

化学自催化混沌反应模型中的耦合作用与混沌同步*

李学良**, 何建波, 鲁道荣, 王华林

(合肥工业大学化工学院应用化学系, 合肥 230009)

摘要: 选用混沌自催化反应作为子系统, 构造了耦合自催化反应系统, 研究了耦合变量、耦合系数对混沌动力学行为的影响, 给出了不同耦合系数下系统的动力学特征, 探讨了耦合作用机制. 结果表明, 耦合作用能明显地改变子系统的动力学行为, 强化系统间的相关性. 耦合后的混沌运动受到调整与抑制, 耦合强度加大时, 呈现出混沌运动轨线的周期化, 耦合系数大于临界值, 两子系统实现了完全的同步. 不同变量的耦合时, 影响最大的是第二种变量. 对于三种物质均有耦合时, 更容易出现混沌的抑制、运动状态的锁相与周期化和混沌的完全同步.

关键词: 自催化; 混沌反应模型; 耦合作用; 混沌同步

中图分类号: O415.5 **文献标识码:** A

1 引言

确定性系统中混沌现象广泛存在于化学、化学工程和众多的学科和技术领域^[1,2]中, 化学中非稳定振荡和混沌行为的研究已成为该领域中的学术热点, 并促进了非线性化学的迅速发展^[3-8]. 近年来, 对化学中复杂振荡时间序列进行了不少的研究, 发现化学混沌存在的基本条件, 观察到不同类型复杂运动间的转换和多种通向混沌的途径, 加深了人们对复杂化学反应机理的理解^[9,10]. 然而, 由于噪声的存在和系统初始条件的差异, 系统的运动状态会发生变化. 系统间的耦合可能从根本上改变系统运动的基本特征, 引发出复杂的时空动力学行为. 对混沌化学系统内的耦合作用及耦合时混沌运动的稳定性, 目前仍缺乏深入的研究. 另一方面, 随着对混沌研究的深入, 人们正在利用混沌对初始条件极其敏感的特性, 进行控制混沌和实现同步^[11,12], 并应用在自催化子化学混沌^[13]、B-Z反应^[14]和电化学混沌^[15]上. 系统间驱动和耦合是混沌控制与同步的重要方法, 对化学系统内或系统间的耦合作用的研究, 不仅能深化对复杂动力学行为的认识, 而且也能为有效利用耦合实现化学混沌的控制与同步提供理论基础.

考虑到实际的系统中的初始条件在不同位置有一定的差异, 我们可以将原系统看作是多个子系统组成, 这些子系统间存在一定的耦合及相互影响. 相互影响的结果会有多种可能, 其中有两种是显而易见的, 一种是原本单个均匀系统是混沌的, 由于子系统间的相互作用导致混沌运动的退化; 另一种则是混沌的同步, 子系统的运动特征不变. 此外, 尚有非混沌系统间的耦合导致大系统产生混沌运动. 对化学混沌中的耦合作用及其作用机制仍需研究. 基于化学自催化子混沌反应模型具有化学混沌的典型特征和在化学混沌理论研究中的独特的重要性^[1], 本文选用化学自催化子^[16,17]混沌反应模型作为子系统, 借此构成具有耦合的系统, 开展耦合对系统运动行为和特征影响的研究.

2 反应模型构成的耦合系统

一般认为, 化学反应中的自催化与反馈步骤是化学振荡和混沌发生的基本条件, 这里我们选用由Scott和Showalter提出的化学自催化子模型作为反应的子系统, 组成的耦合系统如下:

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau} = \mu_1(\kappa_1 + \gamma_1) - \alpha_1 - \alpha_1\beta_1^2 - a_1(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

$$\sigma_1 \frac{d\beta_1}{d\tau} = \alpha_1 + \alpha_1\beta_1^2 - \beta_1 - b_1(\beta_1 - \beta_2) \quad (2)$$

* 国家自然科学基金资助项目(29976009)、教育部高等学校骨干教师资助计划项目、安徽省自然科学基金资助项目(01044302). ** 通讯联系人, E-mail: xlli@mail.hf.ah.cn

收稿日期: 2001-09-17; 修回日期: 2001-12-31.

$$\delta_1 \frac{d\gamma_1}{d\tau} = \beta_1 - \gamma_1 - c_1(\gamma_1 - \gamma_2) \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha_2}{d\tau} = \mu_2(\kappa_2 + \gamma_2) - \alpha_2 - \alpha_2\beta_2^2 + a_2(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (4)$$

$$\sigma_2 \frac{d\beta_2}{d\tau} = \alpha_2 + \alpha_2\beta_2^2 - \beta_2 + b_1(\beta_1 - \beta_2) \quad (5)$$

$$\delta_2 \frac{d\gamma_2}{d\tau} = \beta_2 - \gamma_2 + c_1(\gamma_1 - \gamma_2) \quad (6)$$

其中, α_1 、 β_1 、 γ_1 、 α_2 、 β_2 、 γ_2 是无因次变量; κ_1 、 μ_1 、 τ_1 、 σ_1 、 δ_1 、 κ_2 、 μ_2 、 τ_2 、 σ_2 和 δ_2 是无因次参数; 下标 1 和 2 分别对应于子系统 I 和子系统 II. 采用上述模型研究耦合作用的重要价值在于, 子系统具有几乎所有的化学混沌反应的共有组件, 包含了自催化步骤和反馈作用, 因而由该模型中得出的耦合作用机制, 将加深对一般化学混沌中耦合作用的认识. 在两子系统相互隔离条件下, 该化学自催化耦合系统耦合系数为零. 研究表明该模型呈现出混沌行为, 当参数取值为 $\kappa = 65$ 、 $\sigma = 5 \times 10^{-3}$ 、 $\delta = 2 \times 10^{-2}$ 时, 混沌参数区为 $0.1543 < \mu < 0.1551$, 这个三变量模型能够表现出周期振荡和经由倍周期分叉到混沌.

反应中每个子系统都有其初始条件, 耦合前子系统内物质的浓度与空间位置和坐标无关. 不同的子系统的初始条件并不相同, 隔离情况下在同一时刻两子系统的浓度并不相同. 为了能使两个子系统间耦合, 在子系统间构造一相联的通道, 两系统可以由扩散的方式进行耦合, 也可根据特定的需要, 在外加控制装置下实现子系统间各物质耦合. a_1 、 b_1 、 c_1 、 a_2 、 b_2 、 c_2 是不同变量的耦合系数, 在对称耦合中, $a_1 = a_2$ 、 $b_1 = b_2$ 、 $c_1 = c_2$.

3 耦合对混沌运动的抑制作用

为了便于分析不同变量的影响, 两个子系统的无因次参数取相同值, $\mu = 0.1546$, 子系统 I 和 II 的初值分别取 (10, 11, 10) 和 (5, 8, 4). 这里主要讨论单变量的耦合作用.

只有第二种物质存在耦合时, a_1 、 a_2 、 c_1 、 c_2 均为零, 由于扩散耦合是对称的, 这里取 $b_1 = b_2$, 并记为 b . 当 b 值为 0.0025 时, 此时两子系统之间相互影响, 这时子系统的运动轨道都有变化, 浓度时间序列与耦合前的不相同. 由于耦合系数小, 运动的总体行为变化不大. 图 1A 给出了耦合后子系统中状态变量 β_1 与 α_1 的关系, 从图中可以看出, 长时间浓度变化

仍呈现非周期特征, 并呈现混沌特征. 非周期的轨道在左下区域是稠密的, 或者说具有无穷多个周期轨道.

图 1B 给出的是子系统间变量差值 $\beta_1 - \beta_2$ 随时间的变化曲线, 由图可见, 子系统 I 与子系统 II 变量差值变化较大, 这一差值与白噪声明显不同, 说明子系统是相关的. 为了便于表示出变化的细节, 这里给出小时段的时间序列, 两子系统在同一时刻的值并不相同, 图中一些点 $\beta_1 \gg \beta_2$, 而另一些点 $\beta_1 \ll \beta_2$, 自然也有 β_1 与 β_2 相差不大时刻. 但差值 $\beta_1 - \beta_2$ 也不呈现严格的周期性, 说明两子系统的相关性不强.

耦合强度加大时, 子系统间相关性更明显, 混沌运动受到较大的抑制. 由图 1C 可以看出, 较强的耦合作用 ($b = 0.075$) 已使系统的运动状态发生了较大的变化. 在 β 与 α 的关系图中, 子系统浓度 α 和 β 的变化幅度缩小. 在无耦合条件下, $\beta < 120$ 时呈现的是大量的稠密曲线, 在图 1C 中消失了, 变成了空白区. 表明在耦合中子系统间的相互作用产生了对混沌运动的较大抑制. 这种抑制与调控作用, 对系统的混沌运动状态带来很大的变化. 随着 b 值的加大, 子系统的浓度差异产生的耦合作用加大, 通过扩散这种浓度差值使子系统浓度得到一定的平均化. 子系统动力学运动因而受到子系统间相互影响使发生了变化. 这种平均化作用抑制了子系统中浓度的大幅度振荡, 缩小了子系统间的浓度差.

由时间序列图 1D 可以看出, 子系统间的浓度差值 $\beta_1 - \beta_2$ 变化峰值变小, 尽管 $\beta_1 - \beta_2$ 的时间序列仍是非周期性的, 但振荡呈现出一定的规则性, 表明了系统间运动的相关性得到强化.

图 1E 给出的是 a 、 b 均为零而 $c = 0.15$ 时系统 I 运动的相图, 图中呈现出耦合对混沌的抑制作用. 与未耦合的混沌运动的相图比较可知, 振荡最大幅度没有变小, 但除中间的空白区外, 相图中又出现了多个空白区, 空白区中的运动轨线消失了, 这些轨线的消失均是耦合产生抑制作用所致. 图 1F 给出相应条件下 $\beta_1 - \beta_2$ 的时间序列, 该图曲线表明, 在大多时间段 $\beta_1 - \beta_2$ 的差值较小.

这种相关性使一子系统对另一子系统产生了约束和调控, 这种调控并没有使子系统完全同步. 显然可以利用耦合导致运动轨道的变化, 实现对系统运动状态的调控.

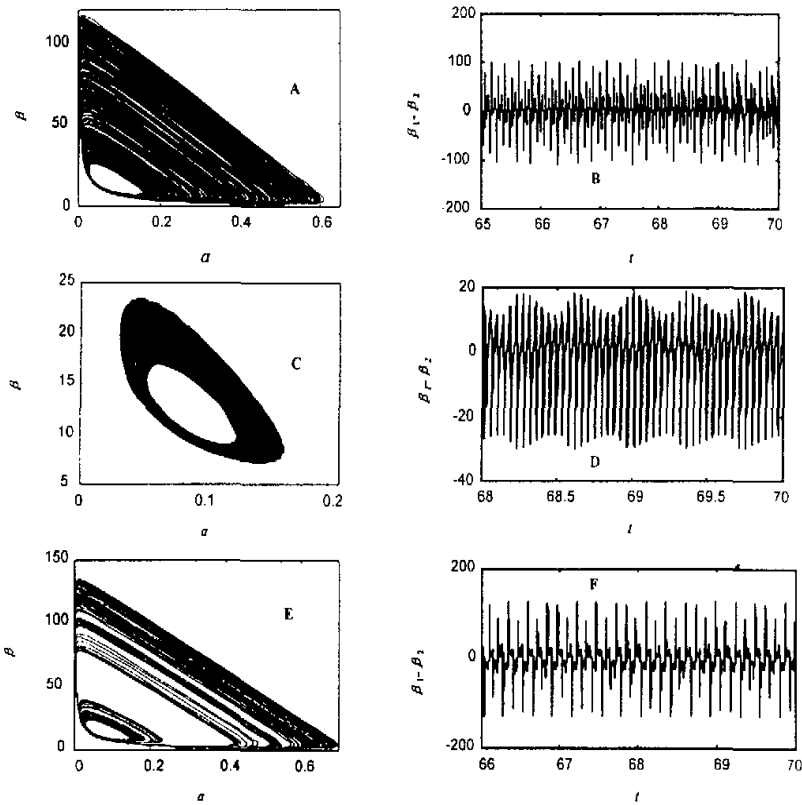


图 1 耦合强度对耦合的自催化反应子混沌动力学的影响和混沌的抑制

A、C、E: 子系统 I 的混沌动力学相图, $b=0.0025, 0.075; c=0.15;$

B、D、F: 子系统间浓度差的时间序列, $b=0.0025, 0.075; c=0.15.$

Fig. 1 The influence of coupling strength on chaotic dynamics of coupled autocatalator reaction and suppression of chaos

A, C and E: Phase diagram of chaotic dynamics for subsystem I, $b=0.0025, 0.075, c=0.15;$

B, D and F: Time series of concentration difference, $b=0.0025, 0.075, c=0.15$

4 耦合作用引发子系统间锁相与运动周期化

耦合强度增大, 子系统间相互影响使子动力学发生明显的变化, 耦合子系统的混沌态可以发生分岔, 子系统的运动轨迹由未耦合时的混沌状态变成了周期的轨线. 从图 2A 中可以清楚地看出, 当 $b=5 \times 10^{-3}$ 时, 子系统 I 中变量 β 与 α 的是处于周期 2 的运动状态, 其中也夹杂一些对周期 2 的扰动, 总体上看扰动很小. 同样子系统 II 的运动轨迹也是二周期的. 表明两个混沌子系统实现了对周期 2 运动状态的稳固. 图 2B 中的变量差 $\beta_1 - \beta_2$ 也主要呈现是周期 2 的轨线, 这正好说明两子系统均处于周期 2 的运动状态. 这种稳固化中, 两子系统保持一定的相位差, 相位差的数值不变, 呈现出很好的相关性. 由

于相位差的存在, 使子系统间不能完全同步, 而是保持基本固定的延迟, 耦合系数决定了延迟的数值, 使两子系统间相互依存. 在图 2B 中, 由 e-f-g-h-k 表示的是一个周期内的变化. 在 ef 段后半段及 fg 段的前半段, $\beta_1 > \beta_2$, 第二种物质从系统 I 向系统 II 扩散. 在 fg 段的后半段及 gh 段的前半段, $\beta_1 < \beta_2$, 第二种物质从系统 II 向系统 I 转移, 形成了系统 I 的一次“短呼-长吸”的物质转移过程, 类似地在 e-f-g-h-k 的后半个循环中, 第二种物质从系统 I 向系统 II 进行“长吸-长呼”扩散. 在耦合中的物质的转移与传递, 产生了“短吸-短呼-短吸-长呼”和“长吸-长呼-长吸-短吸”的循环, 这种通过耦合通道的“呼吸作用”恰好与周期运动相协调产生了周期运动.

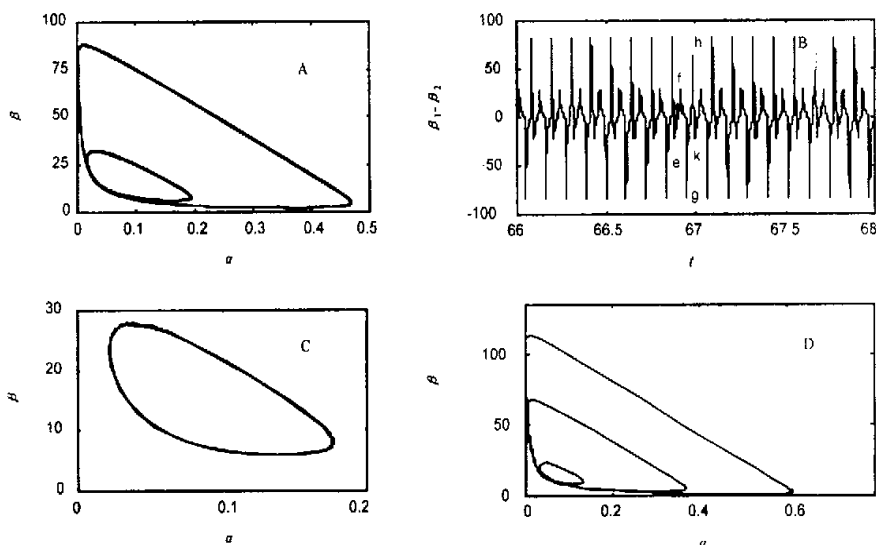


图2 耦合自催化子反应动力学的周期化

A、C、D: 子系统I的混沌动力学相图, $b=0.005, 0.050$; $c=0.20$;B: 子系统间浓度差的时间序列, $b=0.0005$

Fig. 2 Periodization of dynamics for coupled autocatalator reaction

A, C and D: Phase diagram of chaotic dynamics subsystem, $b=0.005, 0.050$; $c=0.20$ respectivelyB: Time series of concentration difference, $b=0.0005$

耦合系数增大,使子系统间的协调更容易,响应更快。 $b=0.05$ 时,子系统间的协同性得到强化,子系统不再需要用两种周期来协调,而是用在一个周期中进行调适,这时两子系统均变成了周期1的运动,图2C呈现出周期1的运动轨迹,同样地在这协同过程中两子系统间保持固定的相位差,正是由于这种相位差的存在,保证了系统间的完全协同。

图2D是 a, b 均为零而 $c=0.20$ 时的系统I运动的相图,完全变成了周期3的轨道图。 c 值的进一步加大,还会出现周期7和更多周期的轨线。

这种相关性使一子系统对另一子系统产生了约束和调控,这种调控并没有使子系统完全同步,显然可以利用耦合导致运动轨道的变化,实现对系统运动状态的调控。

5 耦合作用引发混沌运动的同步化

当 b 值继续增大,耦合强度进一步加大,子系统间的相互影响更大,产生更为复杂的动力学行为。 $b=0.1165$ 时子系统的运动相图和浓度差的时间序列分别由图3A和图3B给出。由图3A看出,处于这耦合状态下,这一运动的轨线是图中左下区域是稠密的,子系统呈现的运动处于混沌状态。从图3B可

知,在较长的时间内两子系统基本同步,基本同步的较大的时间区间在图中有两个。在这基本同步的区域内,放大后 β_1 与 β_2 仍会有很小的差异,子系统运动状态没有完全同步。每个子系统运动是混沌的,而混沌对初值的敏感依赖性,耦合产生的微小误差经过混沌的放大作用,使基本同步的两子系统变成相互远离,而且是迅速分离。时间继续推移,最终出现的是“同步—发散”这种持续不断的循环。

当 $b=0.12$ 时,耦合系数大于临界值,耦合系数大于一临界值,两子系统实现了完全的同步,处于同步状态下耦合产生的扩散也随之消失,当有噪声扰动系统时,耦合再次导致系统浓度的改变,使系统同步。混沌吸引子内轨线高度不稳定、瞬息万变、难以捕捉,长期以来在工程和应用领域总是尽量回避和设法抑制。这里正是利用混沌本身对初值的敏感性,通过耦合实现混沌运动的同步。

进一步的研究还表明,第一种变量的耦合具有类似的作用,不同变量的耦合时,对自催化子反应模型中的混沌动力学行为影响最大的是第二种变量。对于三种物质均有耦合时,同步的耦合系数的临界值会变小,更容易出现混沌的抑制、运动状态的锁相与周期化以及混沌的完全同步。

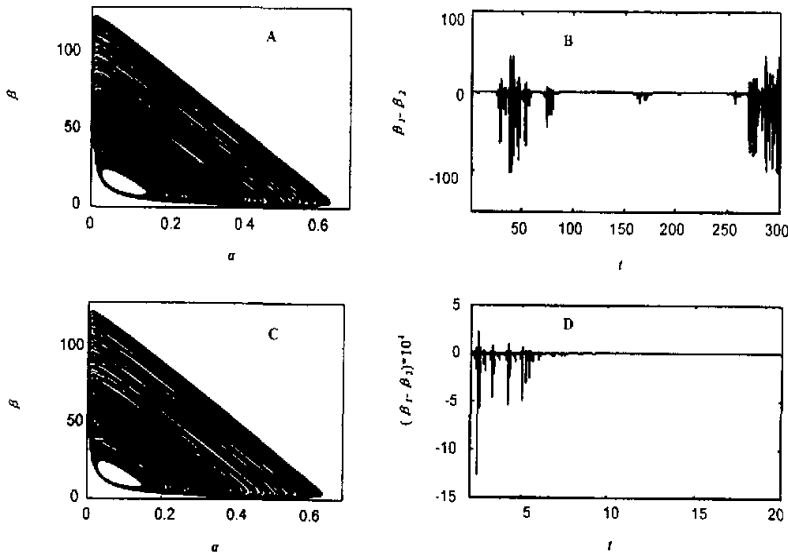


图3 耦合自催化子反应动力学的同步

A、C: 子系统1的混沌动力学相图, $b=0.1165, 0.1200$;

B、D: 子系统间浓度差的时间序列, $b=0.1165, 0.1200$ 。

Fig. 3 Synchronization of dynamics for coupled autocatalator reaction

A and C: Phase diagram of chaotic dynamics for subsystem, $b=0.1175, 0.1200$ respectively

B and D: Time series of concentration difference, $b=0.1175, 0.1200$ respectively

6 结论

反应中的每一物质的耦合都会改变系统的动力学特征, 单种物质耦合时, 第二种物质浓度的影响最显著, 只有耦合系数分别大于相应临界值时, 系统才能出现周期化和混沌同步现象。

耦合系数较小时, 耦合使子系统浓度得到一定的平均化, 其作用表现为强化系统间的相关性, 使混沌运动受到的抑制与调整, 导致一些振荡的消失和非周期振荡幅度减小。

耦合系数稍大时, 浓度差异产生的耦合作用使系统的运动状态的产生锁相与周期化, 在这种稳固化中, 两子系统保持确定的相位差, 耦合系数决定了延迟的数值, 使两子系统间相互依存。耦合中物质的转移与传递, “呼吸作用”恰好与周期运动相协调。

耦合系数较大时, 子系统间的呈现高度的协同性, 因混沌本身对初值的敏感性, 子系统间的微小差异得以迅速得到放大和调控, 两子系统实现了完全的同步。

耦合自催化反应模型能够有效地分析非均匀的

初始条件下的系统的动力学行为, 其结果不仅能很好解释非均匀性对系统动力学的影响及其产生的复杂动力学行为, 而且为耦合方法在化学混沌控制和混沌同步实现及应用提供了方法和依据, 结果具有一定的普遍性。

参 考 文 献

- [1] Hudson J L, Tsotsis T T. *Chem. Eng. Sci.*, 1994, **49**: 1493
- [2] Epstein I R, Showalter K. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 13132
- [3] Xin Houwen (辛厚文). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 388
- [4] Yang Lingfa (杨灵法), Hou Zhonghuai (侯中怀), Xin Houwen (辛厚文). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 171
- [5] Li Xueliang (李学良), Lu Daorong (鲁道荣), et al. *Metal Acta* (金属学报), 2001, **37**: 493
- [6] Jiang Yongjun (蒋勇军), Zhong Shi (钟实), Xin Houwen (辛厚文). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 161
- [7] Baba R, Shiomi Y, Nakabayashi S. *Chem. Eng. Sci.*,

- 2000, **55**: 217
- [8] Continill G, Faraoni V, Maffettone P L, Crescitelli S. *Chemical Engineering Science*, 2000, **55**: 303
- [9] Koper M T M. Oscillations and Complex Dynamical Bifurcations in Electrochemical Systems, In I. Prigogine, S A Rice, *Advances in Chemical Physics*, Vol. 92. New York, Wiley, 1996.
- [10] Li Xueliang (李学良), He Jianbo (何建波), Lu Daorong (鲁道荣), Wang Hualin (王华林). *CHEMISTRY Online*(化学通报(网络版)), 2000, **2**: 000277
- [11] Shinbrot T, Grebogi C, Ott E, et al. *Nature*, 1993, **363**: 411
- [12] Parmananda P, Jiang Yu. *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**: 4532
- [13] Song Hao (宋浩), Cai Zunsheng (蔡遵生), Zhao Yuezhuang (赵学庄), et al. *Science in China B* (中国科学B辑), 2000, **30**: 8
- [14] Song H, Li Y N, Chen L, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. (PCCP)*, 1999, **1**: 813
- [15] Kiss I Z, Gaspar V, Nyikos L, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 8668
- [16] Peng B, Scott S K, Showalter K. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 5243
- [17] Scott S K, Peng B, Tomlin A S, et al. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**: 1134

Coupling Action and Chaos Synchronization of Coupled Reaction Model of Chemical Autocatalator*

Li Xueliang**, He Jianbo, Lu Daorong, Wang Hualin
(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract A new-coupled model of chemical chaos reaction for autocatalator is presented for studying couplingaction between the subsystems of chemical autocatalator. The chaotic dynamics for the model is investigated by changing coupling coefficient. The results show that the coupling can apparently change the dynamics for the model, intensify the correlation between subsystems, and result in the diminution of amplitude for aperiodical oscillations and the disappearance of some oscillations. The regulation, suppression, periodization and synchronization of the subsystem dynamics of the coupled autocatalator reaction are in turn exhibited with the increase of the coupling coefficient between subsystems. Although the coupling of every substance concentration in the reaction can change the dynamics behavior of the system, the influence of the concentration of the second species is the most important of the three substances. The results can explain the impact of the asymmetry on system dynamics and complicated behavior. It is proved that the coupling is feasible to control chaotic behavior, stabilize high periodical orbits and implement chaos synchronization in nonlinear chemical reaction.

Key words Autocatalator, Chaotic reaction model, Coupling action, Chaos synchronization

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29976009), Academic Key Teacher Foundation of Education Ministry (200601B2), the National Natural Science Foundation of Anhui province (01044302).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: xlli@mail.hf.ah.cn