

БАЛТИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. ИММАНУИЛА КАНТА

В. К. Ванаг

ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ

Учебное пособие

Издательство
Балтийского федерального университета им. И. Канта
2021

УДК 531.3:544.4(075.8)
ББК 22.213:24.5я73
В170

Рецензенты

Е. В. Скорб, канд. хим. наук, директор научно-образовательного центра Инфохимии Национального исследовательского университета ИТМО, ведущий профессор Национального исследовательского университета ИТМО, Санкт-Петербург;
Е. И. Волков, д-р физ.-мат. наук, главный научный сотрудник ОТФ ФИАН, Москва;
А. А. Полежаев, д-р физ.-мат. наук, зав. лабораторией нелинейной динамики и теоретической биофизики ОТФ ФИАН, Москва

Ванаг, В. К.

В170 Химические модели нелинейной динамики : учебное пособие / В. К. Ванаг. — Калининград : Издательство БФУ им. И. Канта, 2021. — 39 с.
ISBN 978-5-9971-0653-9

Рассмотрены наиболее известные модели химических динамических систем, такие как Брюсселятор, Oregonator и др. На примере этих моделей читатель познакомится с основными понятиями нелинейной динамики. Рассмотрены и более сложные модели, демонстрирующие хаотическую динамику и мультиритмичность. Пособие написано в помощь магистрам и аспирантам, изучающим основы дисциплины «Нелинейная динамика» как составной части образовательных программ по биофизике (03.01.02), химической физике (01.04.17), кинетике и катализу (02.00.15) и другим родственным специальностям.

УДК 531.3:544.4(075.8)
ББК 22.213:24.5я73

ISBN 978-5-9971-0653-9

© Ванаг В. К., 2021
© БФУ им. И. Канта, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Введение в проблему. Линейный анализ стабильности.....	6
Глава 2. Брюсселятор.....	11
Глава 3. Орегонатор.....	14
Глава 4. Модель ФитцХью — Нагумо.....	19
Глава 5. Модель Лендьяла — Эпстина.....	22
Глава 6. Модели рН-осцилляторов.....	25
Глава 7. Модели с числом переменных 3 и больше.....	29
Заключение	38
Список рекомендуемой литературы	39

ПРЕДИСЛОВИЕ

Нелинейная химия сформировалась к настоящему времени в виде трех связанных частей. Это так называемые (1) «точечные» осцилляторы, которые описываются обыкновенными дифференциальными уравнениями; (2) распределенные системы типа «реакция — диффузия», которые описываются дифференциальными уравнениями в частных производных, и (3) сети связанных осцилляторов. К последним относятся нейроморфные сети и недавно появившиеся сети осцилляторов с адаптивным поведением.

В настоящем учебном пособии рассматриваются только «точечные» осцилляторы. Термин «точечные» подчеркивает, что данные системы не имеют протяженности в пространстве, а диффузия не играет никакой роли в динамике этих систем, что это не распределенные системы, которые могут рассматриваться при разных пространственных размерностях: одномерный, двухмерный и трехмерный случаи. Точечные же системы имеют нулевую пространственную размерность. Синонимом слова «точечные» является «0-D», где буква D — это сокращение от англ. dimensional (размерный).

Изучение точечных динамических систем, описываемых обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ), позволяет понять природу различных нестабильностей, причины возникновения колебательной и хаотической динамики, истоки возникновения возбудимости, бистабильности и некоторых других динамических режимов. В главе 1 читатель познакомится с общим представлением о динамических системах и техникой линейного анализа на стабильность стационарного состояния динамической системы. В главе 2 подробно описывается модель Брюсселятора, а в главе 3 — модель Орегонатора. В главе 4 описано понятие «возбудимое состояние» на примере модели ФитцХью — Нагумо. В главе 5 представлена известная модель Лендьяла — Эпстина, а в главе 6 — семейство рН-осцилляторов. В последней главе 7 рассматриваются более сложные модели, которые демонстрируют хаотический режим или мультиритмичность, то есть сосуществование различных динамических режимов.

Для более углубленного изучения динамики точечных систем следует обратиться к приведенным в списке рекомендуемой литературы работам,

например В. С. Анищенко [1], Г. М. Заславского и Р. З. Сагдеева [2] или Г. Николиса и И. Р. Пригожина [3]. Я также рекомендую не переведенные на русский язык книги С. Строгаца (S. H. Strogatz [4] и П. Манневиля (P. Manneville) [5].

Данное пособие предназначено для магистров и аспирантов, выбравших для себя специальность «биофизика» в Балтийском федеральном университете им. Иммануила Канта.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В ПРОБЛЕМУ. ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ

В природе существует огромное многообразие периодических во времени процессов, например извержение горячей воды из гейзеров (рис. 1) или так называемые волны жизни, когда с периодом в несколько лет меняется численность популяции того или иного вида животных (рис. 2).

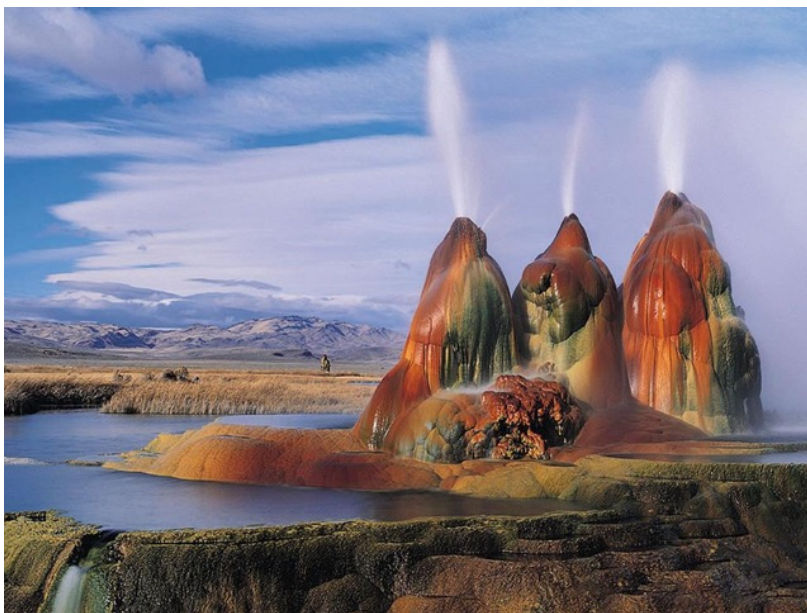


Рис. 1. Гейзеры

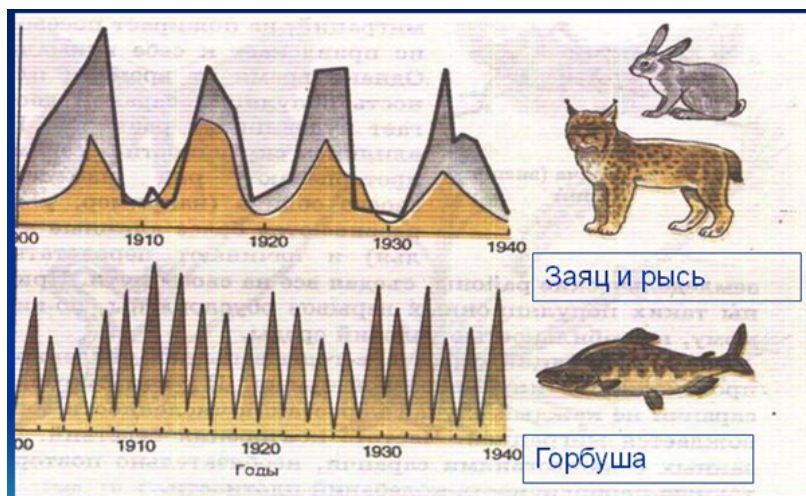


Рис. 2. Волны жизни

В биохимии хорошо известны периодические колебания молекул NADH при гликолизе или колебания MinD-белков в клетках *Escherichia coli*. Примерами колебаний, которые хорошо известны всем, являются сокращения сердца и дыхание.

Однако довольно долго считалось, что химические реакции не могут находиться в периодическом колебательном режиме. Именно по этой причине в начале 1950-х гг. редакцией журнала «Кинетика и Катализ» была отклонена статья Б.П. Белоусова. В ней излагались экспериментальные факты по периодическому поведению относительно простой химической реакции. Сейчас эта статья воспроизведена и опубликована в книге «Химические колебания и волны» [6]. Перелом в сознании исследователей произошел где-то в 60—70-х гг. XX в. благодаря трудам нескольких ученых, которых можно назвать отцами-основателями нелинейной химической динамики. Их портреты представлены на рисунке 3.



Рис. 3. Б. П. Белоусов, И. Р. Пригожин, А. М. Жаботинский, Р. М. Нойес (R. M. Noyes) (слева направо)

Б. П. Белоусов открыл колебательную химическую реакцию. А. М. Жаботинский детально ее исследовал и опубликовал свои результаты в известных научных журналах. И. Р. Пригожин создал теоретические основы неравновесной термодинамики. Р. Нойес со своими учениками сумел разобраться в механизме колебательной реакции Белоусова — Жаботинского (БЖ-реакция). Необходимо также сказать, что советские ученые Г. Р. Иванович, В. И. Кринский, А. Н. Заикин, А. М. Жаботинский и Б. Н. Белоусов были удостоены в 1980 г. Ленинской премии «за обнаружение нового класса автоволновых процессов и исследование их роли в нарушении устойчивости возбудимых распределенных систем». Упомянем также и А. Уинфри, который известен открытием спиральных волн в БЖ-реакции, а также своими работами по сердечным аритмиям.

Если в химической кинетике основное внимание уделяется описанию скоростей химических реакций, то в нелинейной химической динамике акцент смещен к анализу устойчивости тех стационарных решений, к которым должна прийти система в ходе своей кинетики. Если эти решения неустойчивы, то возникает сложная динамика, которая может быть периодической или хаотической. Рассмотрим общие методы анализа устойчивости стационарных решений для произвольной химической системы, состоящей всего из двух переменных:

$$dx/dt=f(x, y); \quad (1.1)$$

$$dy/dt=g(x, y). \quad (1.2)$$

Стационарным состоянием системы (1.1)—(1.2) называется такая точка (x_{ss}, y_{ss}) , для которой выполняются следующие равенства:

$$dx/dt=f(x_{ss}, y_{ss})=0=dy/dt=g(x_{ss}, y_{ss}). \quad (1.3)$$

Заметим, что некоторые системы могут иметь несколько стационарных точек.

С физической точки зрения устойчивость какой-либо точки (x_{ss}, y_{ss}) к малым возмущениям δx и δy означает, что возмущенная система всегда возвращается в исходное состояние (x_{ss}, y_{ss}) , а неустойчивость точки (x_{ss}, y_{ss}) к малым возмущениям демонстрирует обратное: система все дальше и дальше удаляется от точки (x_{ss}, y_{ss}) . В данном определении устойчивости важным фактором является малость возмущений δx и δy . Точка (x_{ss}, y_{ss}) может быть устойчива к малым возмущениям и неустойчива к большим возмущениям, как это случается в случае двух и более стационарных решений.

Чтобы проанализировать устойчивость стационарного состояния (x_{ss}, y_{ss}) , добавляем малые возмущения δx и δy к стационарным значениям x_{ss} и y_{ss} :

$$x=x_{ss} + \delta x; \quad (1.4)$$

$$y=y_{ss} + \delta y. \quad (1.5)$$

Подставляем (1.4) и (1.5) в (1.1) и (1.2):

$$d(x_{ss} + \delta x)/dt=f(x_{ss} + \delta x, y_{ss} + \delta y); \quad (1.6)$$

$$d(y_{ss} + \delta y)/dt=g(x_{ss} + \delta x, y_{ss} + \delta y) \quad (1.7)$$

и раскладываем функции $f(x,y)$ и $g(x,y)$ в ряд Тэйлора около стационарных значений x_{ss} и y_{ss} , для которых $f(x_{ss}, y_{ss})=g(x_{ss}, y_{ss})=0$, ограничиваясь только линейными членами, так как возмущения малы:

$$d(\delta x)/dt = [\partial f(x,y)/\partial x]_{ss} \delta x + [\partial f(x,y)/\partial y]_{ss} \delta y; \quad (1.8)$$

$$d(\delta y)/dt = [\partial g(x,y)/\partial x]_{ss} \delta x + [\partial g(x,y)/\partial y]_{ss} \delta y. \quad (1.9)$$

Уравнения (1.8)—(1.9) — это система линейных дифференциальных уравнений относительно δx и δy с постоянными коэффициентами $\partial f/\partial x|_{ss}$, $\partial f/\partial y|_{ss}$, $\partial g/\partial x|_{ss}$, $\partial g/\partial y|_{ss}$, где индекс «ss» указывает на то, что частные производные берутся в точке (x_{ss}, y_{ss}) . Система (1.8)—(1.9) имеет аналитическое решение в виде суммы экспонент типа

$$C_1 \exp(\lambda_1 t) + C_2 \exp(\lambda_2 t). \quad (1.10)$$

Если хотя бы одно из значений λ_1 и λ_2 (которые могут быть комплексными) имеет положительную реальную часть — $\text{Re}(\lambda)$, то малые возмущения δx и δy будут увеличиваться со временем и, следовательно, стационарное состояние (x_{ss}, y_{ss}) неустойчиво.

Величины λ_1 и λ_2 являются собственными значениями Якобиана J.

$$J = \begin{pmatrix} \partial f/\partial x & \partial f/\partial y \\ \partial g/\partial x & \partial g/\partial y \end{pmatrix}_{ss}. \quad (1.11)$$

Чтобы найти λ_1 и λ_2 , надо решить характеристическое уравнение (1.12):

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} - \lambda & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} - \lambda \end{vmatrix}_{ss} = 0, \quad (1.12)$$

которое можно представить в виде квадратного уравнения

$$\lambda^2 - \lambda \text{tr}(J) + \det(J) = 0, \quad (1.13)$$

где $\text{tr}(J)$ — это след матрицы J (сумма диагональных элементов), а $\det(J)$ — это детерминант матрицы J. Классификация стационарных точек дается на основе анализа корней и коэффициентов уравнения (1.13):

(1) $\text{tr}(J) < 0$, $\det(J) > 0$, $\text{tr}(J)^2 - 4 \det(J) > 0$. В этом случае оба корня уравнения (1.13) λ_1 и λ_2 — действительные отрицательные числа. Следовательно, стационарное состояние устойчиво; называется оно в этом случае *устойчивым узлом*.

(2) $\text{tr}(J) < 0$, $\det(J) > 0$, $\text{tr}(J)^2 - 4 \det(J) < 0$. Если дискриминант отрицателен, $\text{tr}(J)^2 - 4 \det(J) < 0$, то корни λ_1 и λ_2 — комплексные сопряженные величины. Их реальная часть отрицательна, так как $\text{tr}(J) < 0$. В данном случае возмущение затухает в форме колебаний, а стационарное состояние называется *устойчивым фокусом*.

(3) $\text{tr}(J) > 0$, $\det(J) > 0$, $\text{tr}(J)^2 - 4 \det(J) < 0$. Корни λ_1 и λ_2 — комплексные сопряженные величины с положительной реальной частью. Возмущение растет в колебательном режиме, а стационарное состояние называется *неустойчивым фокусом*.

(4) $\text{tr}(J) > 0$, $\det(J) > 0$, $\text{tr}(J)^2 - 4 \det(J) > 0$. Оба корня уравнения λ_1 и λ_2 — действительные положительные числа. Малое возмущение экспоненциально растет, а стационарное состояние называется *неустойчивым узлом*.

(5) $\det(J) < 0$. Оба собственных значения λ_1 и λ_2 — действительные числа, но одно положительное, а другое отрицательное. В этом случае фазовые траектории на фазовой плоскости приближаются к стационарному состоянию по одному направлению и удаляются по другому («перпендикулярному») направлению. Это неустойчивое стационарное состояние называется *седловой точкой*.

(6) $\text{tr}(J) = 0$, $\det(J) > 0$. При этих значениях $\text{tr}(J)$ и $\det(J)$, $\lambda_{1,2} = \pm i[\det(J)]^{1/2}$, где i — это мнимая единица, то есть собственные значения — чисто мнимые величины. Эта комбинация величин $\text{tr}(J)$ и $\det(J)$ определяет точку *бифуркации Андронова — Хопфа* (или просто *Хопфа*), в которой происходит переход от устойчивого стационарного состояния к колебательному режиму.

В дальнейшем мы будем применять линейный анализ стабильности к различным химическим системам. Аналитическое решение характеристического уравнения можно найти и для систем с тремя и четырьмя переменными, так как известны решения алгебраических уравнений третьей и четвертой степени. Классификация стационарных точек для таких систем усложняется. Заметим, что уравнения с тремя переменными могут обладать новым качественным решением, называемым динамическим хаосом. Для систем с двумя переменными хаос невозможен.

Глава 2

БРЮССЕЛЯТОР

Наиболее известной химической моделью, которая обладает колебательным режимом, является Брюсселятор (Brusselator), хотя нет реальных химических систем, описываемых Брюсселятором. Модель Брюсселятора была придумана И. Пригожиным (I. Prigogine) и Р. Лефевром (R. Lefever) в 1968 г., а названа Брюсселятором Дж. Тайсоном (J. Tyson) в 1973 г., так как И. Пригожин и Р. Лефевр работали в Брюсселе. Считается, что Брюсселятор является первой разумной с химической точки зрения системой, в которой обнаруживаются колебания.

Брюсселятор состоит из четырех химических реакций:



В системе (2.1)—(2.4) концентрации веществ X и Y являются переменными, а концентрации веществ A и B считаются константами. Такое предположение всегда оправдано, если концентрации веществ A и B велики и мало изменяются на протяжении нескольких периодов колебаний. Концентрации же продуктов реакции (2.2) — D — и реакции (2.4) — E — никак не влияют на скорости реакций, и их можно не принимать во внимание. Реакции (2.1) и (2.4) мономолекулярные. Это, соответственно, накачка вещества X и его распад (или утечка). Реакция (2.2) — бимолекулярная, а реакция (2.3) — тримолекулярная.

Реакция (2.3) помимо своей тримолекулярности является еще и автокаталитической. Понятие *автокатализ* — одно из важнейших в теории динамических систем. Если исходное количество молекул X увеличивается в результате реакции, то скорость реакции — $d[X]/dt$ — также должна увеличиваться, так как она пропорциональна $[X]$ по закону действующих масс. Вещество X называется в этом случае *активатором*, а сама автокаталитическая реакция — *положительной обратной связью*. Это *положительная* связь, так как скорость реакции увеличивается, а *обратная* она из-за того, что продукт реакции — X — влияет на скорость реакции, в которой он и образуется.

Согласно закону действующих масс скорости $d[X]/dt$ и $d[Y]/dt$ для системы (2.1)—(2.4) записываются так:

$$d[X]/dt = k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X]; \quad (2.5)$$

$$d[Y]/dt = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y]. \quad (2.6)$$

Систему (2.5)—(2.6) можно сделать проще, если ее привести к *безразмерному виду*. Рассмотрим эти преобразования подробнее. Вначале в самом общем виде вводятся нормировочные коэффициенты α , β и γ для переменных $[X] = \alpha x$, $[Y] = \beta y$ и $t = \gamma \tau$, что позволяет перейти к безразмерным переменным x , y и τ . Задача сводится к «правильному» отысканию нормировочных коэффициентов. Сразу отметим, что эта процедура не является однозначной и вводить нормировочные коэффициенты можно по-разному. Подставим $[X] = \alpha x$, $[Y] = \beta y$ и $t = \gamma \tau$ в (2.5), (2.6) и сделаем элементарные алгебраические преобразования:

$$dx/d\tau = \gamma k_1[A]/\alpha - \gamma k_2[B]x + \gamma \alpha \beta k_3 x^2 y - \gamma k_4 x; \quad (2.7)$$

$$dy/d\tau = \gamma k_2[B] \alpha x / \beta - \gamma \alpha^2 k_3 x^2 y. \quad (2.8)$$

Определим теперь наши нормировочные коэффициенты так:

$$\gamma k_4 = 1, \quad \alpha = \beta, \quad \gamma \alpha \beta k_3 = 1 \quad (2.9)$$

и введем две новые константы a и b :

$$\gamma k_1[A]/\alpha = a, \quad \gamma k_2[B] = b. \quad (2.10)$$

В результате мы получаем модель Брюсселятора в безразмерном виде:

$$dx/d\tau = a - bx + x^2 y - x; \quad (2.11)$$

$$dy/d\tau = bx - x^2 y. \quad (2.12)$$

Общая схема анализа нелинейных систем требует, чтобы мы нашли стационарное состояние системы (2.11)—(2.12), исходя из уравнений:

$$dx/d\tau = 0; \quad (2.13)$$

$$dy/d\tau = 0. \quad (2.14)$$

Конечно, это очень легко сделать, но здесь уместно ввести понятие изоклины. В нашем конкретном случае изоклиной дифференциального уравнения будем называть такую линию, вдоль которой $dx/d\tau$ не просто постоянная величина, но и $dx/d\tau = 0$.

Таковыми изоклинами для уравнений (2.11) и (2.12) являются соответственно уравнения

$$y_1 = [-a + (b + 1)x]/x^2; \quad (2.15)$$

$$y_2 = b/x. \quad (2.16)$$

Типичные графики этих изоклин показаны на рисунке 4.

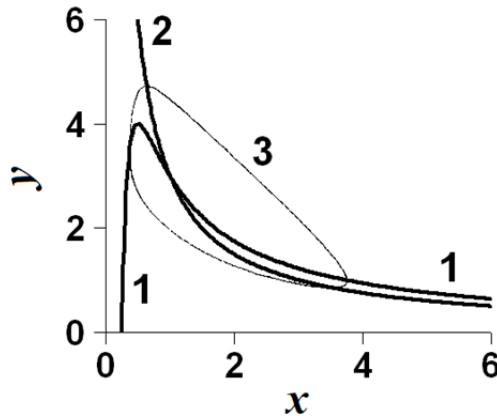


Рис. 4. Изоклины Брюсселятора:
 кривая 1 для $dx/dt = 0$, кривая 2 для $dy/dt = 0$
 и предельный цикл (кривая 3) построены для $a = 1$ и $b = 3$

Пересечением этих изоклин является единственная стационарная точка с координатами

$$x_{ss} = a, y_{ss} = b/a. \quad (2.17)$$

Используя общие соотношения (1.12)—(1.13), найдем для характеристического уравнения модели Брюсселятора значения $\text{tr}(J)$ и $\text{det}(J)$ в стационарной точке:

$$\text{tr}(J)_{ss} = b - 1 - a^2, \text{det}(J)_{ss} = a^2. \quad (2.18)$$

Из условий для бифуркации Андронова — Хопфа ($\text{tr}(J)_{ss} = 0$, $\text{det}(J) > 0$) и равенств (2.18) находим, что эта бифуркация происходит при выполнении следующего равенства:

$$b = 1 + a^2. \quad (2.19)$$

Для всех $b > 1 + a^2$ след матрицы J , $\text{tr}(J)_{ss}$ — величина положительная. Так как $\text{det}(J) = a^2$, то есть больше нуля, то стационарные значения для $b > 1 + a^2$ оказываются неустойчивыми, что приводит к появлению предельного цикла — устойчивых периодических колебаний. Кривая 3 на рисунке 4 как раз и представляет такой предельный цикл, внутри которого заключена стационарная точка (x_{ss}, y_{ss}) .

Глава 3

ОРЕГОНАТОР

Рассмотрим теперь модель всемирно известной реакции Белоусова — Жаботинского (БЖ-реакция), которая получила название Орегонатор. История Орегонатора хорошо иллюстрирует тот факт, что нахождение правильной модели для реальной системы — это сложная задача. Правильный механизм БЖ-реакции удалось понять только в 1972 г., спустя 8—10 лет после опубликования А. М. Жаботинским экспериментальных данных по колебательной реакции Белоусова. Сделали это американские физико-химики Р. Филд, Э. Кёрёш и Р. Нойес, основываясь как на своих собственных результатах, так и на результатах А. М. Жаботинского, А. Н. Заикина и В. А. Вавилина. Модель БЖ-реакции, предложенная Р. Филдом, Э. Кёрёшем и Р. Нойесом, получила название ФКН (по первым буквам фамилий создателей модели).

ФКН-модель довольно точно описывает поведение БЖ-реакции, но содержит слишком много параметров и семь переменных. Работать с такой моделью не всегда удобно. Упрощенный вариант модели ФКН получил название Орегонатор (по месту работы авторов — штат Орегон). Орегонатор неплохо описывает качественное поведение колебательной БЖ-реакции, хотя и не является ее точной моделью. Химическая структура (или модель) Орегонатора состоит из пяти реакций:



Частица X (обозначение молекулы HBrO_2) автокаталитически размножается в реакции (3.3) и потому называется активатором. Частица Y (обозначение иона Br^-) в реакции (3.2) уничтожает активатор, препятствуя тем самым автокатализу, поэтому она названа ингибитором. Третья переменная, частица Z, — это окисленная форма катализатора. Восстановленная форма катализатора в модели Орегонатора отсутствует. В качестве катализатора на ранних этапах изучения БЖ-реакции использовались ионы церия ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Однако позднее стали в основном применяться металлокомплексы $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (называется ферроин, а окисленная форма, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, — ферриин, phen = фенантролин) или $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (bpy = бипиридин), которые

дают яркую окраску, а потому легко регистрируются оптически в видимой области спектра. Удобство использования комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ заключается еще и в том, что это фоточувствительный комплекс, что позволяет управлять БЖ-реакцией при помощи света. Символ А обозначает NaBrO_3 (бромат), $\text{P} = \text{HOBr}$, $\text{B} = \text{MA} + \text{BrMA}$, где MA — это малоновая кислота, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, а BrMA — это броммалоновая кислота, $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$. Буква g — это стехиометрический фактор, определяющий количество ионов Br^- , которое выделяется в реакции (3.5). В левой части реакции (3.3) и в правой части реакции (3.5), в принципе, должна присутствовать восстановленная формы катализатора, однако Орегонатор, как мы отметили выше, игнорирует восстановленную формы катализатора.

Реакции (3.1)—(3.5) дают следующую систему дифференциальных уравнений для скоростей реакций:

$$d[\text{X}]/dt = k_1[\text{Y}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] + k_3[\text{X}] - 2k_4[\text{X}]^2; \quad (3.6)$$

$$d[\text{Y}]/dt = -k_1[\text{Y}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] + k_5g[\text{Z}]; \quad (3.7)$$

$$d[\text{Z}]/dt = 2k_3[\text{X}] - k_5[\text{Z}]. \quad (3.8)$$

В реакциях (3.2) и (3.3) частицы Y и A конкурируют за частицу X. Если скорость реакции (3.3) — $k_3[\text{A}][\text{X}]$ — выше скорости реакции (3.2), $k_2[\text{Y}][\text{X}]$, то автокатализ (реакция 3.3) доминирует. Если же $[\text{Y}] > k_3[\text{A}]/k_2$, то реакция (3.2) превалирует и автокатализ подавлен. Поэтому величина $[\text{Y}]_{\text{cr}} = k_3[\text{A}]/k_2$ называется критической концентрацией ингибитора.

Как и в случае с Брюсселятором, введем безразмерные переменные. Для $[\text{X}] = k_3x/(2k_4)$, $[\text{Y}] = k_3y/k_2$, $[\text{Z}] = k_3^2z/(k_4k_5)$, $t = \tau/k_5$ и новых параметров: $f = 2g$, $q = 2k_4k_9/(k_3k_2)$, $\varepsilon = k_5/k_3$, $\varepsilon' = 2k_4k_5/(k_3k_2)$ ($\ll 1$) уравнения (3.6)—(3.8) преобразуются к безразмерному виду

$$\varepsilon dx/d\tau = qy - yx + x - x^2; \quad (3.9)$$

$$\varepsilon' dy/d\tau = -qy - yx + fz = 0; \quad (3.10)$$

$$dz/d\tau = x - z. \quad (3.11)$$

Модель (3.9)—(3.11) называется Орегонатором. Численные оценки показывают, что выполняется неравенство $\varepsilon' \ll \varepsilon$, которое позволяет принять квазиравновесие $dy/d\tau = 0$ и выразить квазистационарную концентрацию ингибитора как

$$y = fz/(q + x). \quad (3.12)$$

Подставляя (3.12) в уравнение (3.9), получаем модель Тайсона — Файфа, которая чаще называется моделью Орегонатора с двумя переменными:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = x - x^2 - \frac{fz(x-q)}{x+q}; \quad (3.13)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z. \quad (3.14)$$

Модель (3.13)—(3.14) содержит только две переменных и три параметра, ε , f и q , что делает ее удобной для моделирования.

Две изоклины модели (3.13)—(3.14) имеют вид

$$z_1 = (x - x^2)(x + q)/[f(x - q)]; \quad (3.15)$$

$$z_2 = x. \quad (3.16)$$

и показаны на рисунке 5 для случая, когда в этой модели существует предельный цикл.

Точка пересечения изоклин может быть как устойчивой, так и неустойчивой. В последнем случае образуется предельный цикл или, другими словами, периодические колебания. На рисунке 5 предельный цикл обозначен замкнутой кривой 3.

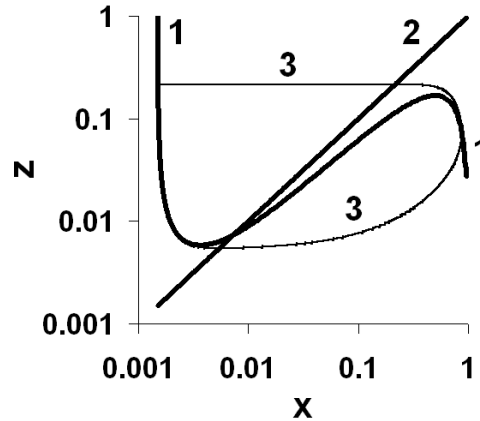


Рис. 5. Изоклины (кривая 1 для $dx/dt = 0$ и кривая 2 для $dz/dt = 0$) и предельный цикл (кривая 3) для Орегонатора при $f = 1,5$, $q = 0,0015$ и $\varepsilon = 0,02$

Понятие «предельный цикл» относится только к диссипативным системам, то есть к системам, в которых есть потери и накачка энергии / вещества. Консервативные гамильтоновы системы (например, механические системы без трения) не имеют предельных циклов, но вполне могут колебаться с амплитудой, зависящей от начальных условий. В диссипативных же системах с предельным циклом амплитуда колебаний зависит от параметров системы, но не от начальных условий.

Пересечение изоклин дает стационарную точку x_{ss} , z_{ss} :

$$x_{ss} = y_{ss} = [(1 - f - q) + [(1 - f - q)^2 + 4q(1 + f)]^{1/2}]/2. \quad (3.17)$$

Теперь мы можем исследовать устойчивость этой стационарной точки к малым возмущениям. Вычисляя для характеристического уравнения (1.13) значения $\text{tr}(J)$ и $\text{det}(J)$ применительно к модели (3.13)—(3.14), можно

найти собственные значения λ_i и их мнимую $\text{Im}(\lambda)$ и реальную $\text{Re}(\lambda)$ части. Пример зависимостей $\text{Re}(\lambda)$ и $\text{Im}(\lambda)$ от параметров q , f и ε показан на рисунке 6.

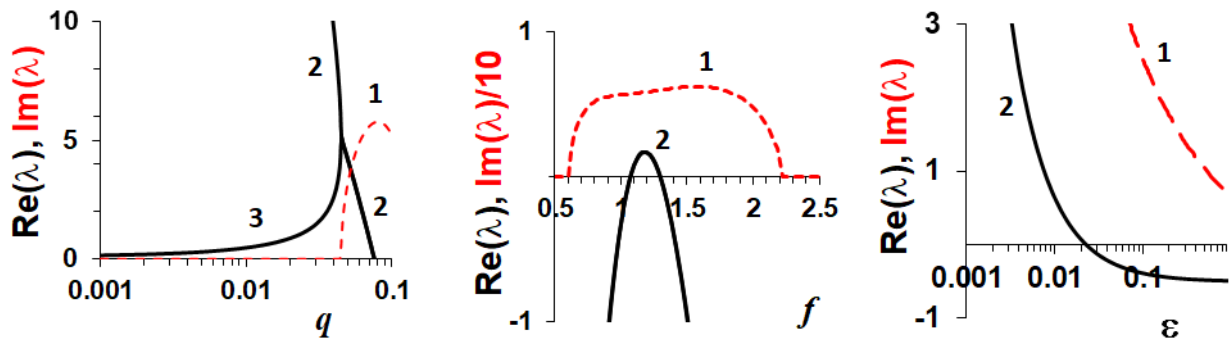


Рис. 6. Зависимости $\text{Re}(\lambda)$ (кривые 2 и 3) и $\text{Im}(\lambda)$ (пунктирная кривая 1) от параметров модели Орегонатора при $f = 1,1$ и $\varepsilon = 0,02$ (слева), $q = 0,075$ и $\varepsilon = 0,02$ (в центре) и $f = 1,1$ и $q = 0,075$ (справа)

Согласно классификации стационарных точек, данной в главе 1, бифуркация Хопфа происходит, когда меняется знак $\text{Re}(\lambda)$ и при этом $\text{Im}(\lambda) \neq 0$. На каждой из трех секций на рисунке 6 такие точки имеются. Для случая $f = 1,1$ и $\varepsilon = 0,02$ бифуркация Хопфа происходит примерно при $q = 0,075537$. При $q = 0,075$ и $\varepsilon = 0,02$ (средняя секция на рисунке 6) бифуркация Хопфа случается дважды, при $f \cong 1,07$ и $f \cong 1,29$. В интервале $1,07 < f < 1,29$ Орегонатор находится в колебательном режиме. И наконец, для случая $f = 1,1$ и $q = 0,075$ (правая секция на рисунке 6) бифуркация Хопфа происходит при $\varepsilon \cong 0,023$.

Модель Орегонатора удобна также и тем, что на ней можно продемонстрировать существование двух типов бифуркации Андронова — Хопфа, подкритической и надкритической. Линейный анализ стабильности не позволяет отличить один тип от другого. Но на кинетических кривых они четко отличаются. На рисунке 7 показаны колебания в модели Орегонатора сразу после преодоления одним из параметров модели точки бифуркации Хопфа.

Для случая на рисунке 7, а, которому соответствует зависимость $\text{Re}(\lambda)$ на правой секции рисунка 6, колебания в модели Орегонатора возникают с малой амплитудой и имеют синусоидальный вид. По мере удаления от точки бифуркации амплитуда этих колебаний растет как $[\text{Re}(\lambda)]^{1/2}$ (верно вблизи точки бифуркации). Такой случай возникновения колебаний называется *надкритической* бифуркацией Хопфа.

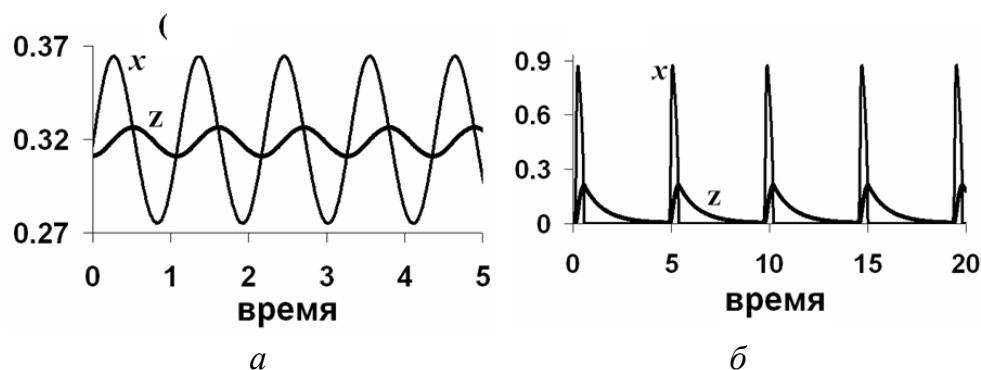


Рис. 7. Синусоидальные ($q = 0,075, f = 1,1, \varepsilon = 0,02$) (а) и релаксационные ($q = 0,0015, f = 1,5, \varepsilon = 0,02$) (б) колебания в модели Орегонатора

Для случая на рисунке 7, б форма колебаний имеет ярко выраженный релаксационный характер с резким спайком для величины x и относительно медленным (релаксационным) спадом величины z , который следует за спайком. У таких релаксационных колебаний отмечается большая амплитуда даже вблизи точки бифуркации Хопфа. Такой тип бифуркации Хопфа называется *докритическим*, или *подкритическим*.

Более сложный нелинейный анализ стабильности стационарной точки позволяет отличить надкритическую бифуркацию от подкритической, не прибегая к численному интегрированию дифференциальных уравнений модели системы. Однако этот анализ выходит за рамки данного вводного курса.

Глава 4

МОДЕЛЬ ФИТЦХЬЮ — НАГУМО

Третьей знаменитой моделью является модель ФитцХью — Нагумо — для нервного импульса в аксоне. Используя ее, удобно рассмотреть понятие возбудимости. Модель, предложенная Р. ФитцХью и Дж. Нагумо, — значительно более простая, чем исходная модель Ходжкина — Хаксли для нервного импульса. Модель ФитцХью — Нагумо содержит всего две переменные u и v :

$$du/dt = f(u) - kv; \quad (4.1)$$

$$dv/dt = (u - cv)/\tau, \quad (4.2)$$

где $f(u)$ — это некая кубическая функция типа $f(u) = u(a - u)(u - 1)$, $0 < a < 1$. Величины k в (4.1) и c в (4.2) положительны, а τ много больше единицы, что делает переменную v медленной. Быстрая переменная u аналогична потенциалу мембраны и является активатором, а медленная переменная, v , — ингибитором.

Изоклины системы (4.1)—(4.2), v_1 и v_2 , показаны на рисунке 8.

$$v_1 = u(a - u)(u - 1)/k; \quad (4.3)$$

$$v_2 = u/c. \quad (4.4)$$

Сравнивая изоклины на рисунках 8 и 5, можно заметить, что они похожи. Отличие заключается в том, что изоклина v_2 пересекает изоклину v_1 слева от локального минимума, где $dv/du < 0$, а изоклины модели Орегонатора, представленные на рисунке 5, пересекаются справа от локального минимума кривой 1, где $dz/dx > 0$. В последнем случае в модели Орегонатора возникают колебания, а в модели ФитцХью — Нагумо есть *возбудимость*. Важным является также и тот факт, что изоклины на рисунке 8 имеют только одну точку пересечения. Если бы мы уменьшили наклон прямой 2 на рисунке 8 путем увеличения параметра c , например, с 6 до 6,5, то получили бы пару других стационарных состояний вблизи локального максимума кривой 1, а вместо возбудимости у нас появилась бы бистабильность.

Если стационарное состояние системы (точка пересечения изоклин) возбуждено, то оно устойчиво по отношению к малым возмущениям. Но если приложить надпороговое возбуждение, то система вначале удаляется от стационарного состояния, а затем, достигнув некоторой поворотной точки, поворачивает назад и начинает приближаться к состоянию равновесия. На

рисунке 8 кривая 3 — это траектория системы в ответ на слабое возбуждение, а длинная траектория 4 — это отклик на возбуждение переменной u выше порога, которое близко по своей величине к параметру a .

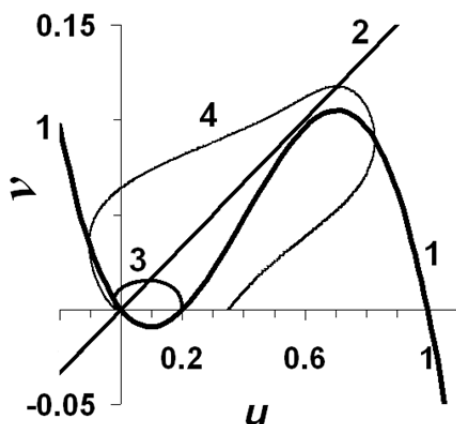


Рис. 8. Изоклины модели (4.1)—(4.2) при $a = 0,2$, $k = 1$ и $c = 6$: кривая 1 — изоклина (4.3) для $du/dt = 0$; кривая 2 — изоклина (4.4) для $dv/dt = 0$ в модели ФитцХью — Нагумо. Траектории отклика системы на подпороговое и надпороговое начальное возмущение стационарного состояния ($u_{ss} = v_{ss} = 0$) при $\tau = 50$ представлены кривыми 3 и 4 соответственно

На рисунке 9 показаны изменения переменной u во времени в ответ на различные начальные возмущения стационарного состояния системы $u_{ss} = v_{ss} = 0$. Кривые 1 и 2 соответствуют случаю, когда начальное возмущение ниже порога, а кривые 3 и 4 — выше порога.

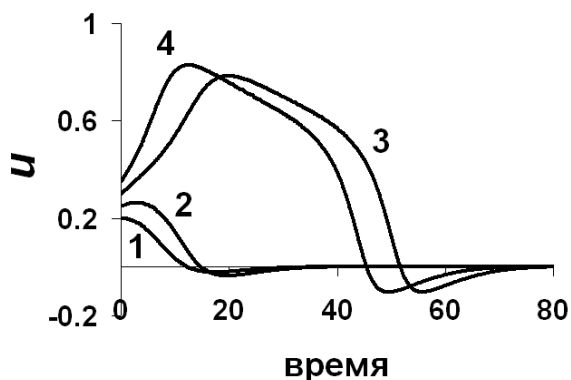


Рис. 9. Кинетические кривые, демонстрирующие понятие возбудимости в модели ФитцХью — Нагумо (4.1)—(4.2) при $a = 0,2$, $k = 1$, $c = 6$ и $\tau = 50$. Начальные значения u_0 : $u_0 = 0,2$ (кривая 1), $0,25$ (кривая 2), $0,3$ (кривая 3), $0,35$ (кривая 4) при $v_0 = 0$

Если разложить функцию $f(u)$ на слагаемые по степеням u в (4.1):

$$du/dt = (a + 1)u^2 - u^3 - au - kv, \quad (4.5)$$

то становится хорошо видно, что автокаталитическим членом, имеющим положительный знак, является член $(a + 1)u^2$.

Аналогичный член содержится в модели Брюсселятора в уравнении (2.11): $dx/d\tau \propto x^2u$. Несмотря на то что показатель степени у активатора равен двум, такой тип автокатализа называется *кубическим*, так как в соответствующей химической реакции (как, например, 2.3) необходимо иметь три частицы, чтобы получился такой тип зависимости.

В модели же Орегонатора автокатализ является квадратичным, так как в нем участвуют две частицы в реакции (3.3). Реакция типа (3.3) дает линейный вклад по x в скорость реакции, $dx/dt \propto ax$ с показателем степени активатора равным единице. Тип автокатализа, квадратичный или кубический, имеет значение при распространении волн в возбудимых средах.

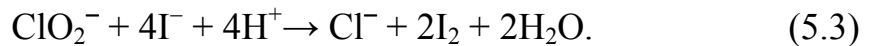
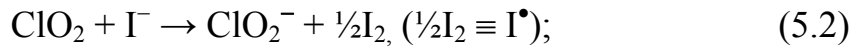
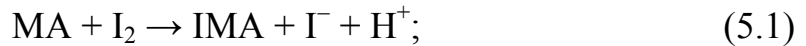
Функция $f(u)$ в (4.1), оставаясь кубической, может иметь и квадратичный автокатализ, например $f(u) = \lambda u - u^3 + k_1$, при этом название модели — ФитцХью — Нагумо — не изменяется.

Глава 5

МОДЕЛЬ ЛЕНДЬЯЛА — ЭПСТИНА

Модель Лендьяла — Эпстина для реакции «хлорит-йодид-малоновая кислота» (ХИМ) занимает особое место в науке о диссипативных структурах, так как именно в этой реакции в 1990 г. впервые были обнаружены структуры Тьюринга.

Схема сложной реакции ХИМ может быть представлена тремя более простыми реакциями:



Скорости этих реакций даются следующими выражениями:

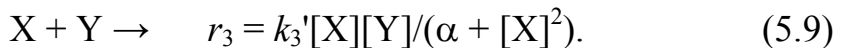
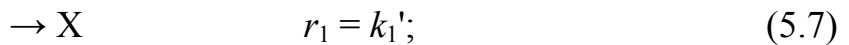
$$r_1 = k_{1a}[\text{MA}][\text{I}_2]/(k_{1b} + [\text{I}_2]); \quad (5.4)$$

$$r_2 = k_2[\text{ClO}_2][\Gamma]; \quad (5.5)$$

$$r_3 = k_{3a}[\text{ClO}_2^-][\Gamma][\text{H}^+] + k_{3b}[\text{ClO}_2^-][\Gamma][\text{I}_2]/(\alpha + [\Gamma]^2), \quad (5.6)$$

где MA и IMA — это малоновая и иодмалоновая кислоты, α — эмпирический параметр, скорость r_1 соответствует реакции (5.1), скорость r_2 — реакции (5.2), а скорость r_3 — реакции (5.3).

Вводя обозначения $X = \Gamma$, $Y = \text{ClO}_2^-$ и оставляя только значимые переменные X и Y, схему (5.1) — (5.6) можно переписать в упрощенном виде:



Вводя безразмерные переменные $x = [X]/\alpha^{1/2}$, $y = k_3'[Y]/(k_2'\alpha)$ и $\tau = k_2't$, получаем для схемы (5.7)—(5.9) следующую математическую модель:

$$dx/d\tau = a - x - 4xy/(1 + x^2); \quad (5.10)$$

$$dy/d\tau = b[x - xy/(1 + x^2)], \quad (5.11)$$

где $a = k_1'/(k_3'\alpha^{1/2})$ и $b = k_2'/(k_3'\alpha^{1/2})$. Модель (5.10)—(5.11) получила название модели Лендьяла — Эпстина.

По изоклинам модели (5.10)—(5.11)

$$y_1 = (a - x)(1 + x^2)/(4x); \quad (5.12)$$

$$y_2 = 1 + x^2 \quad (5.13)$$

представленным на рисунке 10 для разных величин параметра a , находим стационарное состояние системы:

$$x_{SS} = a/5, y_{SS} = (1 + x_{SS}^2). \quad (5.14)$$

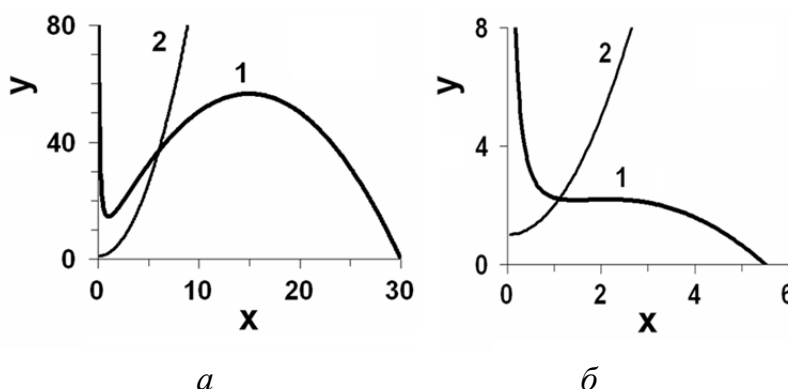


Рис. 10. Изоклины модели Лендьяла — Эпстина при (а) $a = 30$ и (б) $a = 5,5$. Кривая 1 соответствует изоклине y_1 — (5.12), а кривая 2 — изоклине y_2 — (5.13)

В отличие от Орегонатора и от модели ФитцХью — Нагумо модель Лендьяла — Эпстина не имеет режима возбудимости. Объясняется это тем, что практически при всех величинах параметра a изоклины пересекаются правее локального минимума изоклины y_1 , где производная dy_1/dx положительна, как это показано на рисунке 10, а. При таком пересечении изоклин возбудимость невозможна. Лишь в узком диапазоне величин a , при $5,2 < a < 6,5$, пересечение изоклин происходит левее локального минимума изоклины y_1 , как это показано на рисунке 10, б. Но при этих величинах параметра a локальный минимум мало отличается от локального максимума, и возбуждаться системе просто некуда.

Другая особенность модели Лендьяла — Эпстина — особый тип автокатализа. В уравнениях (5.10), (5.11) мы не видим ни квадратичного, ни кубического автокатализа. Чтобы определить, какая из двух переменных представляет собой активатор, нужно посмотреть на знак частных производных $\partial f(x,y)/\partial x$ и $\partial g(x,y)/\partial y$, где $f(x,y)$ и $g(x,y)$ — это правые части уравнений (5.10) и (5.11) соответственно. Если производные $\partial f(x,y)/\partial x$ или $\partial g(x,y)/\partial y$ положительны (при каких-либо параметрах), то это означает, что скорость производства x или y увеличивается с ростом x или y соответ-

ственно, что и является более общим определением автокатализа. Из (5.11) видно, что $g(x,y)$ уменьшается с ростом переменной y , то есть y не может быть активатором, а вот из (5.10) можно заметить, что с ростом x член $4xy/(1+x^2)$ уменьшается (если $x > 1$), а так как он отрицательный, то $f(x,y)$ может увеличиваться. Вычисления показывают, что при больших a ($6,5 < a$) производная $\partial f(x,y)/\partial x$ действительно положительна. Следовательно x — это активатор. Роль ингибитора вынуждена играть оставшаяся переменная y .

Линейный анализ стабильности стационарного состояния (x_{ss}, y_{ss}) позволяет определить точку бифуркации Хопфа и область существования колебаний в параметрическом пространстве. На рисунке 11 представлена зависимость реальной и мнимой частей собственных значений матрицы Якобиана системы (5.10)—(5.11) от параметра a при постоянной величине параметра b .

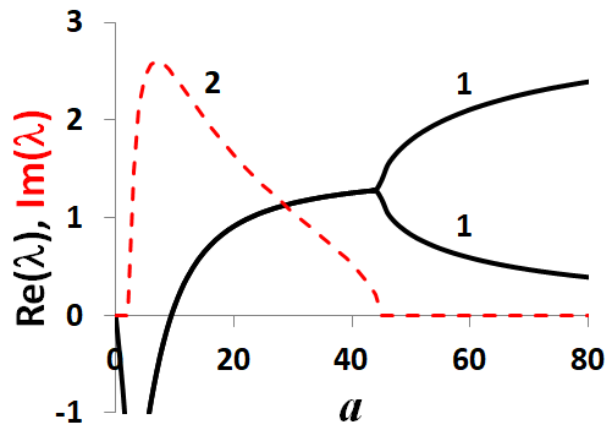


Рис. 11. Зависимость реальной, $\text{Re}(\lambda)$, и мнимой, $\text{Im}(\lambda)$, частей собственных значений λ матрицы Якобиана системы (5.10)—(5.11) от параметра a при $b = 3$

Как видно из рисунка 11, бифуркация Андронова — Хопфа происходит при $a = a_H \cong 9,5$, когда $\text{Re}(\lambda)$ меняет знак, а мнимая часть $\text{Im}(\lambda)$ не равна нулю. При выбранном параметре $b = 3$ в системе (5.10)—(5.11) существует колебательной режим для всех $a > a_H$.

Для других значений b можно построить аналогичные зависимости $\text{Re}(\lambda)$ и $\text{Im}(\lambda)$ от a , как на рисунке 11. Они имеют почти такой же вид, но точки бифуркации Хопфа другие. Зная значения a_H при разных b , можно очертить область существования колебаний на параметрической плоскости (a, b) .

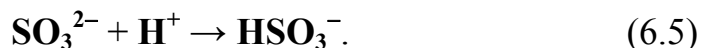
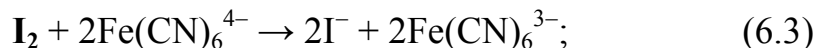
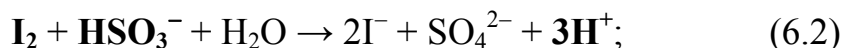
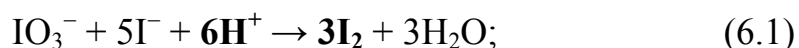
Глава 6

МОДЕЛЬ pH-ОСЦИЛЛЯТОРОВ

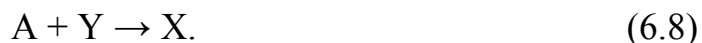
В настоящее время обнаружено уже более двух десятков реакций, принадлежащих классу pH-осцилляторов ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$). Основным признаком, относящим ту или иную реакцию к классу pH-осцилляторов, является автокатализ по ионам водорода, H^+ , то есть активатором должен быть ион H^+ .

Рассмотрим один из известнейших pH-осцилляторов — систему «ферроцианид — иодат — сульфит» (ФИС), которую иногда называют ЭОЭ (ЕОЕ)-системой по первым буквам фамилий авторов, обнаруживших в ней pH-колебания (Edblom, Orbán, Epstein). Реакция ФИС часто используется при изучении диссипативных структур в системах «реакция — диффузия».

Запишем пять основных процессов, составляющих механизм реакции ФИС:

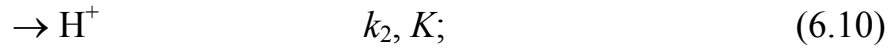


В реакциях (6.1)—(6.5) жирным шрифтом выделены те реагенты, которые важны для результирующего механизма. Введем обозначения: $\text{A} = \text{SO}_3^{2-}$, $\text{X} = \text{HSO}_3^-$, $\text{Y} = \text{H}^+$ и $\text{Z} = \text{I}_2$, объединим реакции (6.1) и (6.2) в одну реакцию, выбросив «промежуточную» частицу I_2 , и перепишем реакции ФИС в более компактном виде:



Реакция (6.6) является автокаталитической по Y ($= \text{H}^+$), и, следовательно, вся система ФИС относится к pH-осцилляторам. Молекулы X , как правило, полностью поглощаются в ходе автокатализа в одном цикле колебаний. Поэтому для следующего цикла колебаний система должна пополнить запас X через приток извне. Поскольку молекулы X не ингибируют никакую реакцию, то их называют не ингибитором, а субстратом.

В обобщенной форме любой рН-осциллятор в проточном реакторе можно представить как комбинацию автокаталитической по протонам реакции (положительная обратная связь) и реакции, поглощающей протоны (отрицательная обратная связь), причем для описания всего процесса достаточно иметь две переменные: H^+ и S . В наипростейшем виде такую схему можно записать так:



Реакция (6.9) — автокаталитическая. Скорость поглощения протонов [реакция (6.11)] будет в нашем случае определяться скоростью ввода в систему (в реактор) гидроксил-ионов, OH^- из некоторого источника с постоянной концентрацией $[OH^-]_0$, так как ионы OH^- и H^+ аннигилируют практически мгновенно. Скорость поступления H^+ в систему [реакция (6.10)] должна зависеть от рН так, чтобы с ростом $[H^+]$ эта скорость падала. Естественной зависимостью такого типа является $k_2/(K + [H^+])$. Константа k_0 определяется как отношение v_0/V_0 , где v_0 — это скорость подачи в реактор свежих реагентов, измеряемая в единицах мл/с, а V_0 — это объем реактора.

Для схемы (6.9)—(6.12) уравнения для скоростей реакций имеют следующий вид:

$$d[H^+]/dt = k_1[H^+][S] + k_2/(K + [H^+]) - k_0([OH^-]_0 + [H^+]); \quad (6.13)$$

$$d[S]/dt = -k_1[H^+][S] + k_0([S]_0 - [S]). \quad (6.14)$$

В выражении (6.13) используется упрощенная запись скорости реакции $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (часть реакции 6.11), которая предполагает, что рН системы всегда меньше 6. В противном случае в уравнении (6.13) член $-k_0[OH^-]_0$ надо усложнить и включить дополнительный член с константой диссоциации воды K_w : $k_0K_w/[H^+]$. Но мы этого делать не будем, так как чрезмерные усложнения затеяют суть описания рН-осцилляторов. Вводя безразмерные переменные τ , s и h : $t = \tau/k_1[S]_0$, $[S] = s[S]_0$, $[H^+] = h[S]_0$ и параметры $\alpha = k_0/k_1[S]_0$, $E = [OH^-]_0/[S]_0$, $\gamma = K/[S]_0$ и $\beta = k_2/(k_1[S]_0)$, система (6.13)—(6.14) преобразуется к виду:

$$dh/d\tau = sh + \beta/(\gamma + h) - \alpha E - \alpha h; \quad (6.15)$$

$$ds/d\tau = -sh + \alpha(1 - s). \quad (6.16)$$

Комбинация членов $\beta/(\gamma + h) - \alpha E = F(h)$ служит отрицательной обратной связью. Функция $F(h)$ имеет сигмоидный вид с наибольшей скоростью

изменения при $h \sim \gamma$; $F(h) = C_1 \cong -\alpha E < 0$ при $h \gg \gamma$ и $F(h) = C_2 \cong \beta/\gamma - \alpha E > 0$ при $h \ll \gamma$. Член sh — это положительная обратная связь. Для системы (6.15)—(6.16) необходимо следить за тем, чтобы выполнялось неравенство $\beta/\gamma > \alpha E$, которое обеспечивает положительный знак переменной h . Это неравенство аналогично обозначенному выше условию $[H^+] \gg 10^{-7}$ М.

Из уравнений (6.15) и (6.16) находим изоклины:

$$s_1 = \alpha E/h + \alpha - \beta/(\gamma h + h^2); \quad (6.17)$$

$$s_2 = \alpha/(h + \alpha). \quad (6.18)$$

Графики этих изоклин показаны на рисунке 12. Изоклины могут пересекаться только в одной точке (как в случае кривых 1 и 2) или в трех точках (как в случае кривых 1m и 2). В последнем случае мы имеем бистабильность.

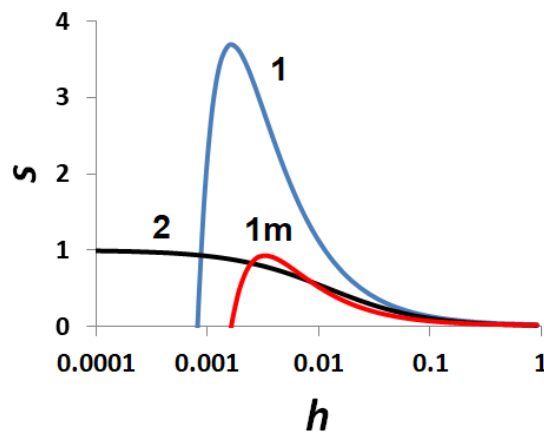


Рис. 12. Графики изоклин модели (6.15)—(6.16): кривые 1 и 1m — изоклины (6.17) для двух значений параметра E : $E = 1$ для кривой 1 и $E = 0,5$ для кривой 1m; кривая 2 — изоклина (6.18).

Параметры: $\alpha = 0,0121$, $\beta = \gamma = 10^{-5}$

Чтобы обнаружить область колебаний на параметрической плоскости, можно найти аналитическое выражение для стационарной точки (три корня кубического уравнения) и выполнить для этих корней линейный анализ стабильности или избрать другой полуэмпирический путь. Для динамических систем области колебаний и бистабильности в определенной параметрической плоскости (в рассматриваемом случае E - α) лежат друг против друга и ограничиваются линиями, пересекающимися крест-накрест. Отсюда родился термин «крестообразная диаграмма». Эта особенность нелинейных динамических систем часто помогает найти колебательный режим, если уже найдена бистабильность. Для модели (6.15)—(6.16) крестообразная диаграмма представлена на рисунке 13.

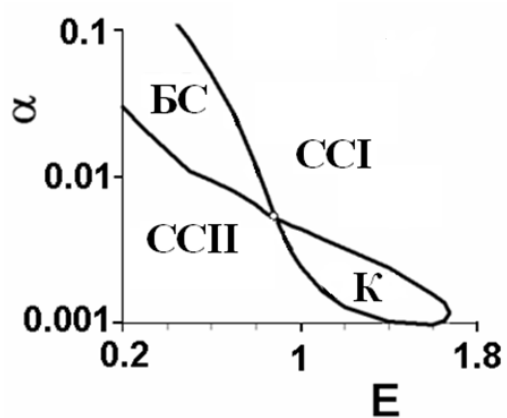


Рис. 13. Крестообразная параметрическая диаграмма для модели (6.15)—(6.16) при $\gamma = \beta = 1,0 \cdot 10^{-5}$:
 BC — бистабильное состояние, CCI и CCI — два различных моностабильных стационарных состояния с высоким и низким значениями рН соответственно,
 К — область, в которой система находится в колебательном режиме

Глава 7

МОДЕЛИ С ЧИСЛОМ ПЕРЕМЕННЫХ 3 И БОЛЬШЕ

В вышерассмотренных примерах мы старались упростить модель исходной химической системы и привести ее к наипростейшему виду, в котором остаются только две переменные. Однако такое упрощение может способствовать потере интересных и важных динамических режимов. Так, например, хаотическая динамика проявляется только в моделях с тремя и более переменными, а в моделях с двумя переменными ее не может быть.

Классификация всех возможных динамических режимов для моделей с n переменными, где $n \geq 3$, затруднительна. Поэтому в данной главе мы приведем лишь отдельные примеры химических или модельных систем, в которых наблюдается принципиально новая динамика, не проявляющаяся в классических случаях с двумя переменными.

В качестве первого примера сложных динамических режимов рассмотрим динамический хаос. Этой теме посвящены тысячи статей и десятки книг. Поэтому мы будем здесь предельно лаконичны в надежде, что заинтересованный читатель сам посмотрит литературу, например [1; 4].

Хаотическая динамика была случайно обнаружена метеорологом Е. Лоренцом в 1963 г. в уравнениях, написанных им же для моделирования конвекции в атмосфере:

$$dx/dt = \sigma(y - x); \quad (7.1)$$

$$dy/dt = rx - y - xz; \quad (7.2)$$

$$dz/dt = xz - bz. \quad (7.3)$$

Параметры σ , r , и b положительны. Параметр σ — это число Прандтля, r — это число Релея. Динамика этой просто выглядящей системы крайне удивительна.

Последуем традиционным путем: найдем стационарные состояния и проведем для них линейный анализ стабильности. Система (7.1)—(7.3) может иметь два стационарных состояния: это тривиальное решение, существующее для любых параметров системы: $y_{ss} = x_{ss} = z_{ss} = 0$, назовем его SS1, и другое стационарное решение: $y_{ss} = x_{ss} = \pm [b(r-1)]^{1/2}$, $z_{ss} = r-1$ при $r > 1$, назовем его SS2. Состояние SS1 — седловая точка, то есть одни фазовые траектории входят в эту точку, а другие выходят из нее. При $r < 1$ все траектории являются входящими в SS1. Показано, что при $r < 1$ система (7.1)—(7.3) глобально устойчива.

При $r > 1$ появляется новое стационарное состояние SS2, которое также линейно стабильное, если только $1 < r < r_H$, где

$$r_H = [\sigma(\sigma + b + 3)]/(\sigma - b - 1) \quad (7.4)$$

и

$$\sigma - b - 1 > 0.$$

При значении $r = r_H$ происходит бифуркация Хопфа и стационарные состояния теряют устойчивость. Но оказалось, что эта бифуркация подкритическая, а рождающийся предельный цикл неустойчив и, следовательно, нет аттрактора, к которому стремятся фазовые траектории. С другой стороны, фазовые траектории не уходят в бесконечность, а помещаются в некотором ограниченном эллипсоиде. Никакого другого устойчивого предельного цикла также нет. Поэтому фазовые траектории должны иметь непредсказуемую форму, которая показана на рисунке 14 для случая $\sigma = 10$, $b = 8/3$ и $r = 28$. Заметим, что по формуле (7.4) $r_H = 27,74$ для данных σ и b , то есть $r > r_H$. Фазовые траектории, подобные той, что показана на рисунке 14, называются странными аттракторами.

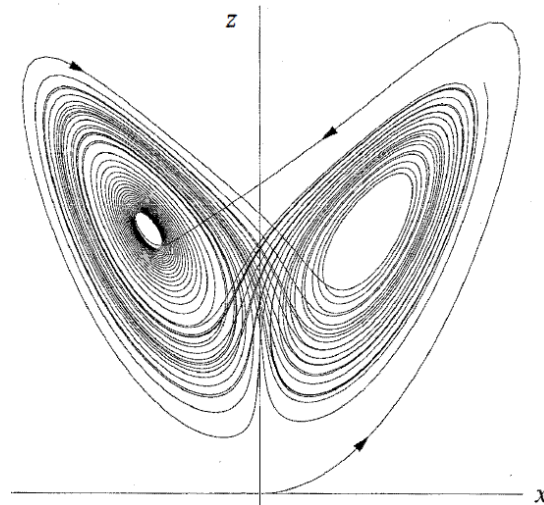


Рис. 14. Странный аттрактор в модели Лоренца

Дальнейшие исследования показали, что любые соседние траектории в странном аттракторе экспоненциально расходятся. Из этого следует, что поведение системы очень чувствительно к начальным условиям, то есть будущее сильно зависит от малейшего изменения в прошлом (от начальных условий). Скорость расхождения соседних траекторий определяется показателями Ляпунова, которых может быть несколько, но важен лишь наибольший положительный показатель.

Четкого математического определения хаоса нет. Но можно обозначить важнейшие свойства динамического хаоса. Хаос — это аperiodическая динамика детерминистической системы, которая чувствительна к начальным условиям. Хаотическая динамика приводит к появлению странных аттракторов, которые имеют фрактальную размерность. Дальнейшее углубление в определение фрактальной размерности влечет за собой почти неограниченное расширение данного небольшого пособия.

Хаотические колебания были найдены и в БЖ-реакции в проточном реакторе. На рисунке 15 показано, как тип и форма БЖ-колебаний меняются по мере увеличения скорости подачи реагентов в реактор. При достаточно большой скорости в системе возникают хаотические колебания (рис. 15, *г*).

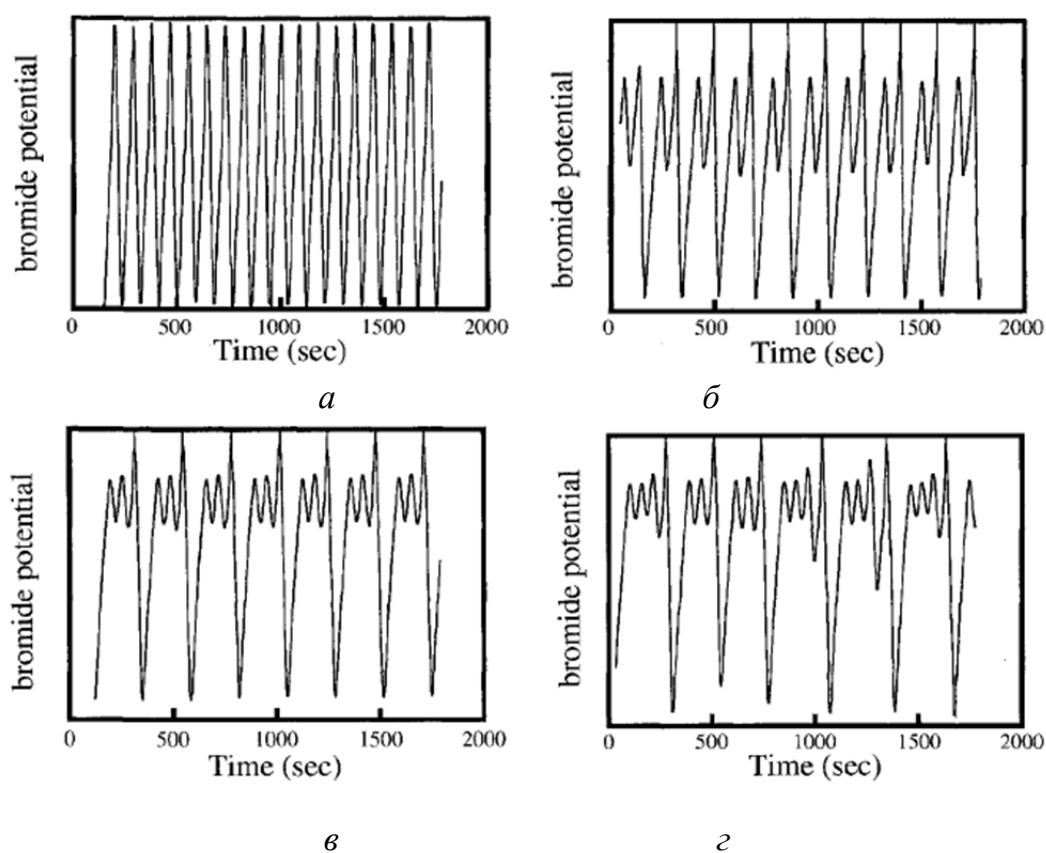


Рис. 15. Путь к хаосу по сценарию удвоения периода в реакции Белоусова — Жаботинского:

- a* — простой колебательный режим; *б* — периодический режим «смешанная мода», в котором чередуются одно высокоамплитудное и одно низкоамплитудное колебания;
- в* — периодический режим «смешанная мода», в котором чередуются два низкоамплитудных колебания и одно высокоамплитудное колебание;
- г* — хаотические колебания, в которых нет четкого периода колебаний¹

¹ Swinney H. L. Observations of Order and Chaos in Non-Linear Systems // Physica D. 1983. Vol. 7, № 1—3. P. 3—15.

Химическая схема для рассматриваемого механизма БЖ-реакции с хаотической динамикой родственна ФКН-механизму и содержит 7 реакций и 11 различных частиц, из которых только четыре, X, Y, V и Z, являются переменными модели²:



где $Y \equiv Br^-$, $X \equiv HBrO_2$, $Z \equiv Ce(IV)$, $V \equiv BrCH(COOH)_2$, $A \equiv BrO_3^-$, $H \equiv H^+$, $M \equiv CH_2(COOH)_2$.

Введение броммалоновой кислоты V в качестве переменной — важная причина появления хаотического режима. Схема (7.5)—(7.11) довольно хорошо воспроизводит эксперимент, в частности показанный на рисунке 15.

Упомянем также, что помимо каскада удвоения периода есть и другие сценарии, ведущие от простых колебаний с предельным циклом к хаотической динамике, например сценарий, названный перемежаемостью (intermittency).

Среди относительно простых модельных систем, имеющих химическую структуру (а не физическую, как в модели Лоренца) и обладающих хаотическим режимом, следует отметить модель «Autocatalator» с тремя переменными³:



² Györgyi L., Field R. J. A 3-Variable Model of Deterministic Chaos in the Belousov — Zhabotinsky Reaction // Nature. 1992. Vol. 355, № 6363. P. 808—810.

³ Peng B., Scott S. K., Showalter K. Period Doubling and Chaos in a 3-Variable Autocatalator // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94, № 13. P. 5243—5246.

В модели (7.12)—(7.17) переменными являются [A], [B] и [C]. Концентрация исходного вещества P считается постоянной. Конечный продукт D в реакциях не участвует. Система (7.12)—(7.17) содержит реакцию (7.15) с кубическим автокатализом. В модели «Autocatalator» с тремя переменными каскад удвоения периода, начинающийся с простых колебаний (предельный цикл), ведет к хаотическому режиму.

Изучение колебательных систем и динамического хаоса было весьма активным в конце XX — начале XXI в. В конце 70-х — начале 80-х гг. XX в. была открыта мультиритмичность — сосуществование двух (или более) разных предельных циклов. Бистабильность, сосуществование двух устойчивых стационарных состояний, была уже давно известна и понятна, а вот обнаружение двух разных предельных циклов в одной и той же модели и при одних и тех же параметрах — это казалось тогда экзотичным.

О. Декроли и А. Голдбетер продемонстрировали биритмичность на примере модели с двумя последовательными ферментативными реакциями, каждая из которых обладает положительной обратной связью⁴. Их модель схематично показана на рисунке 16. В этой же модели был обнаружен и хаос.

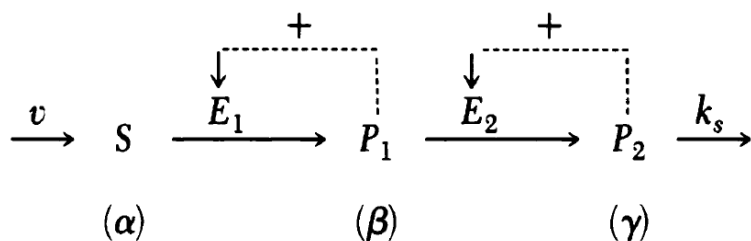


Рис. 16. Фермент E_1 активируется своим продуктом P_1 , а фермент E_2 — своим продуктом P_2 .
Переменными модели являются [S], [P₁] и [P₂]

В другом примере, где мы демонстрируем сосуществование двух предельных циклов, опять используется реакция Белоусова — Жаботинского, но диспергированная в обращенную микроэмульсию аэрозоля ОТ (АОТ, ОТ — это торговая марка).

Обращенную микроэмульсию АОТ можно рассматривать в первом приближении как непрерывную органическую гидрофобную фазу (масло, в качестве которого может выступать любой предельный углеводород, например октан), в которой диффундируют, сталкиваются, сливаются и

⁴ Decroly O., Goldbeter A. Birhythmicity, Chaos, and Other Patterns of Temporal Self-Organization in a Multiply Regulated Biochemical System // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1982. Vol. 79, № 22. P. 6917—6921.

разделяются капельки воды нанометрового размера, окруженные монослоем поверхностно активных молекул АОТ. В этих водных нанокапельках и протекает БЖ-реакция. Но некоторые гидрофобные интермедиаты реакции, например молекулярный бром, Br_2 , или радикал BrO_2^\bullet , могут выходить в органическую фазу. Реакция БЖ — АОТ демонстрирует богатейшую галерею неравновесных структур, включая структуры Тьюринга, антиволны, сегментные волны и осциллоны. Именно богатство диссипативных структур выводит систему БЖ — АОТ на первый план в науке о диссипативных структурах.

Опуская вывод промежуточной модели системы БЖ — АОТ, приведем здесь лишь безразмерные уравнения для четырех переменных этой системы:

$$dx/d\tau = [fz(q-x)/(q+x) + x - x^2 - \beta x + s]/\varepsilon; \quad (7.18)$$

$$dz/d\tau = x - z - \alpha z + \gamma u; \quad (7.19)$$

$$ds/d\tau = (\beta x - s)/\varepsilon_2; \quad (7.20)$$

$$du/d\tau = (\alpha z - \gamma u)/\varepsilon_3. \quad (7.21)$$

В модели (7.18)—(7.21) переменная s соответствует концентрации радикала BrO_2^\bullet , переменная u — концентрации молекулярного брома Br_2 , а переменные x и z , как и в модели Орегонатора, — активатору HBrO_2 и окисленной форме катализатора соответственно. Все параметры модели $\alpha, \beta, \gamma, f, q, \varepsilon, \varepsilon_2$ и ε_3 — положительные числа.

Как и модель Орегонатора, модель (7.18)—(7.21) обладает тем недостатком, что концентрация катализатора z никак не связана с реальной концентрацией катализатора в растворе и может оказаться неправдоподобно большой при моделировании. Этот недостаток серьезно сказывается в тех случаях, когда нужно промоделировать поведение системы, находящейся вблизи полностью окисленной формы катализатора. Второй недостаток модели (7.18)—(7.21) связан с тем фактом, что в реакциях БЖ и БЖ — АОТ довольно часто применяется фоточувствительный катализатор $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, использование которого позволяет контролировать поведение системы при помощи света, а модель (7.18)—(7.21) не учитывает действие света на катализатор. Два этих недостатка устраняются в более сложной модели БЖ — АОТ:

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = \frac{q-x}{q+x} \left(fz + I_0 \left(1 - \frac{z}{z_0} \right) + \mu u \right) + x \frac{1-z/z_0}{\varepsilon_1 + 1 - z/z_0} - x^2 - \beta x + s \quad (7.22)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x \frac{1-z/z_0}{\varepsilon_1 + 1 - z/z_0} - z - \alpha z + \gamma u \quad (7.23)$$

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{\beta x - s}{\varepsilon_2} \quad (7.24)$$

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{\alpha z - \gamma u}{\varepsilon_3} \quad (7.25)$$

В модели (7.22)—(7.25) параметр z_0 — это общая концентрация окисленной и восстановленной форм катализатора. Поэтому z не может быть больше z_0 . Как только z приближается к z_0 , член $(1 - z/z_0)/(\varepsilon_1 + 1 - z/z_0)$, в котором ε_1 — это малый параметр, стремится к нулю, и автокаталитический рост активатора x и рост z , описываемый членом $x(1 - z/z_0)/(\varepsilon_1 + 1 - z/z_0)$, прекращаются. Действие света, сводящееся к дополнительному производству ингибитора, Br^- , учитывается введением в (7.22) нового члена $I_0(1 - z/z_0)$, где величина I_0 пропорциональна интенсивности света, а множитель $(1 - z/z_0)$ — восстановленной форме $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, которая и взаимодействует со светом. Происхождение нового члена μi в (7.22) обязано цепочке превращений Br_2 в Br^- .

Модель (7.22)—(7.25) уже достаточно полна, чтобы демонстрировать сложное поведение. Один из таких сложных режимов, в котором система имеет два устойчивых предельных цикла, показан на рисунке 17.

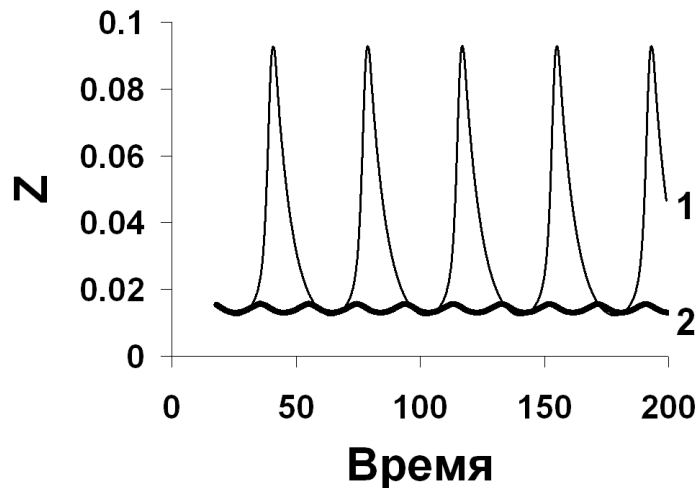
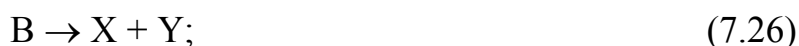


Рис. 17. Сосуществование двух предельных циклов в модели (7.22)—(7.25) с одним неустойчивым стационарным состоянием: высокоамплитудные колебания представлены кривой 1, а низкоамплитудные колебания — кривой 2.

Параметры модели: $f = 0,9$, $q = 0,005$, $z_0 = 0,1$, $I_0 = 0,0065$, $\varepsilon = 0,49$, $\alpha = 50$, $\beta = 0,165$, $\gamma = 1$, $\mu = 0,014$, $\varepsilon_1 = 0,05$, $\varepsilon_2 = 3$, $\varepsilon_3 = 0,12$

Появление высокоамплитудных или низкоамплитудных колебаний зависит только от начальных условий. Период высокоамплитудных колебаний ровно в два раза больше периода низкоамплитудных колебаний, что может приводить к резонансным эффектам при взаимодействии двух таких осцилляторов.

Относительно недавно были открыты новые моды, связанные с сосуществованием хаотических и регулярных режимов. Казалось бы, если в системе существует хаотический режим, то никаких других мод быть не должно, так как фазовые траектории покрывают или могут покрывать почти всю фазовую область. Но это оказалось не так. В модифицированной модели «Autocalator»⁵:



в которой стадия (7.16) заменена на две новые реакции (7.26) и (7.27), было обнаружено сосуществование стационарных состояний, периодических режимов и хаоса. Переменными этой модели являются [A], [B], [C], [X] и [Y] — всего пять, хотя независимые только четыре (переменные [X] и [Y] связаны). При одних и тех же параметрах модели, но при разных начальных значениях [X] и [Y] были обнаружены два сложных предельных цикла и хаотический режим.

Далее оказалось, что две связанные модели «Autocalator» имеют не просто много разных аттракторов, а бесконечно много⁶. Авторы назвали этот феномен *extreme multistability*. Чем-то это напоминает существование бесконечно большого количества колебательных режимов для гамильтоновых систем, но в случае модели «Autocalator» речь идет об аттракторах, которых нет в гамильтоновых системах.

Коль скоро мы говорим об аттракторах, то в фазовом пространстве должны существовать бассейны притяжения для этих аттракторов, то есть такие области точек, из которых фазовые траектории стремятся к этим аттракторам в пределе бесконечного времени. И соответственно, должны быть границы между этими бассейнами притяжения. Иногда бывает трудно найти такую границу даже для сосуществования всего лишь двух аттракторов —

⁵ Wang J. C., Sun H. Y., Scott S. K., Showalter K. Uncertain dynamics in nonlinear chemical reactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. Vol. 5, № 24. P. 5444—5447.

⁶ Ngonghala C. N., Feudel U., Showalter K. Extreme multistability in a chemical model system // *Phys. Rev. E.* 2011. Vol. 83, № 5. 056206.

предельного цикла и хаоса, граница между которыми может иметь фрактальную структуру и не быть непрерывной поверхностью. Для случая же бесконечно большого числа аттракторов говорить о нахождении границ между бассейнами разных аттракторов не приходится.

В электрохимических экспериментах относительно недавно также была открыта биритмичность между двумя разными хаотичными режимами⁷. Авторы назвали такое поведение системы бихаотичностью (bichaoticity).

⁷ *Tosolini A., Patzauer M., Krischer K.* Bichaoticity induced by inherent birhythmicity during the oscillatory electrodisolution of silicon // *Chaos*. 2019. Vol. 29, №4. 043127.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы кратко рассмотрели первую часть проблем нелинейной химической динамики, связанную с изолированными точечными системами. Сети связанных осцилляторов и распределенные в пространстве нелинейные системы типа «реакция — диффузия» будут описаны отдельно. Даже эта относительно простая первая часть оказалась сложной, как только мы перешли к моделям с числом переменных 3 и больше, сложной, но красивой и интересной. Этим мы обязаны тем людям, чьи портреты представлены на рисунке 3.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анищенко В. С.* Сложные колебания в простых системах. М., 1990.
2. *Заславский Г. М., Сагдеев Р. З.* Введение в нелинейную физику. М., 1988.
3. *Николис Г., Пригожин И. Р.* Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979.
4. *Strogatz S. H.* Nonlinear Dynamics and Chaos. Cambridge, 1994.
5. *Mannville P.* Instabilities, Chaos and Turbulence. L., 2010.
6. *Колебания и бегущие волны в химических системах / под ред. Р. Филда и М. Бургер.* М., 1988.

Учебное издание

Ванаг Владимир Карлович

ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ

Учебное пособие

Редактор *Е. Т. Иванова*. Корректор *Е. А. Алексеева*
Компьютерная верстка *Г. И. Винокуровой*

Подписано в печать 03.12.2021 г.
Формат 60×90 ¹/₁₆. Усл. печ. л. 2,5
Тираж 300 экз. (1-й завод 100 экз.). Заказ 120

Издательство Балтийского федерального университета им. И. Канта
236001, г. Калининград, ул. Гайдара, 6