A condição para a mudança de estabilidade local do estado estacionário é que o traço da matriz jacobiana seja zero. A expressão para o traço também pode ser expressada por $\kappa\theta_{ss}$ fornecendo

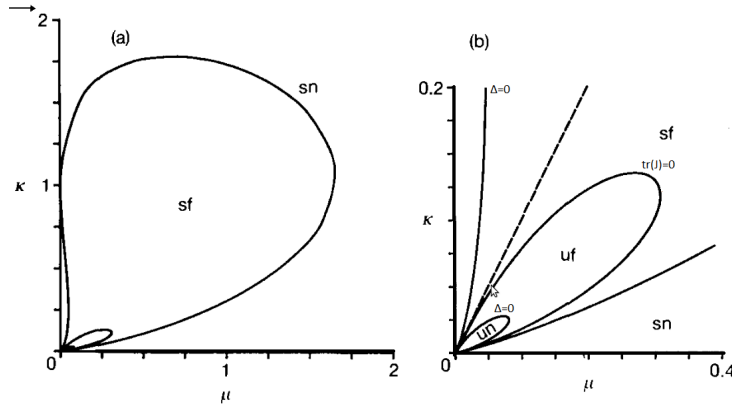
$$tr(J) = \theta_{ss} - 1 - \kappa e^{\theta_{ss}} = 0.$$

Portanto, as condições para a perda de estabilidade são dadas em termos de κ e μ como

$$\kappa = (\theta_{ss} - 1)e^{\theta_{ss}}$$

$$\mu = \kappa\theta_{ss}$$

com $\theta_{ss} \geq 1$. A curva assume um máximo em $\kappa = e^{-2}$, para $\theta_{ss} = 2$. Para valores menores κ encontramos duas soluções para a temperatura no estado estacionário θ_{ss} . Assim existem dois valores para a concentração adimensional do reagente, μ_1 e μ_2 , com $\mu_1 > \mu_2$. Entre essas soluções, o estado estacionário é instável.

Figure 4.8: Curvas $tr(J) = 0$ e $\Delta = 0$ no plano $\mu - \kappa$.

Análise da bifurcação de Hopf

Uma das condições para a bifurcação de Hopf é transição do estado de estacionário estável para o instável, ou seja, $tr(J) = 0$ e isso pode ser expressado parametricamente como

$$\kappa^* = (\theta_{ss}^* - 1)e^{\theta_{ss}^*}$$

$$\mu^* = \kappa^* \theta_{ss}^*.$$

Para κ fixo e menor que e^{-2} a bifurcação de Hopf ocorre em dois valores da concentração do reagente $\mu_{1,2}^*$, com $\mu_2^* < \mu_1^*$. Usaremos \cdot^* para denotar os pontos sobre a curva $tr(J) = 0$, ou seja, os pontos de bifurcação de Hopf.

Próximo das condições em que o traço é zero, os autovalores $\lambda_{1,2}$ têm a forma de um par complexo conjugado

$$\lambda_{1,2} = \nu(\mu) \pm i\omega(\mu),$$

onde $\nu(\mu) = \frac{1}{2}tr(J)$ e $\omega(\mu) = \frac{1}{2}\sqrt{-\Delta}$.

Nos pontos de bifurcação de Hopf temos $tr(J) = 0$ e assim

$$\nu_0 = \nu(\mu^*) = 0$$

$$\omega_0 = \omega(\mu^*) = (\det(J))^{\frac{1}{2}} = (\kappa e^{\frac{\mu}{\kappa}})^{\frac{1}{2}},$$

ω_0 será de importância considerável, pois fornece a frequência das oscilações, que aparecem nos pontos de bifurcação.

Outra condição requerida para a bifurcação de Hopf é que $\left. \frac{d\nu}{d\mu} \right|_{\mu^*} > 0$. Para nosso modelo

$$\left. \frac{d\nu}{d\mu} \right|_{\mu^*} = \frac{1}{2} \left. \frac{d(\text{tr}(J))}{d\mu} \right|_{\mu^*} = \frac{1}{2} \left. \frac{d\left(\frac{\mu}{\kappa} - 1 - \kappa e^{\frac{\mu}{\kappa}}\right)}{d\mu} \right|_{\mu^*} = \frac{(2 - \theta_{ss})}{2\kappa}.$$

Lembremos que κ^* tem máximo em $\theta_{ss} = 2$ e está definido para $\theta_{ss} > 1$. Para todo $\kappa < e^{-2}$, os dois pontos de bifurcação, μ_1^* e μ_2^* , têm $\left. \frac{d\nu}{d\mu} \right|_{\mu^*} > 0$.

Um método para analisar a estabilidade dos ciclos limites que nascem nos pontos de bifurcação é por meio da afirmação (3.14). Para calcular o coeficiente da afirmação, que aqui denotaremos por β_2 , devemos considerar os elementos da matriz jacobiana sob as condições de bifurcação de Hopf. Porém,

$$J_{\mu^*} = \begin{pmatrix} -\kappa e^{\theta_{ss}} & -\kappa e^{\theta_{ss}} \\ e^{\theta_{ss}} & e^{\theta_{ss}} - 1 \end{pmatrix},$$

possui todas as entradas da matriz não nulas. Para fazermos a análise, precisamos transformar a matriz tenha a forma

$$J_{\mu^*} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_0 \\ \omega_0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.51)$$

Para obtermos essa transformação consideremos duas novas variáveis, x e y , no qual sejam combinações lineares de α e θ . Ou seja,

$$\begin{aligned} x &= a\alpha + b\theta \\ y &= c\alpha + h\theta, \end{aligned}$$

onde a , b , c e h são coeficientes tais que ao evolui a matriz jacobiana de $\frac{dx}{d\tau}$ e $\frac{dy}{d\tau}$, esta tenha a forma (4.51).

Comecemos tomando $a = 0$ e $b = 1$, assim $x = \theta$. Logo,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{y - hx}{c} \\ \theta &= x. \end{aligned}$$

Obtemos também que

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \frac{d\theta}{d\tau} \\ \frac{dy}{d\tau} &= c \frac{d\alpha}{d\tau} + h \frac{d\theta}{d\tau}. \end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= f(x, y) = \frac{(y - hx)e^x}{c} - x \\ \frac{dy}{d\tau} &= g(x, y) = c\mu + \frac{(h - c\kappa)(y - hx)e^x}{c} - hx.\end{aligned}$$

Como a escolha de c e h são livres, podemos escolher $h = c\kappa$, então $\frac{dy}{d\tau}$ não terá dependência em y , resultando em

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= f(x, y) = \left(\frac{y}{c} - \kappa x\right) e^x - x \\ \frac{dy}{d\tau} &= g(x, y) = c(\mu - \kappa x).\end{aligned}$$

A matriz jacobiana desse sistema tem a forma

$$J = \begin{pmatrix} \left(\frac{y}{c} - \kappa x - \kappa\right) e^x - 1 & \frac{e^x}{c} \\ -c\kappa & 0 \end{pmatrix}_{ss}.$$

O traço dessa nova matriz jacobiana é zero se a primeira entrada é nula, ou seja, se $\left(\frac{y}{c} - \kappa x - \kappa\right) e^x - 1 = 0$ nos estados estacionários de f e g . De fato, $f(x, y) = g(x, y) = 0$ para $x_{ss}^* = \theta_{ss}^*$ e para $\left(\frac{y_{ss}^*}{c} - \kappa^* \theta_{ss}^*\right) e^{\theta_{ss}^*} = \theta_{ss}^*$. Logo, $\left(\frac{y_{ss}^*}{c} - \kappa^* \theta_{ss}^* - \kappa^*\right) e^{\theta_{ss}^*} - 1 = \theta_{ss}^* - \kappa^* e^{\theta_{ss}^*} - 1 = 0$, pois estes pontos pertencem a $tr(J) = 0$. Portanto,

$$J_{ss} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{e^{x_{ss}^*}}{c} \\ -c\kappa & 0 \end{pmatrix}.$$

Para termos a mesma forma requerida em (4.51) escolhamos $c = \frac{-\omega_0}{\kappa}$, assim $h = -\omega_0$.

Com a mudança de variáveis

$$\begin{aligned}x &= \theta \\ y &= -\omega_0 \left(\frac{\alpha}{\kappa} + \theta\right),\end{aligned}$$

obtemos o novo sistema

$$\frac{dx}{d\tau} = f(x, y) = -\left(\frac{\kappa}{\omega_0}\right) (y + \omega_0 x) e^x - x \quad (4.52)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = g(x, y) = \left(\frac{\omega_0}{\kappa}\right) (\mu - \kappa x). \quad (4.53)$$

Pela afirmação (3.14) o coeficiente β_2 é dado por

$$\beta_2 = \frac{1}{16}(f_{xxx} + f_{xyy} + g_{xxy} + g_{yyy}) + \frac{1}{16\omega}(f_{xy}(f_{xx} + f_{yy}) - g_{xy}(g_{xx} + g_{yy}) - f_{xx}g_{xx} + f_{yy}g_{yy}).$$

A lista de derivadas requeridas é

$$\begin{aligned} f_x &= -\left(\frac{\kappa}{\omega_0}\right)(y + \omega_0 x + 2\omega_0)e^x \\ f_{xx} &= -\left(\frac{\kappa}{\omega_0}\right)e^x \\ f_{xxx} &= -\left(\frac{\kappa}{\omega_0}\right)(y + \omega_0 x + 3\omega_0)e^x \\ f_{xy} &= -\left(\frac{\kappa}{\omega_0}\right)e^x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f_y &= -\left(\frac{\kappa}{\omega_0}\right)e^x \\ f_{xyy} &= f_{yy} = 0 \\ g_x &= -\omega_0 \\ g_{xx} &= g_{xy} = g_{xxy} = g_y = g_{yy} = g_{yyy} = 0. \end{aligned}$$

Nos pontos de bifurcação de Hopf, temos $k^* = (x-1)e^{-x}$, $\mu^* = x(x-1)e^{-x}$, $\omega_0 = (x-1)^{\frac{1}{2}}$ e $y = \frac{-x^2}{(x-1)^{\frac{1}{2}}}$. Segue que

$$\begin{aligned} f_{xx} &= 2 - x \\ f_{xy} &= -(x-1)^{\frac{1}{2}} \\ f_{xxx} &= 3 - 2x. \end{aligned}$$

Portanto, $\beta_2 = \frac{1-x}{8}$ e como $x = \theta_{ss}$ e $1 \leq \theta_{ss} < 2$ temos $\beta_2 < 0$. Assim, apenas ciclos limites estáveis emergem. Da seção 3.2, o período do ciclo limite é aproximadamente $\frac{2\pi}{\omega_0}$ e cresce com um raio próximo a $\sqrt{-\frac{(\mu-\mu^*)d}{\beta_2}}$, onde $d = \frac{d}{d\mu}(Re(\lambda(\mu)))|_{\mu^*} = \frac{1}{2}\frac{d\nu}{d\mu}|_{\mu^*} = \frac{1}{2}\frac{2-\theta_{ss}}{2\kappa}$.

Denotemos $\mu_2 = -\frac{\beta_2}{(d \operatorname{tr}(J)/d\mu)_{\mu^*}} = \frac{(x-1)^2}{8e^{-x}(2-x)}$ que determina a direção no qual o ciclo limite cresce. Como $(d \operatorname{tr}(J)/d\mu)_{\mu_2^*} > 0$ e $(d \operatorname{tr}(J)/d\mu)_{\mu_1^*} > 0$ e como $\operatorname{tr}(J)$ é positivo para $\mu_2^* < \mu < \mu_1^*$ e negativo para $\mu > \mu_1^*$ e $\mu < \mu_2^*$ obtemos que μ_2 terá sempre sinal oposto ao de β_2 , mas β_2 é negativo em μ_2^* e em μ_1^* , portanto o ciclo limite cresce quando μ aumenta além de μ_2^* e quando diminui de μ_1^* .

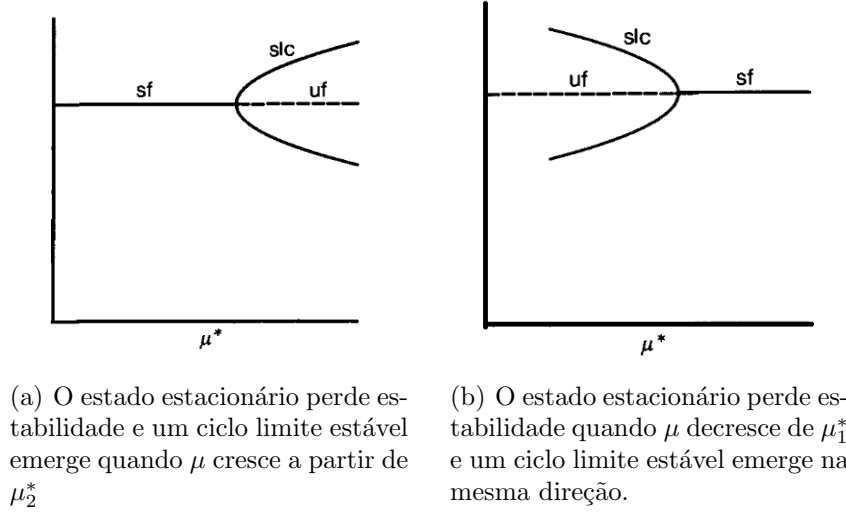


Figure 4.9: Crescimento dos ciclos limites no pontos de bifurcação de Hopf.

4.3.3 Dependência exata da temperatura de Arrhenius

A equação diferencial tem a forma

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \mu - \kappa\alpha \exp\left(\frac{-\theta}{1+\gamma\theta}\right) \quad (4.54)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \alpha \exp\left(\frac{-\theta}{1+\gamma\theta}\right) - \theta, \quad (4.55)$$

e os estados estacionários são dados por

$$\begin{aligned} \theta_{ss} &= \frac{\mu}{\kappa} \\ \alpha_{ss} &= \theta_{ss} \exp\left(\frac{-\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right). \end{aligned}$$

A matriz jacobiana nos pontos estacionários é

$$J_{ss} = \begin{pmatrix} -\kappa \exp\left(\frac{\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right) & \kappa \exp\left(\frac{\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right) \frac{1}{(1+\gamma\theta_{ss})^2} \\ \exp\left(\frac{\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right) & \alpha_{ss} \exp\left(\frac{\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right) \frac{1}{(1+\gamma\theta_{ss})^2} - 1 \end{pmatrix}. \quad (4.56)$$

A condição para bifurcação de Hopf é obtida de $tr(J) = 0$, ou seja,

$$-\kappa \exp\left(\frac{\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right) + \exp\left(\frac{\theta_{ss}}{1+\gamma\theta_{ss}}\right) \frac{1}{(1+\gamma\theta_{ss})^2} - 1 = 0$$

ou similamente,

$$\begin{aligned}\kappa^* &= \left(\frac{\theta^*}{(1 + \gamma\theta^*)^2} - 1 \right) \exp\left(\frac{-\theta^*}{1 + \gamma\theta^*} \right) \\ \mu^* &= \kappa^*\theta^*.\end{aligned}$$

Como $\kappa > 0$, $\theta_- < \theta < \theta_+$, onde $\theta_{\pm} = \frac{1}{2\gamma^2}((1 - 2\gamma) \pm (1 - 4\gamma)^{\frac{1}{2}})$. θ_{\pm} tem raiz real para $\gamma < \frac{1}{4}$.

Seguindo o mesmo procedimento aplicado na análise de bifurcação de Hopf quando assumimos $\gamma \ll 1$, transformamos o sistema em novas variáveis x e y dado por

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= f(x, y) = \left(-\frac{\kappa}{\omega_0} \right) (y + \omega_0 x) \exp\left(\frac{x}{1 + \gamma x} \right) - x \\ \frac{dy}{d\tau} &= g(x, y) = \left(\frac{\omega_0}{\kappa} \right) (\mu - \kappa x).\end{aligned}$$

Para calcularmos o coeficiente β_2 calculamos as derivadas de f e g como anteriormente. Isso resulta na expressão

$$\beta_2 = \frac{1 - \theta_{ss}^* - 2\gamma(3 - 2\theta_{ss}^*) - 3\gamma^2\theta_{ss}^*(4 - \theta_{ss}^*) - 6\gamma^3\theta_{ss}^{*2}}{8(1 + \gamma\theta_{ss}^*)^6}.$$

Observemos que, se $\gamma \rightarrow 0$, então $\beta_2 \rightarrow \frac{1 - \theta_{ss}^*}{8}$.

Queremos analisar quando $\beta_2 > 0$ e quando $\beta_2 < 0$, para isso vejamos quando $\beta_2 = 0$. Reescrevemos o numerador de β_2 como

$$(1 - 6\gamma) - (1 - 4\gamma + 12\gamma^2)\theta_{ss}^* + 3\gamma^2(1 - 2\gamma)\theta_{ss}^{*2} = 0$$

que é satisfeito quando

$$\theta_{ss}^* = \frac{(1 - 4\gamma + 12\gamma^2) \pm (1 - 8\gamma + 28\gamma^2)^{\frac{1}{2}}}{6\gamma^2(1 - 2\gamma)}.$$

Se $\gamma \leq \frac{2}{9}$, então existe θ_{ss}^* tal que $\beta_2 = 0$. Com isso obtemos μ^* e κ^* onde $\beta_2 = 0$.

A mudança da estabilidade dos ciclos limites ocorrem quando, para $\gamma \leq \frac{2}{9}$ dado, obtemos θ_{ss}^* , μ^* e κ^* tal que para κ menor que κ^* , β_2 é positivo e, assim, emerge ciclo limite instável. Para κ maior, β_2 é negativo, levando a ciclos limites estáveis.

A expressão para μ_2 , que determina a direção em que o ciclo limite cresce, é

$$\mu_2 = \kappa \frac{-3\gamma^2(1 - 2\gamma)\theta_{ss}^{*2} + (1 - 4\gamma + 12\gamma^2)\theta_{ss}^* - (1 - 6\gamma)}{8[2 - (1 - 2\gamma)\theta_{ss}^*](1 + \gamma\theta_{ss}^*)^2}.$$

No ponto de bifurcação μ_1^* , μ_2 e β_2 têm o mesmo sinal. Para valores de κ acima, β_2 e μ_2 são negativos, e um ciclo limite emerge quando μ é reduzido de μ_1^* . Para κ menores, β_2 e μ_2 são positivos e, agora, um ciclo limite instável surge para valores de μ maiores que μ_1^* .

Já no ponto de bifurcação μ_2^* , β_2 é sempre negativo e μ_2 é positivo. Então um ciclo limite emerge de μ_2^* , crescendo quando μ cresce.

Temos um ciclo limite estável surgindo em μ_2^* e um instável em μ_1^* . Ambos crescem quando μ cresce. Para μ no intervalo $\mu_2^* < \mu < \mu_1^*$ existe um estado estacionário instável cercado por um ciclo limite estável. Acima de μ_1^* , contudo, o estado estacionário é estável e, agora, é cercado por dois ciclos limites: um instável e outro estável. Portanto, para os valores das concentrações reagentes, a reação poder ser ou estável ou oscilatória, dependendo das condições iniciais. A medida que μ aumenta, o ciclo limite instável cresce dentro do ciclo estável. Os dois colidem (em μ_{su}), sobre o qual o comportamento de ciclo limite desaparece.

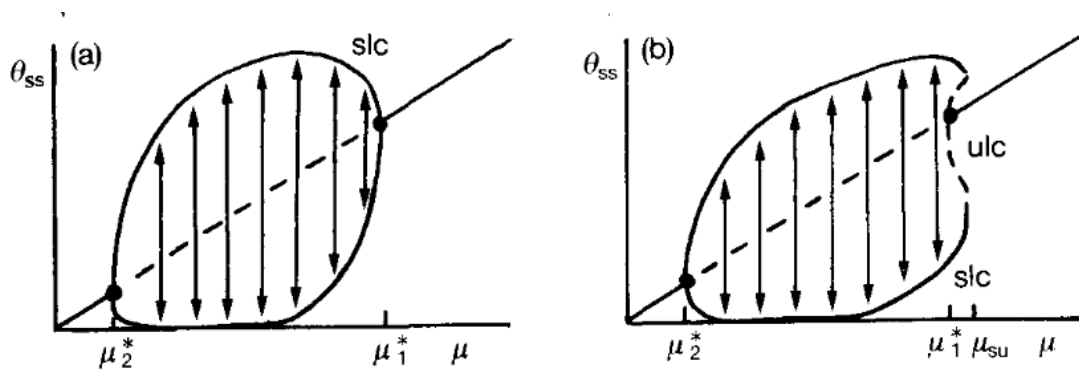


Figure 4.10: Nascimento e crescimento das soluções oscilatórias. (a) As bifurcações de Hopf μ_1^* e μ_2^* são ambas supercríticas, com $\beta_2 < 0$. (b) μ_1^* é subcrítica, com $\beta_2 > 0$.

Bibliography

- [GH02] Jhon Guckenheimer and Philip Holmes. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*. Springer, 2002.
- [GS90] Petter Gray and Stephen K. Scott. *Chemical oscillations and instabilities: nonlinear chemical kinetics*. Oxford University Press, 1990.
- [HSD04] Morris W. Hirsch, Stephen Smale, and Robert L. Devaney. *Differential Equations, Dynamical Systems & An Introduction to Chaos*. Elsevier Academic Press, 2nd. edition, 2004.
- [HT05] Tzy-Wei Hwang and Hsin-Jung Tsai. Uniqueness of limit cycles in theoretical models of certain oscillating chemical reactions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 38:8211–8223, September 2005.
- [Kuz00] Yuri A. Kuznetsov. *Elements of Applied Bifurcation Theory*. Springer, 2nd. edition, 2000.
- [MM76] J. E. Marsden and M. McCracken. *The Hopf Bifurcations and its Applications*. Springer - Verlag New York, 1976.
- [Per91] Lawrence Perko. *Differential Equations and Dynamical System*. Springer, 1991.
- [PM75] Jacob Palis Jr and Welington de Melo. *Introdução aos Sistemas Dinâmicos*. IMPA, 1975.
- [Sco91] Stephen K. Scott. *Chemical Chaos*. Clarendon Press - Oxford, 1991.
- [Sot79] Jorge Sotomayor. *Lições de Equações Diferenciais Ordinárias*. IMPA, 1979.
- [Sot11] Jorge Sotomayor. *Equações Diferenciais Ordinárias*. Livraria da Física, 2011.
- [Str00] Steven H. Strogatz. *Nonlinear Dynamics and Chaos: with Applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering*. Westviwer Press, 2000.

- [Wig03] Stephen Wiggins. *Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos*. Springer, 2nd. edition, 2003.