

文章编号: 1000-5889(2004)04-0141-04

化学反应系统中非线性动力学特性的研究

蔺 谦¹, 靳伍银², 剡昌锋², 韦尧兵²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 基于三分子反应系统模型, 介绍了化学反应过程的动力学方程的建立步骤; 采用数值计算的方法研究了三分子反应系统中的非线性动力学特性变化, 及通向化学混沌的道路; 结果发现在周期激励条件下, 三分子反应过程中逆周期加分岔和周期混沌带更迭出现, 同时存在逆倍周期分岔现象。

关键词: 反应系统; 非线性; 化学混沌; 周期

中图分类号: O362 **文献标识码:** A

Investigation of nonlinear dynamic characteristics in chemical reaction system

LIN Qian¹, JIN Wu-yin², YAN Chang-feng², WEI Yao-bing²

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. College of Mechano-Electronic Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Based on the model of trimolecular reaction system, the method of setting-up a dynamic equation for chemical reaction system is introduced, and the variation of nonlinear dynamic characteristics in trimolecular reaction system and routes to chemical chaos are numerically studied respectively. The results indicate that the inverse period plus bifurcation and period-chaos band appear alternately under the condition of periodic excitation. Meantime, the inverse period doubling bifurcation is also available.

Key words: reaction system; nonlinearity; chemical chaos; period

自上世纪 60 年代初, 气象学家 Lorenz 在确定性系统中发现混沌以来, 以混沌为代表的非线性科学获得了迅猛的发展, 并进一步揭示了非线性系统的共同性质、基本特征和运动规律。非线性现象和行为的研究成为几乎所有自然科学和一些社会科学学科研究的前沿主题; 特别是对大型复杂系统的非线性动力学研究取得了可喜的进展, 如生命科学领域对生物神经^[1,2]和心脏运动^[3,4]的非线性特性的研究, 及自然科学研究中的科学计算^[5,6]。

化学反应系统中, 把某些组分浓度不规则地随时间变化的现象, 称作化学混沌。这种浓度变化的不规则性并非由实验条件的不确定性和测量仪器的不准确性造成的, 而完全是由系统内部反应的化学机理所决定的^[7]。自 1973 年 Ruelle^[8]首次指出在某些条件下, 化学反应可能呈现出浓度随时间作非周期的不规则变化行为以来, 在连续性流动型反应

器中的 Belousov-Zhabotinsky (CSTR-BZ) 两个相互耦合反应中, 发现随耦合强度的变化系统呈准周期振荡、混沌和锁相运动^[9], 在金属阳极的电溶解实验中发现, 系统可以经过一个 Hopf 分岔产生振荡, 并通过一系列的倍周期分岔道路走向混沌^[10~12], 研究还发现在一些表面催化反应和生物化学中也存在化学混沌^[13]。

1 化学反应的动力学分析

非线性非平衡热力学理论从原则上指出了在远离平衡的动力系统中产生时空有序结构的可能性。为了定量研究时空有序结构的具体形式和产生条件, 就必须对化学反应系统中的动力学过程进行具体分析。Brussels 模型, 也称三分子反应模型, 它表明了当系统远离平衡时确实可以出现各种时空有序结构。作为描述耗散结构的理想模型, 被广泛采用。这个模型包含如下三分子自催化反应步骤:



从式(1)右端可以发现在动力学方程中包含三次非

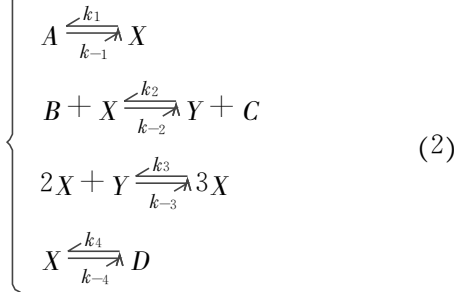
收稿日期: 2003-08-20

基金项目: 甘肃省自然科学基金(Z02200401)

作者简介: 蔺 谦(1971-), 女, 甘肃平凉人, 讲师。

线性项.

设开放的该系统中进行着如下系列化学反应:



假定通过外界控制使反应物 A 和 B 的浓度很高,并在反应过程中是恒定和均匀的;产物 C 和 D 一经产生即可除去,即 $k_{-2}=k_{-4}=0$;由于反应物 A 的浓度很高,故可忽略式(2)中第一反应步骤中的逆反应作用,即取 $k_{-1}=0$;为了使分析更加简单,取 $k_{-3}=0$;各组分的扩散过程彼此独立,并设扩散常数为零.在上述假定条件下,得到中间变量 X 和 Y 的反应扩散方程为

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX'}{dt} = k_1 A' - (k_2 B' + k_4) X' + k_3 X'^2 Y' \\ \frac{dY'}{dt} = k_2 B' X' - k_3 X'^2 Y' \end{array} \right. \quad (3)$$

其中, X', Y', A', B' 和 t' 分别代表系统中的实际浓度和时间.然后,引入标度变量:

$$\left\{ \begin{array}{l} X = \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} X' \\ Y = \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} Y' \\ t = k_4 t' \\ A = \left(\frac{k_1 k_3}{k_4^3} \right)^{\frac{1}{2}} A' \\ B = \left(\frac{k_2}{k_4} \right) B' \end{array} \right. \quad (4)$$

将式(4)代入方程(3)得到三分子反应模型的非线性动力学方程组为

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = A - (B + 1)X + X^2 Y \\ \frac{dY}{dt} = BX - X^2 Y \end{array} \right. \quad (5)$$

实际应用中,上述动力学方程(5)应满足以下两类边界条件:第一类为边界面上组分浓度保持恒定;第二类为通过界面的流保持恒定.边界条件在确定系统稳定性问题时非常有用,这里不作讨论.

2 三分子反应模型的混沌运动

本文主要研究在周期外力驱动作用下,三分子反

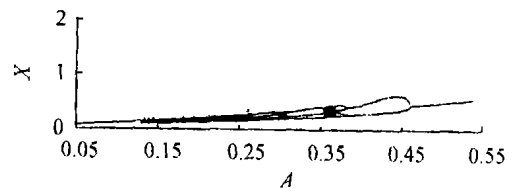
应模型的动力学特性.因此动力学方程组(5)转变为

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dX}{dt} = A - (B + 1)X + X^2 Y + A \cos(\omega t) \\ \frac{dY}{dt} = BX - X^2 Y \end{array} \right. \quad (6)$$

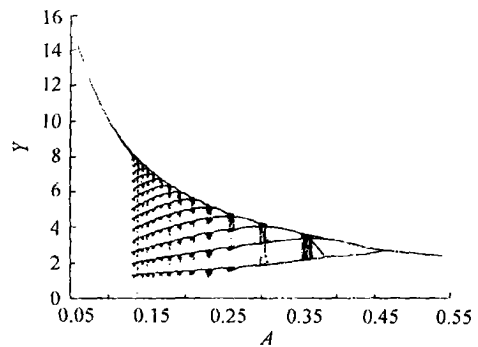
这个系统方程组中包含 4 个参数即 A, B, 周期外力的振幅 A 和角频率 ω .取参数 $B=1.2, A=0.05, \omega=0.65$,变参数为 A.非线性微分动力学方程组(6)采用四阶 Runge Kutta 法进行数值积分求解;积分步长为每个驱动周期 300 步;对每个参数 A,首先舍去 100 个驱动周期来回避瞬态过程,然后进行每周一次(即 Poincaré 截面)的采样,总采样点个数大于 2 000 个.

2.1 分岔与混沌

图 1 是随参数 A 的变化中间变量 X 和 Y 的分岔图.可以看到,在图 1b 中随着参数 A 的逐渐增大,中间变量 Y_n 作幅值逐渐减小的周期 1 运动,当 A 增大至 0.130 附近时产生突变,转变为周期为 13 的混沌带;然后随着参数的增加,逐渐进入周期为 13 的周期运动,该周期运动通过逆周期加分岔^[14]转变为周期为 12 的混沌带,随后进入为周期 12 的周期运动,依次类推;但是,当大于 0.350 时,周期 3 的周期运动经由一个混沌带,进入周期 4 运动并经过倍周期分岔最终转变为周期 1 运动.同样在图 1a 为中,可以发现中间变量 X 随参数 A 变化经历了上述



(a) 中间变量 X 的分岔图



(b) 中间变量 Y 的分岔图

图 1 中间变量 X 和 Y 随参数 A 变化的分岔图

Fig. 1 Bifurcation diagrams of variation of intermedial variables X and Y vary with parameter A

分岔运动; 区别在于随着参数 A 的增加, 中间变量 X 的浓度成增加趋势, 而中间变量 Y 的浓度成减少趋势. 总之反应系统中的中间变量随着分岔参数变化呈现周期、混沌交错更迭运动.

与图 1 相对应, 随着参数 A 变化, 中间变量的混沌吸引子尺寸及其结构也将随之改变. 图 2 所示为参数 $A = 0.236$ 和 $A = 0.362$ 时, 中间变量在 Poincaré 截面上的两个混沌吸引子. 显然, 图 2a 所示吸引子尺寸大于图 2b 的吸引子尺寸, 且结构迥然不同.

2.2 通向混沌的道路

一般来说, 通向混沌的道路有准周期道路、倍周期分岔道路和阵发式道路 3 类^[15], 混沌吸引子之间有时激变来转变, 且中间存在不稳定不动点或不稳

定周期轨道. 在此研究的参数范围中, 通向混沌的道路是阵发式的.

图 3 为三分子反应模型中中间变量 Y 两条阵发式通向混沌的道路. 图 3a~c 为通向周期 6 混沌带的阵发式转变过程的 Poincaré 映射图. 当参数 $A = 0.220$ 时, 如图 3a 所示, 可以发现只有干净的 6 个点位于对角线上, 即为周期 6; 当参数 A 增大至 0.228 时, 如图 3b 所示, 除离散点外有, 在对角线附近有 6 组点构成的弧线与斜率为 -1 的对角线相切, 这种情况表明, 在此之前的作周期 6 运动的周期运动, 由间歇性阵发引起运动性质的改变, 即开始向混沌运动转变, 最终进入周期 5 混沌带的混沌运动(如图 3c 所示, $A = 0.234$); 并且从图 3c 中可以发现 5 个混沌带相对应的混沌鞍位于对角线附

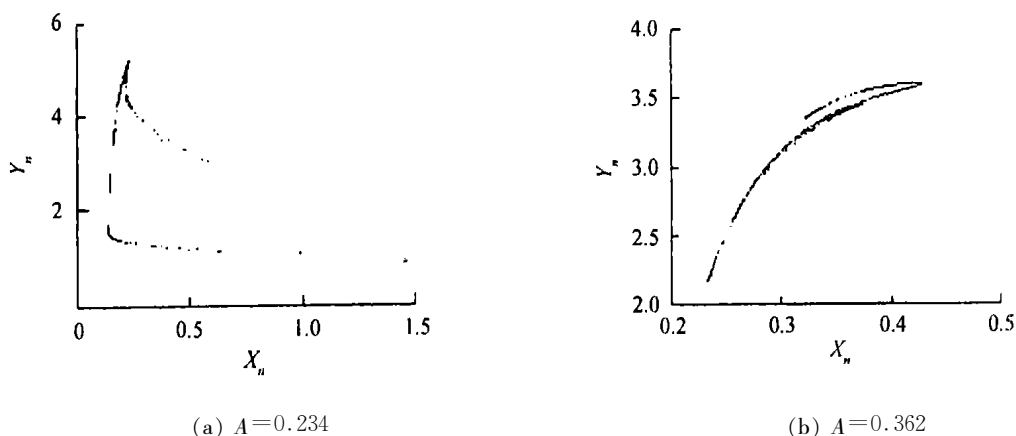
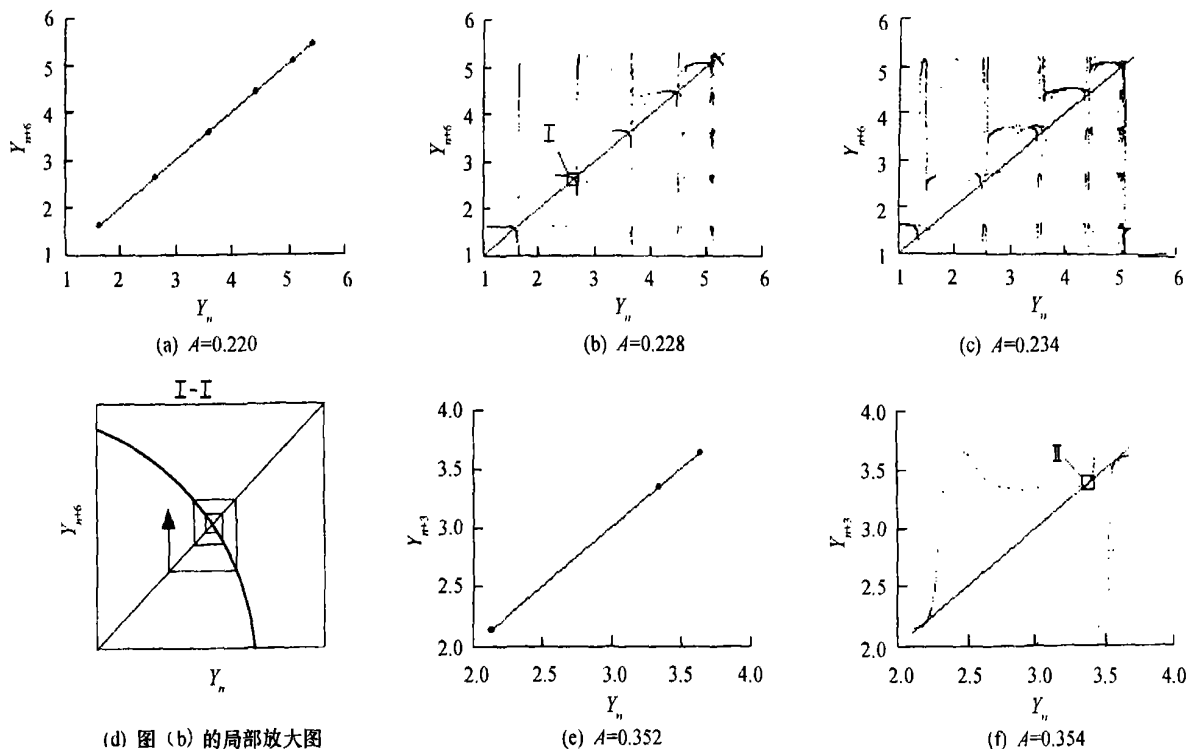


图 2 Poincaré 截面上的混沌吸引子
Fig.2 Chaotic attractor on Poincaré section



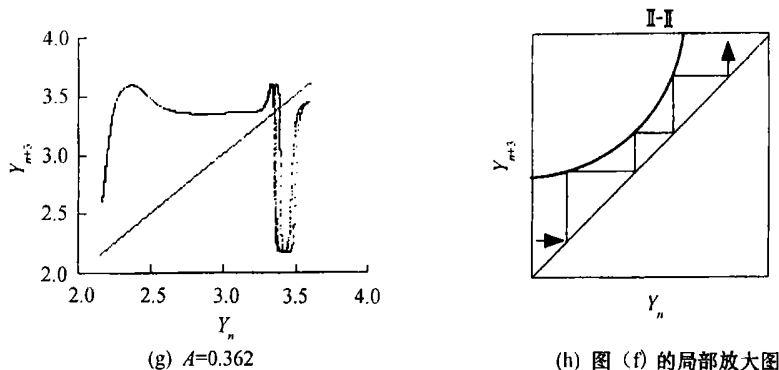


图3 中间变量 Y 的 Poincaré 映射及轨线变化
 Fig.3 Poincaré map of intermedial variable Y and variation of its trajectory

近;图 3d 为图 3b 中一条阵发走廊形式的局部放大示意图,根据其阵发轨线的特征可知其属于 Type-III^[15].

图 3e~3g 所示为中间变量 Y 随参数 A 增大过程中其轨线的变化的 Poincaré 映射图.同样,可以发现,随着参数 A 在该区域逐渐增大,中间变量 Y 由周期 3 的周期运动(图 3e, $A=0.352$)开始,转变为周期阵更迭的复杂运动,并形成 3 处狭窄的“走廊”(图 3f, $A=0.354$),最终进入单一混沌带的混沌运动(图 3g, $A=0.362$);图 3h 为图 3f 中一条阵发狭窄走廊形式的局部放大示意图,根据其阵发轨线的特征可知其属于 Type-I^[15]

3 结论

采用数值计算的方法,研究了在周期外力激励条件下,三分子反应模型周期和阵发混沌的发展变化过程,结果表明随系统参数的变化该化学反应系统的中间变量呈现逆周期加分岔和混沌周期带更迭变化,最终经逆倍周期分岔转变周期 1 运动.

参考文献:

[1] So P, Francis J T, Netoff T I, et al. A new language for neuronal dynamics [J]. Biophys Journal, 1998, 74(6): 2 776-2 785.
 [2] 段玉斌, 菅 忠, 胡三觉, 等. 损伤神经自发放电节律分岔与频

率变化的非线性特征 [J]. 生物物理学报, 2002, 18(1): 53-56.
 [3] 裴留庆, 戴心来, 李宝东. 心脏血液耦合动力系统的混沌同步模型 [J]. 中国科学(E 辑), 1998, 28(1): 84-89.
 [4] 王守岩, 菅 忠, 牛有国, 等. 健康人心率变异性中的不稳定周期轨道 [J]. 生物物理学报, 2001, 27(1): 135-141.
 [5] 王新志, 王 钢, 赵永刚, 等. 圆薄板非线性动力分岔及混沌问题 [J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(1): 140-142.
 [6] 谢福鼎, 闫振亚, 张鸿庆. 一个非线性发展方程的显式精确解 [J]. 甘肃工业大学学报, 2001, 27(2): 92-94.
 [7] 幸厚文. 非线性化学 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999.
 [8] Ruelle D. Some comments on chemical oscillations [J]. Trans N Y Acad Sci, 1973, 35(1): 66-71.
 [9] Jager W, Murray J. Modeling of patterns in space and time [M]. Berlin: Springer, 1984.
 [10] Albahadily F N, Ringland J, Schell M. Mixed-mode oscillations in an electrochemical system (I. A Farey sequence which does not occur on a tours) [J]. J Chem Phys, 1989, 90(2): 813-821.
 [11] Schell M, Albahadily F N. Mixed-mode oscillations in an electrochemical system (II. A periodic-chaotic sequence) [J]. J Chem Phys, 1989, 90(2): 822-828.
 [12] 李学良, 张瑞林, 何建波, 等. 铜阳极在磷酸与硫酸混合溶液中溶解的电流混沌振荡行为 [J]. 有色金属, 2003, 55(1): 39-42.
 [13] Eisiwrth M. Chaos in chemistry and biochemistry [M]. Singapore: World Scientific, 1993.
 [14] Ott E. Chaos in dynamical systems [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
 [15] Schuster H G. Deterministic chaos [M]. Weinheim: Physik Verlag, 1988.