



РОЖДЕНИЕ И СМЕРТЬ ФРАКТАЛЬНОГО ТОРА В МОДЕЛИ РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА – ЖАБОТИНСКОГО

А.Д. Караваяев, А.Б. Рыжков, В.П. Казаков

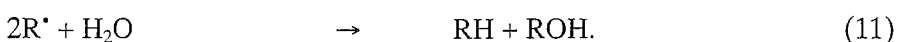
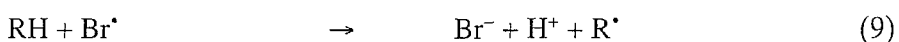
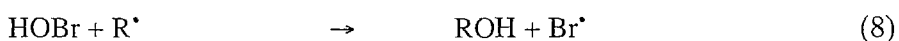
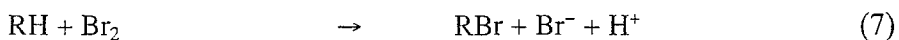
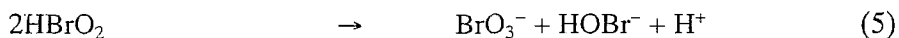
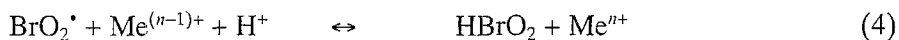
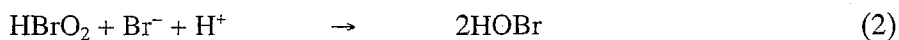
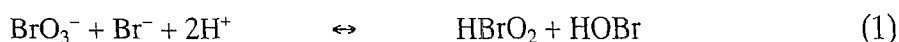
На 11-стадийной модели автоколебательной реакции Белоусова – Жаботинского исследован механизм рождения и гибели хаотического тороидального аттрактора – фрактального тора. Обнаружено, что он появляется в результате каскада бифуркаций удвоения периода резонансного состояния на торе, а исчезает через перемежаемость I типа. Построенная бифуркационная диаграмма показывает, что фрактальные торы существуют в достаточно широком диапазоне, где закономерно чередуются резонансные состояния, фрактальные торы и области перемежаемости. Это дает основание полагать, что динамика исследуемой модели, как и самой реакции Белоусова – Жаботинского, является существенно двухчастотной, и эволюция ее режимов протекает на торе при глобальной тенденции числа вращения к уменьшению.

Введение

Автоколебательная химическая реакция Белоусова – Жаботинского (БЖ) демонстрирует замечательное разнообразие динамики: от простых периодических колебаний до различных видов хаоса [1,2]. Переход к хаосу в системе БЖ следует известным универсальным закономерностям [3], однако, если появление хаотического аттрактора в результате каскада бифуркаций удвоения периода надежно зарегистрировано, экспериментальные наблюдения других сценариев (через перемежаемость, появление гомоклинической структуры, разрушение T^2 -тора) носят разрозненный, фрагментарный характер [2,4–7]. Эффективным средством, позволяющим прояснить особенности и механизм возникновения наблюдаемых хаотических режимов, являются модельные исследования [7–10]. Ранее [11] с использованием достаточно реалистичной 11-стадийной модели нами был обнаружен переход к хаосу от двумерного тора через каскад бифуркаций удвоения периода, который сопровождался появлением хаотического тороидального аттрактора – фрактального тора (ФТ) [5,12]. Детальному исследованию механизма рождения и гибели фрактального тора в модели реакции БЖ и посвящено данное сообщение.

Модель

Модель базируется на следующей реакционной схеме [13]:



С учетом балансов получаем следующую нелинейную кинетическую модель:

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -\omega_1 - \omega_2 - \omega_6 + \omega_7 + \omega_7 & \omega_1 &= k_1 B x_1 - k_{-1} x_2 x_3 & x_1 &= [\text{Br}^-] \\ dx_2/dt &= \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 - 2\omega_4 & \omega_2 &= k_2 x_1 x_2 & x_2 &= [\text{HBrO}_2] \\ dx_3/dt &= \omega_1 + 2\omega_2 + \omega_5 - \omega_6 - \omega_8 & \omega_3 &= k_3 B x_2 - k_{-3} x_4 & x_3 &= [\text{HOBr}] \\ dx_4/dt &= 2\omega_3 - \omega_4 & \omega_4 &= k_4 x_4 (A - x_5) - k_{-4} x_2 x_5 & x_4 &= [\text{BrO}_2^\bullet] \\ dx_5/dt &= \omega_4 - \omega_{10} & \omega_5 &= k_5 x_2^2 & x_5 &= [\text{Me}^{n+}] \\ dx_6/dt &= \omega_6 - \omega_7 & \omega_6 &= k_6 x_1 x_3 - k_{-6} x_6 & x_6 &= [\text{Br}_2] \\ dx_7/dt &= -\omega_8 + \omega_9 + \omega_{10} - 2\omega_{11} & \omega_7 &= k_7 C x_6 & x_7 &= [\text{R}^\bullet] \\ dx_8/dt &= \omega_8 - \omega_9 & \omega_8 &= k_8 x_3 x_7 & x_8 &= [\text{Br}^\bullet] \\ & & \omega_9 &= k_9 C x_8 & A &= [\text{Me}^{n+}, (n-1)+]_0 \\ & & \omega_{10} &= k_{10} C x_5 & B &= [\text{BrO}_3^-]_0 \\ & & \omega_{11} &= k_{11} x_7^2 & C &= [\text{RH}]_0 \end{aligned}$$

где $[\text{Me}^{n+}, (n-1)+]_0$, $[\text{BrO}_3^-]_0$, $[\text{RH}]_0$ – исходные концентрации, соответственно, ионов церия, бромат-ионов и малоновой кислоты, $\{x_i\}$ – текущие концентрации веществ,

$\{k_i\}$ – константы скоростей стадий. Численные значения констант скоростей приведены ниже [9]:

$k_1=2.1$	$k_{-3}=4.2 \cdot 10^7$	$k_6=8.0 \cdot 10^9$	$k_9=1.0 \cdot 10^6$
$k_{-1}=1.0 \cdot 10^4$	$k_4=8.0 \cdot 10^4$	$k_{-6}=1.1 \cdot 10^2$	$k_{10}=0.2$
$k_2=3.0 \cdot 10^6$	$k_{-4}=8.9 \cdot 10^3$	$k_7=4.6 \cdot 10^{-3}$	$k_{11}=3.2 \cdot 10^9$
$k_3=42$	$k_5=3.0 \cdot 10^3$	$k_8=10^5 \dots 10^8$	

В качестве варьируемого параметра выбрана константа k_8 , определяющая скорость образования ключевого интермедиата – бромид-ионов. Расчеты велись как для закрытой системы, но с поддержанием исходных концентраций бромата $[\text{BrO}_3^-]_0$ и малоновой кислоты $[\text{RH}]_0$ на постоянном уровне (pool chemicals approximation), что позволяло получать стационарные режимы. Набор концентраций $[\text{RH}]_0=0.2$ М, $[\text{BrO}_3^-]_0=0.08$ М, $[\text{Me}^{n+, (n-1)+}]=5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{H}^+]=1$ М выбран как наиболее подходящий для демонстрации эволюции тороидальных аттракторов в модели. Расчет кинетики проводили (m, k) -методом Новикова [14], хорошо зарекомендовавшим себя при работе с жесткими системами. Корреляционная размерность (D_2) вычислялась с помощью программы KORDIM [15, 16] в 8-мерном фазовом пространстве, а показатели Ляпунова – интегрированием уравнений движения согласно известному алгоритму [17].

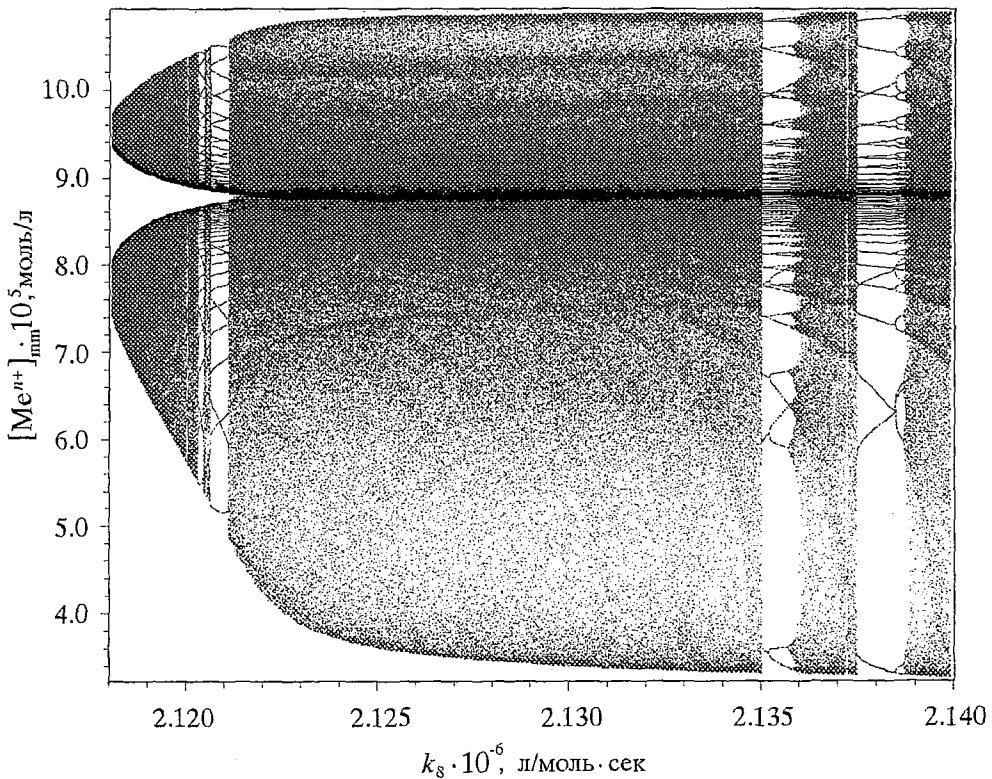


Рис. 1 Бифуркационная диаграмма перехода от T^2 -тора к фрактальному тору (по оси ординат отложены точки максимумов и минимумов колебаний концентрации ионов металла $[\text{Me}^{n+}]_{\text{min}}$ в зависимости от величины k_8)

Результаты и их обсуждение

Как было показано ранее [10,18], в данной модели существует единственная стационарная точка. При возрастании параметра k_8 вследствие суперкритической бифуркации Хопфа она теряет устойчивость, и появляются квазисинусоидальные колебания. Их амплитуда монотонно возрастает, пока не происходит вторая бифуркации Хопфа, в результате которой рождаются двухчастотные квазипериодические колебания (T^2 -тор в фазовом пространстве). По мере возрастания k_8 тор постепенно увеличивается в размерах и деформируется, его траектории приближаются к неустойчивой стационарной точке, а внутренний диаметр стягивается в узкую трубку. Этот процесс заканчивается разрушением тора и возникновением хаотических пачечных колебаний, которые содержат длинные участки с медленно меняющимися концентрациями реагентов и резкие «всплески» с предшествующим трендом из нескольких низкоамплитудных пичков [10].

Отметим, что подобный (в общих чертах) характер эволюции T^2 -тора в системе БЖ наблюдался в проточном реакторе [5], однако тонкая структура этого перехода (вследствие трудностей экспериментального характера) ускользает от внимания исследователей.

Соответствующая бифуркационная диаграмма представлена на рис. 1 (по вертикальной оси отложены концентрации Me^{n+} в точках максимумов и минимумов колебаний, а по горизонтальной – значения контролирующего параметра). Хаотическим режимам соответствуют размытые вертикальные полосы, а периодическим – дискретные наборы относительно небольшого числа точек. Квазипериодической динамике отвечает диапазон с относительно равномерным заполнением точек и четкими границами, в котором видны узкие

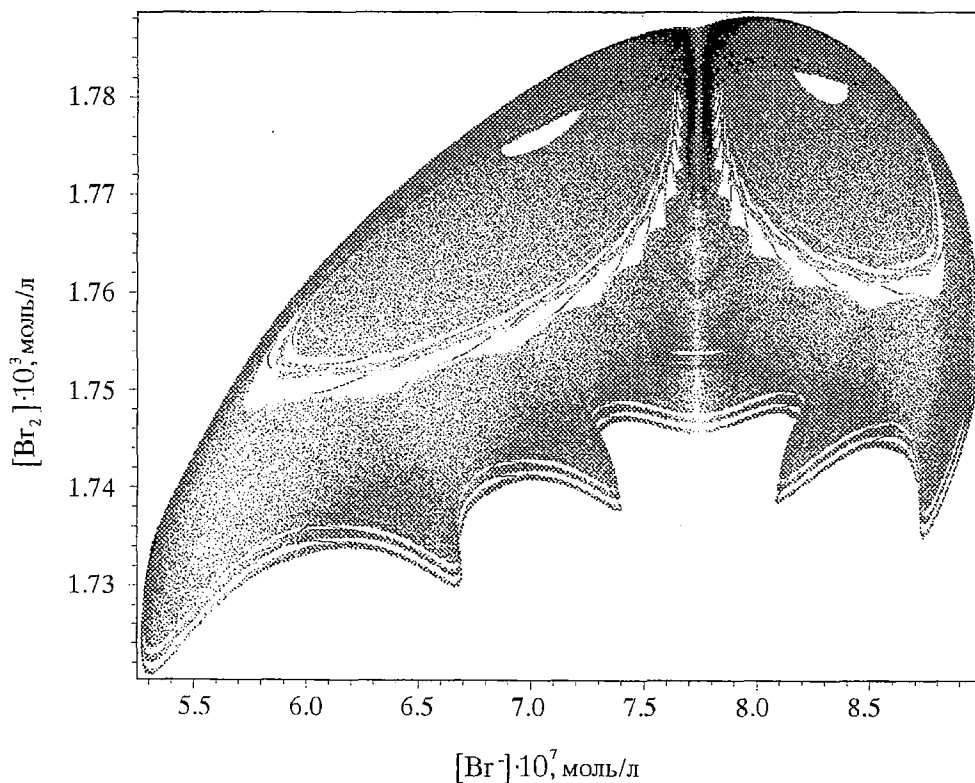


Рис. 2. Эволюция сечения тора плоскостью при переходе от T^2 -тора к фрактальному тору. Сечение строилось при непрерывном монотонном изменении величины k_8 в интервале от $2.118 \cdot 10^6$ до $2.128 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ (при $[Br^-]_c = 7.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$)

окна резонансов на торе. Происходящие при этом изменения формы и размеров тора наглядно демонстрирует рис. 2, где полное сечение тора плоскостью построено при плавном движении по k_8 в том же диапазоне. Вначале гладкая эллиптическая форма контура сохраняется, но затем эллипс деформируется, и на нем появляется легкая волнистость, свидетельствующая о начале образования складок на поверхности тора. Постепенно эта деформация усиливается, и в итоге контур приобретает довольно экзотическую форму со множеством «зубцов». Он представляет собой сечение складчатого тора, известного как фрактальный тор [6, 12]. Характерные особенности последнего демонстрирует рис. 3. Его складчатая структура хорошо просматривается на сечении Пуанкаре, причем по мере

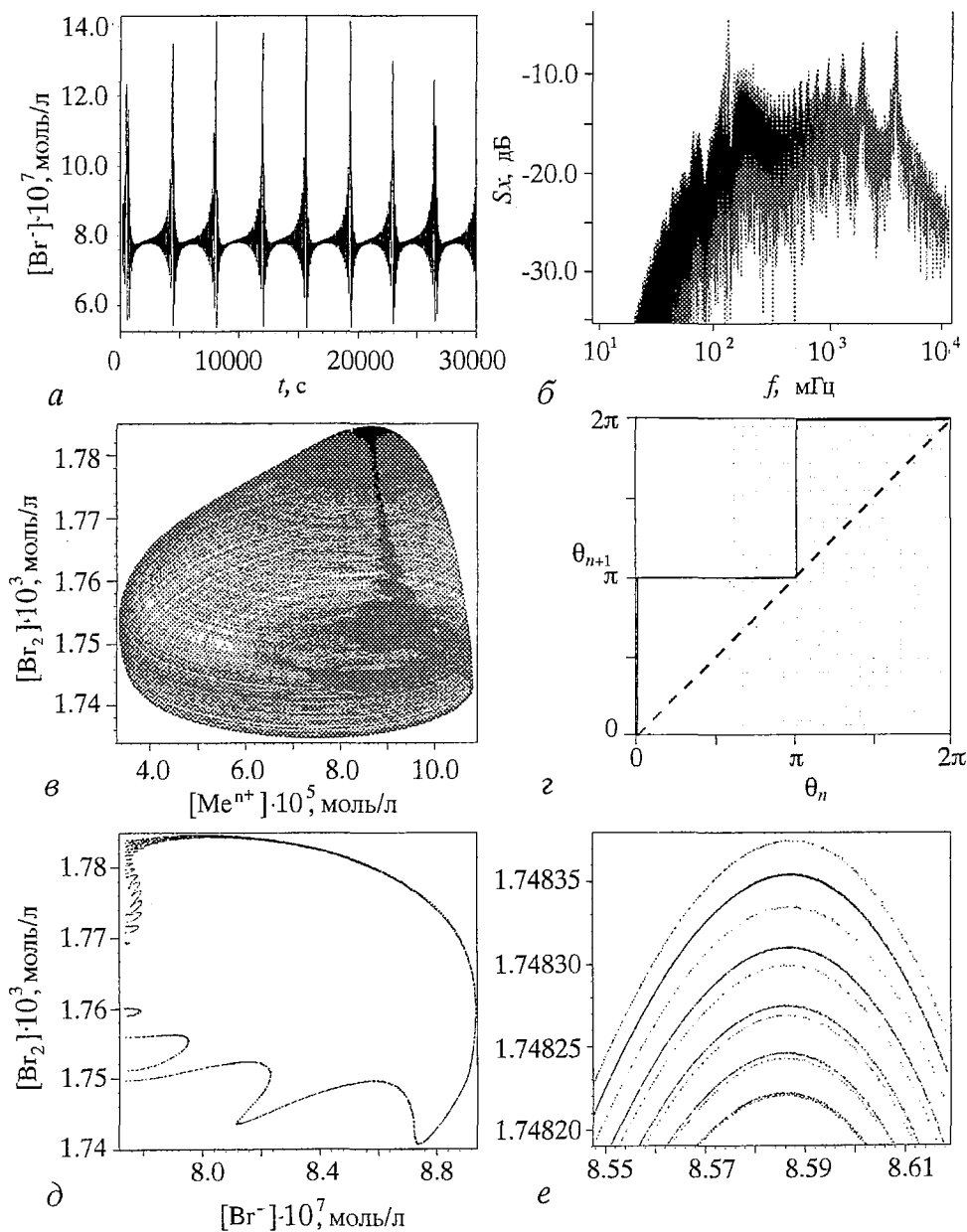


Рис. 3. Кинетическая кривая (а), спектр мощности (б), фазовый портрет (в), круговая карта (г), сечение Пуанкаре (д) и его фрагмент (е) для хаотического режима при $k_8=2.13 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$. Сечение строилось при $[Me^{n+}]_c=8.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (разрывы возникают из-за небольшого наклона оси аттрактора – часть точек не попадает в плоскость сечения)

перехода с внутренней на внешнюю поверхность тора складки сужаются, вытягиваются и «прилипают» друг к другу, так что их становится невозможно различить. Вычисленный спектр показателей Ляпунова λ_n содержит одно положительное значение $\lambda_1=(5.9\pm 0.1)\cdot 10^{-4}$, одно нулевое $\lambda_2=(0\pm 1)\cdot 10^{-5}$ и остальные отрицательные: $\lambda_3=-1.68\cdot 10^{-3}$, $\lambda_4=-0.99971$, $\lambda_5=-2.86221$, $\lambda_6=-3.00594$, $\lambda_7=-3.16172$, $\lambda_8=-3.20988$. Как и всякий хаотический аттрактор, он имеет фрактальную структуру (корреляционная размерность, рассчитанная по $5\cdot 10^4$ точкам в 8-мерном фазовом пространстве $D_2=2.4\pm 0.1$), но она различима лишь при ближайшем рассмотрении (рис. 3, e). Оценка размерности Хаусдорфа согласно гипотезе Каплана – Йорке [3] дает значение $D_{KY}=2+\lambda_1/\lambda_3=2.35$, что согласуется с приведенной выше величиной D_2 .

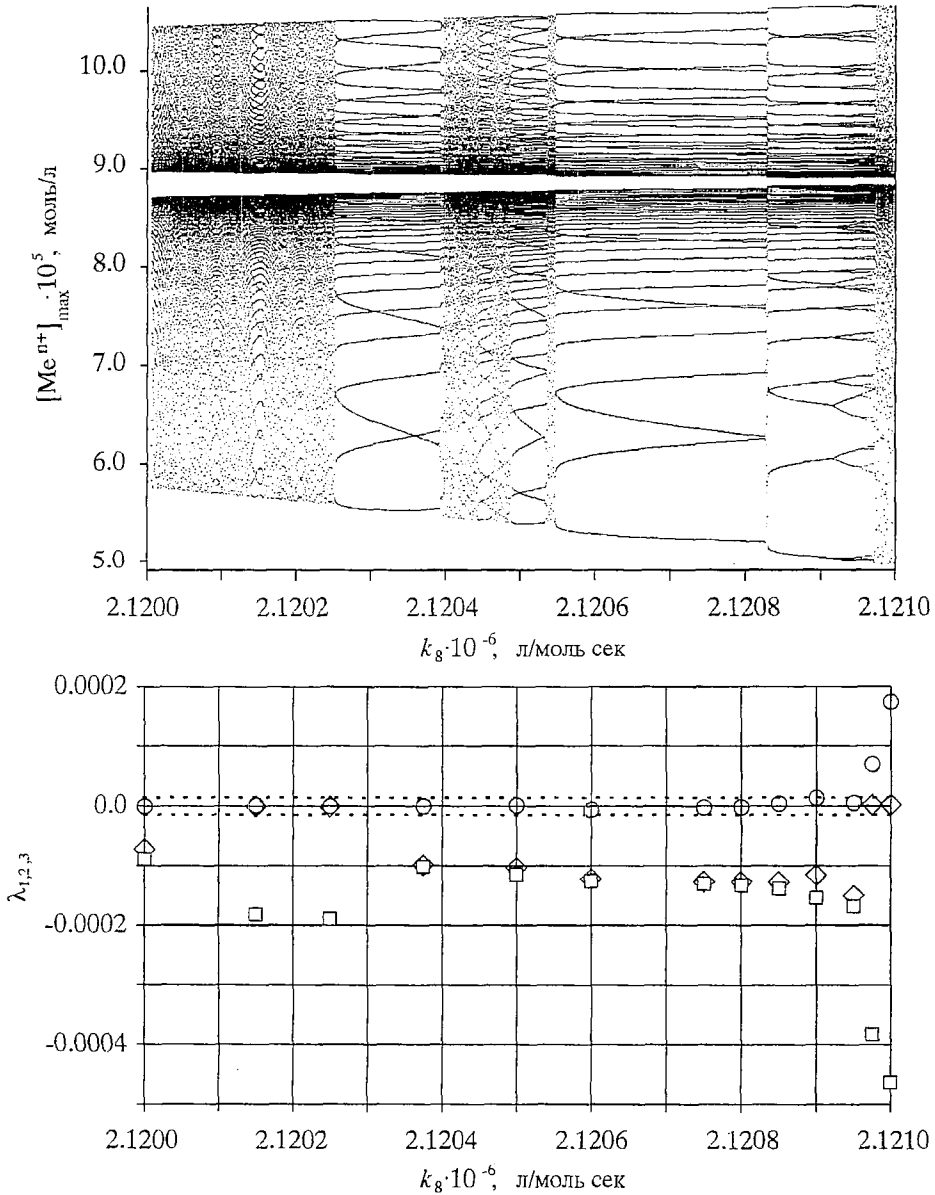


Рис. 4. Бифуркационная диаграмма и значения трех наибольших показателей Ляпунова ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) для узкого переходного диапазона

Несомненно, что описанная динамика системы с характерной трансформацией тора представляет собой разновидность универсального сценария перехода к хаосу – через разрушение инвариантного двумерного тора [3,12]. Как именно это происходит, демонстрирует рис. 4. Как видим, появлению хаотического режима (фрактального тора) предшествует возникновение резонансного состояния на торе ($\lambda_1=0$, $\lambda_2<0$, $\lambda_3<0$), которое затем претерпевает каскад бифуркаций удвоения периода. Дальнейшая эволюция появившегося ФТ вновь приводит к периодическому резонансному состоянию, и этот цикл: резонанс на

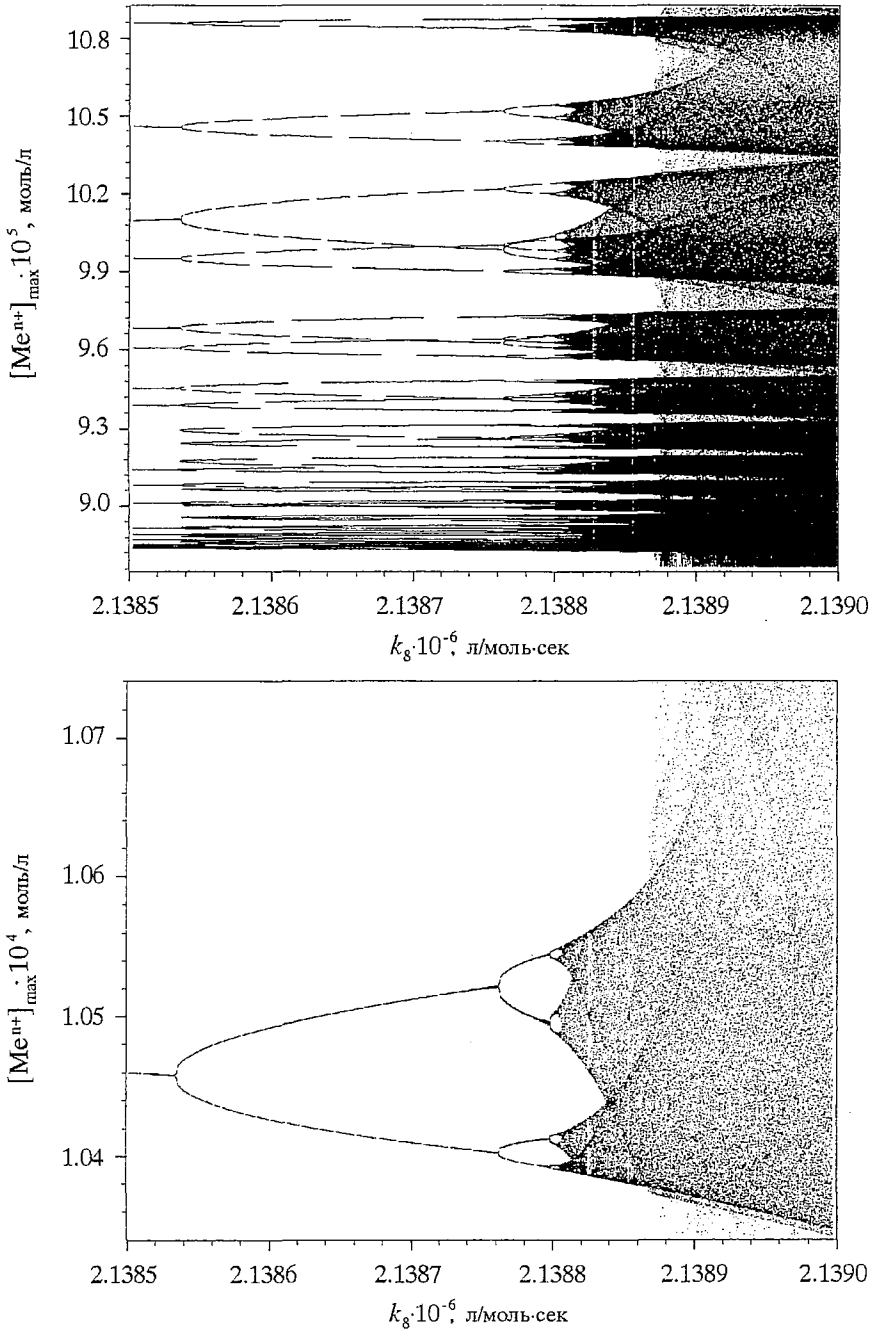


Рис. 5. Бифуркационная диаграмма каскада удвоения периода (а, по оси ординат отложены точки максимумов колебаний концентрации ионов металла $[Me^{n+}]_{max}$) и ее фрагмент (б) для одной из точек резонанса (с числом вращения $W=f_1/f_2=1/27$)

торе – каскад удвоения резонансов – хаотический тороидальный аттрактор – резонанс, повторяется вновь и вновь. Один из каскадов удвоения из этой цепочки представлен на рис. 5. Расстояние между последующими удвоениями быстро сокращается (соотношение длин интервалов между последующими бифуркациями для первых членов ряда составляет 5.2, 6.0, 5.4), и, наконец, при критическом значении параметра появляется хаотический режим.

Если снизу (по k_8) область существования ФТ очерчена резко, то ее верхняя граница выражена не столь явно. При возрастании величины k_8 мы наблюдаем следующую картину: система не выходит на какое-либо определенное хаотическое или периодическое состояние, а вместо этого на кинетической кривой появляются чередующиеся участки хаотического и «псевдопериодического» поведения (рис. б, а). Причем по мере возрастания k_8 длина последних постепенно увеличивается,

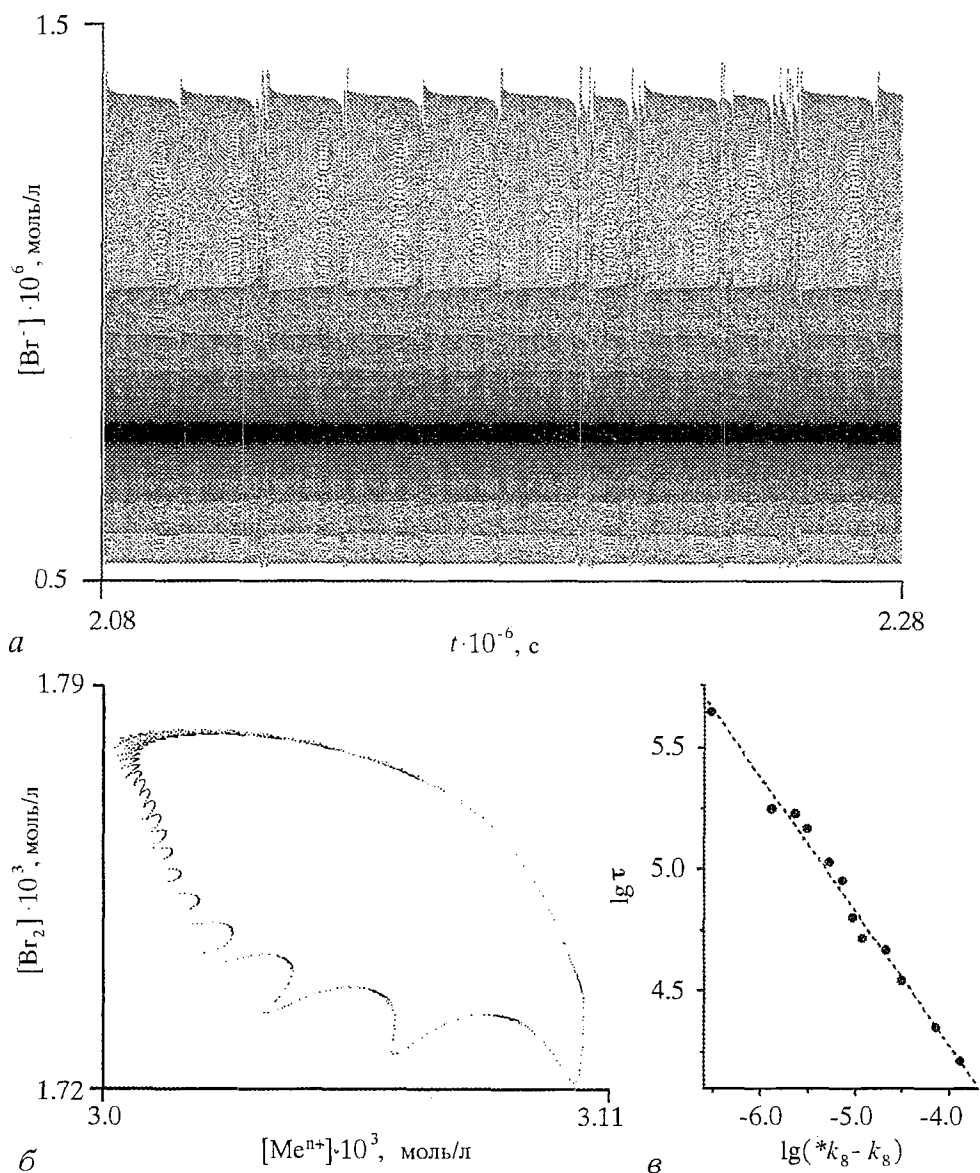


Рис. 6. Кинетическая кривая (а) и сечение Пуанкаре (б) для режима, отвечающего перемежаемости ($k_8=2.14053 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), в – зависимость логарифма средней длительности «почти периодической» фазы τ от величины $\lg(*k_8 - k_8)$

пока, наконец, при критическом значении параметра $*k_8$ не появляется действительно периодический режим – резонанс на торе (с числом вращения $W=1/28$). Очевидно, что описанная выше динамика характерна для перемежаемости [3]. На рис. 6 приведены временная серия, сечение Пуанкаре и зависимость логарифма средней длительности «почти периодической» фазы τ от величины $\lg(*k_8 - k_8)$. Как видим, эта зависимость имеет вид $\tau \sim (*k_8 - k_8)^{-\gamma}$ с показателем $\gamma \approx 0.55$. Полученное значение γ позволяет констатировать, что исчезновение фрактального тора (и появление нового резонансного состояния) происходит через перемежаемость I типа [19]. В целом, подобный сценарий разрушения резонансов – через каскад удвоения периода и перемежаемость первого типа, полностью согласуется с известной теоремой о разрушении двумерного резонансного тора [19].

Построение бифуркационной диаграммы в большем масштабе показывает, что фрактальные торы существуют в достаточно широком диапазоне, где закономерно чередуются резонансные состояния, ФТ и области перемежаемости (рис. 7). При возрастании k_8 число вращения W уменьшается, а области, занимаемые периодическими состояниями, становятся шире. Примечательно, что, казалось бы, сложная картина чередования сложнопериодических и хаотических состояний подчиняется простым закономерностям арифметики Фарея [3]: между двумя периодическими режимами с числами вращений $W_1 = p_1/q_1$ и $W_2 = p_2/q_2$ лежит режим с W , равным «фареевской» сумме этих величин:

$$W = W_1 \oplus W_2 = (p_1 + p_2)/(q_1 + q_2), \quad W_1 < W < W_2, \quad p = n, \quad q = n + m,$$

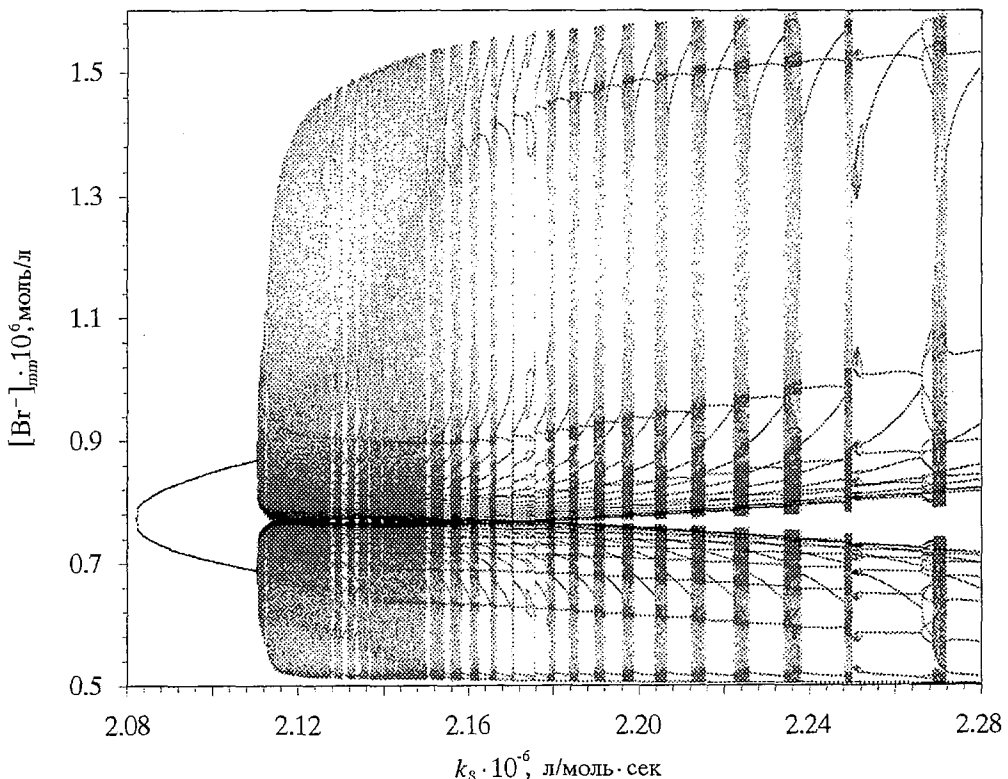


Рис. 7. Бифуркационная диаграмма модели системы БЖ для области хаотических тороидальных режимов ($[Br^-]_{\text{mm}}$ – точки максимумов и минимумов колебаний концентрации бромид-ионов),

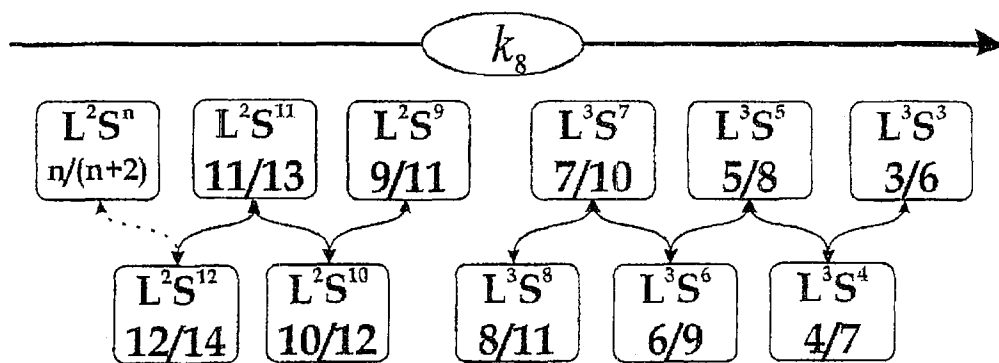


Рис. 9

где n – число малых пиков, а m – число больших (высокоамплитудных) пиков на кинетической кривой за один период колебаний (соответствующий режим обозначается $L^n S^m$). На диаграмме (рис. 9) изображена последовательность периодических режимов (резонансов) в исследуемой области.

Полученные результаты дают основание полагать, что динамика исследуемой модели, как и самой реакции БЖ, является существенно двухчастотной (или имеет два существенно различающихся временных масштаба), и эволюция описанных выше режимов протекает на торе при глобальной тенденции W к уменьшению.

Надо отметить, что экспериментальная регистрация фрактального тора требует использования прецизионной техники и больших затрат времени. Пока существует единственное наблюдение подобного динамического объекта в системе БЖ (с $f_1/f_2 \sim 1/40$) [5]. Более похожий фрактальный тор (с $f_1/f_2 \sim 1/30$) был получен в расчетах по уравнениям, вытекающим из теории нормальных форм для взаимодействующих базисных гистерезисной бифуркации и бифуркации Хопфа [7]. Появление на нем складок связывалось со сложной структурой фазового пространства в гетероклинической ситуации. Однако авторам [7] не удалось получить подобный объект в 7-параметрической модели реакции БЖ, не известен он и для других моделей.

В нашем случае сильная складчатость поверхности ФТ в значительной мере обуславливается присутствием гомоклинической структуры, которая в наибольшей степени проявляет себя вблизи базового седло-фокуса. Эта структура возникает при разрушении особой – гомоклинической траектории, существующей в модели при близких значениях параметров [20]. То есть появление хаоса здесь оказывается тесно связанным с гомоклиническими эффектами.

Таким образом, впервые для модели реакции БЖ продемонстрирован механизм возникновения и исчезновения фрактального тора в результате эволюции инвариантного тора в окологомоклинических условиях. Показано, что рождение ФТ происходит после каскада бифуркаций удвоения периода резонансного состояния на T^2 -торе, а исчезновение – через перемежаемость.

Авторы признательны Г.Г. Малинецкому за предоставление программы KORDIM, Е.А. Новикову за алгоритм (m, k) -метода и А.Б. Потапову за помощь в расчете корреляционной размерности и показателей Ляпунова.

Библиографический список

1. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988.
2. Argoul F., Arneodo A., Richetti P., Roux J.C., Swinney H.L. Chemical chaos: from hints to confirmation// Acc. Chem. Res. 1987. Vol. 20, № 12. P. 436.

3. Шустер Г. Детерминированный хаос. М.: Мир, 1988. 240 с.
4. Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics / Ed. by C. Vidal, A. Pacault. Springer-Verlag: Berlin, 1981.
5. Argoul F., Arneodo A., Richetti P., Roux J.C. From quasiperiodicity to chaos in the Belousov – Zhabotinskii reaction. I. Experiment // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86, № 6. P. 3325.
6. Argoul F., Arneodo A., Richetti P. J. Dynamique symbolique dans la reaction de Belousov – Zhabotinskii: une illustration experimentale de la theorie de Shil'nikov des orbites homoclines // J. Chim. Phys. 1987. Vol. 84, № 11/12. P. 1367.
7. Richetti P., Roux J.C., Argoul F., Arneodo A. From quasiperiodicity to chaos in the Belousov – Zhabotinskii reaction. II. Modeling and theory // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86, № 6. P. 3339.
8. Носков О.В., Караваев А.Д., Спивак С.И., Казаков В.П. Моделирование сложной динамики реакции Белоусова – Жаботинского: решающая роль быстрых переменных // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33, № 3. С. 704.
9. Noskov O.V., Karavaev A.D., Kazakov V.P., Spivak S.I. Chaos in simulated Belousov – Zhabotinsky Reaction // Mend. Commun. 1994, № 3. P. 82.
10. Noskov O.V., Karavaev A.D., Kazakov V.P., Spivak S.I. Quasiperiodic to bursting oscillations transition in the model of the Belousov – Zhabotinsky reaction // Mend. Commun. 1997, № 1. P. 27.
11. Караваев А.Д., Рыжков А.Б., Носков О.В., Казаков В.П. Наблюдение фрактального тора в модели реакции Белоусова – Жаботинского // Докл. Акад. наук. 1998. Т. 363, № 1. С. 71.
12. Aronson D.G., Chory M.A., Hall G.R., McGehee R.P. Bifurcations from an invariant circle for two-parameter families of maps of the plane: computer-assisted study // Commun. Math. Phys. 1982. Vol. 83. № 3. P. 303.
13. Ruoff P., Noyes R.M. An amplified Oregonator model simulating alternative excitabilities, transitions in types of oscillations, and temporary bistability in a closed system // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84, № 3. P. 1413.
14. Novikov E.A., Golushko M.I., Shitiov Y.A. Approximation of Jacobi matrix in the (m, k) – method of order three // Advances in Modeling & Analysis. A.: AMSE Press. 1995. Vol. 28, № 3. P. 19.
15. Малинецкий Г.Г., Потанов А.Б. О вычислении размерностей странных аттракторов. Препр. ИПМ АН СССР. № 101. М., 1987.
16. Малинецкий Г.Г., Потанов А.Б. О вычислении размерностей странных аттракторов // ЖВМ и МФ. 1988. Т. 28, № 7. С. 1021.
17. Wolf A., Swift J.B., Swinney H.L., Vastano J.A. Determining Lyapunov exponents from a time series // Physica D. Vol. 16, № 3. P. 285.
18. Рыжков А.Б., Носков О.В., Караваев А.Д., Казаков В.П. Стационары и бифуркации реакции Белоусова – Жаботинского // Мат. моделирование. 1998. Т. 10, № 2. С. 71.
19. Анищенко В.С., Вадивасова Т.Е., Астахов В.В. Нелинейная динамика хаотических и стохастических систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999.
20. Носков О.В., Караваев А.Д., Казаков В.П. Гомоклиника в модели реакции Белоусова – Жаботинского // Докл. Акад. наук. 1997. Т. 353. № 6. С. 774.

Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН

Поступила в редакцию 13.09.2000
после доработки 14.11.2000

BIRTH AND DEATH OF FRACTAL TORE IN THE BELOUSOV – ZHABOTINSKY REACTION MODEL

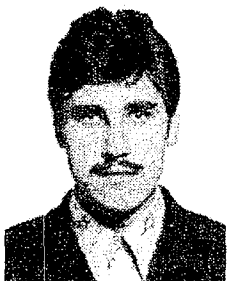
A.D. Karavaev, A.B. Ryzhkov, V.P. Kazakov

The mechanism of birth and destruction of chaotic toroidal attractor – fractal tore – is investigated for the 11-stage Belousov – Zhabotinsky reaction model. It is revealed,

that fractal torus emerges as a result of period–doubling bifurcations cascade of a resonant state on torus, and disappears through type I intermittency. Constructed bifurcation diagram shows, that fractal toris exist in a wide enough range, where resonant states, fractal toris and areas of intermittency appear conformingly in turn. It gives the basis to believe, that observed model dynamics, as the Belousov – Zhabotinsky reaction itself, involves two fundamental frequencies, and that the evolution of described regimes occurs on torus upon general tendency of rotation number to reduction.



Казakov Валерий Петрович – родился в 1934 году. Окончил химический факультет Ленинградского государственного университета по специальности радиохимия (1957). Работал в Институте археологии Ленинградского отделения АН СССР (1958–1960), Институте неорганической химии СО АН СССР (1960–1965), Институте теплофизики СО АН СССР (1965–1968), Институте органической химии БНЦ АН СССР (УНЦ РАН) (с 1968 года по настоящее время). Доктор химических наук, профессор, академик Академии творчества (Москва), член–корреспондент РАН, заслуженный деятель науки Башкирской АССР. Область научных интересов – химическая физика. Автор монографии «Хемилюминесценция уранила, лантаноидов и d -элементов» и соавтор монографий «Низкотемпературная хемилюминесценция» и «Радиолюминесценция водных растворов». Имеет более 300 публикаций в отечественных и зарубежных журналах.



Караваяв Александр Дмитриевич – родился в 1956 году. Окончил технологический факультет Уфимского нефтяного института (1978), кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института органической химии УНЦ РАН. Область научных интересов – физико–химические колебательные системы (эксперимент и математическое моделирование). Имеет более 60 публикаций в отечественных и иностранных журналах. E–mail: karavaev@ngt.ru



Рыжков Андрей Борисович – родился в 1974 году. Окончил химический факультет Башкирского государственного университета (1990), поступил в аспирантуру Института органической химии УНЦ РАН. Область научных интересов – моделирование и численное исследование сложных нелинейных химических систем. Имеет 6 публикаций в отечественных и зарубежных журналах. E–mail: RedAndr@chem.anrb.ru