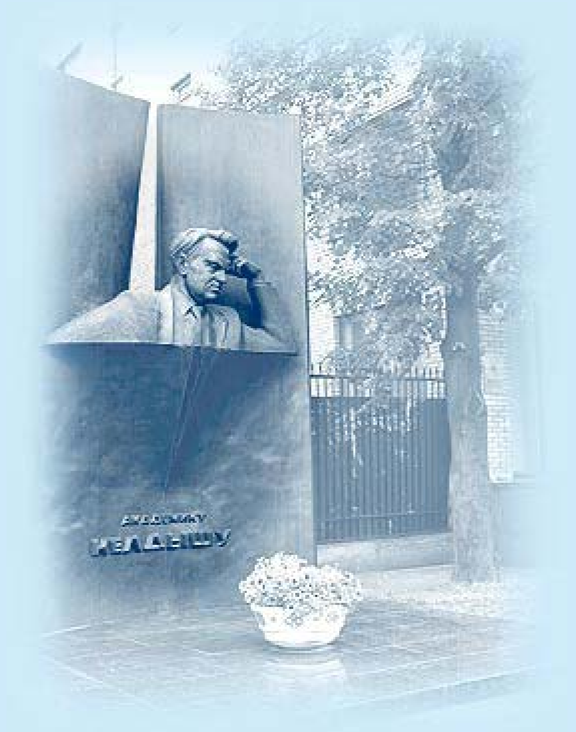
ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 12 за 2020 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Малинецкий Г.Г., Клочков А.К.

Моделирование колебательных химических реакций с хаотическим поведением

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Малинецкий Г.Г., Клочков А.К. Моделирование колебательных химических реакций с хаотическим поведением // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2020. № 12. 18 с. http://doi.org/10.20948/prepr-2020-12
URL: http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2020-12

О р д е н а   Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Р о с с и й с к о й   а к а д е м и и   н а у к

Г.Г. Малинецкий, А.К. Клочков

Моделирование колебательных химических реакций с хаотическим поведением

Москва — 2020

Малинецкий Г.Г., Клочков А.К.

Моделирование колебательных химических реакций с хаотическим поведением

В работе исследуется моделирование колебательных химических реакций с хаотическим поведением на основе классической модели О. Рёсслера. Численно рассчитаны аттракторы системы и ляпуновские показатели при изменении одного из параметров. Исследован сценарий перехода от порядка к хаосу. Качественно описано поведение решения системы в хаотическом режиме. По сечению Пуанкаре построены автокорреляционные функции, инвариантные меры ряда величин и одномерные отображения некоторых интересных аттракторов. Осуществлено качественное сопоставление бифуркационных диаграмм исходной системы и полученного одномерного отображения.

Ключевые слова: хаос, аттрактор, ляпуновские показатели, сечение Пуанкаре, численные методы, система Рёсслера, семейство одномерных отображений

Georgy Gennadiyevich Malinetsky, Alexey Konstantinovich Klochkov

Simulation of oscillatory chemical reactions with chaotic behavior

The present paper deals with the simulation of oscillatory chemical reactions with chaotic behavior based on the classical model of O. Rössler. The attractors of the system and Lyapunov exponents are numerically calculated when one of the parameters changes. The transition scenario from order to chaos is investigated. System solution behavior in chaotic mode is described qualitatively. Autocorrelation functions, invariant measures of some quantities, and one-dimensional maps of some interesting attractors are constructed using the Poincare section. A qualitative comparison of bifurcation diagrams by the original system and the resulting one-dimensional map is performed.

Key words: chaos, attractor, Lyapunov exponents, Poincaré section, numerical method, Rössler system, one-dimensional maps family

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 19-01-00602-а, 18-511-00008-Бел_а)

Оглавление

Введение

Одним из наиболее значимых результатов экспериментальной физики XX века стало открытие колебательной химической реакции Белоусова-Жаботинского и последующее обнаружение колебательных реакций с хаотическим поведением.

Колебательные химические реакции уже несколько десятилетий привлекают пристальное внимание со стороны представителей различных наук – химиков, физиков, биофизиков, биологов, технологов и т.д. На примере таких реакций иллюстрируется множество интересных физических явлений. Математики также активно изучают такие явления, ведь тут возникают необычные математические объекты и модели [1]. Одна из таких моделей и рассмотрена в работе.

На основе вычислительного эксперимента рассматриваются модель колебательных химических реакций, предложенная О. Рёсслером [2]. В отличие от классической модели Лоренца [3], она исследована существенно хуже. Кроме того, в модели Лоренца переменные – амплитуды Фурье-гармоник, полученные в результате применения метода Галёркина. Они не очень хорошо описывают течение в изучаемой гидродинамической системе. Здесь, напротив, координаты имеют смысл концентраций химических веществ (точнее, функций от них) в реакторе с перемешиванием, что гораздо ближе к реальности.

В работе используется классический для таких задач математический аппарат: расчёт ляпуновских показателей, построение сечений Пуанкаре, бифуркационных диаграмм и упрощенных моделей.

Анализ поведения системы

Модель О. Рёсслера описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = -y - z \\ \dfrac{dy}{dt} = x + ey \\ \dfrac{dz}{dt} = f + xz - gz \end{cases} \qquad (1)$$

$$e = f = 0.2,\ 2.0 \le g \le 5.0$$

Особые точки системы (1):

$$\left\{ x_{1,2} = \frac{g \pm \sqrt{g^2 - 4ef}}{2}; \quad y_{1,2} = -\frac{g \pm \sqrt{g^2 - 4ef}}{2e}; \quad z_{1,2} = \frac{g \pm \sqrt{g^2 - 4ef}}{2e}; \right\}$$

Численное интегрирование системы осуществлялось явным методом Рунге-Кутты четвертого порядка точности с адаптивным выбором шага τ, который в расчетах не опускался ниже значения 0.002.

Как видно на рис. 1, одна особая точка лежит внутри траектории системы, а вторая снаружи. Ниже представлено решение системы (1) в проекции на плоскость (x, y) фазового пространства и неподвижные точки.

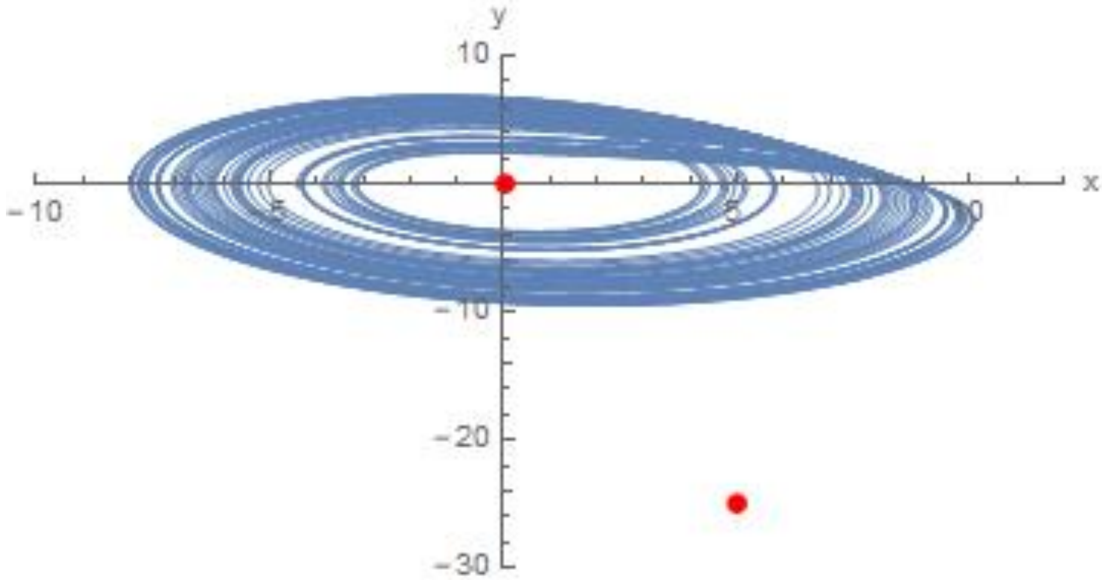


Рис. 1. Аттрактор для параметров *e=f=0.2*, *g=5.0*

Значение координат особых точек в этом случае:

$$P1 = \{0.00801284; \quad -0.0400642; \quad 0.0400642;\}$$

$$P2 = \{4.99199; \quad -24.9599; \quad 24.9599;\}$$

Отметим, что при изменении параметра g неподвижные точки всегда будут находиться в подобном положении относительно траекторий динамической системы. Тип точек – неустойчивые фокусы.

Устойчивость неподвижных точек можно исследовать по собственным значениям и собственным векторам. Матрица Якоби системы

$$J = \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 1 & e & 0 \\ z & 0 & x - g \end{pmatrix}.$$

В общем случае для нахождения собственных значений нужно решить кубическое уравнение. Собственные значения и собственные векторы рассчитывались с помощью внутренней функции системы компьютерной алгебры Wolfram Mathematica, ниже приведены результаты для значений параметров *e=f=0.2*, *g=5.0*:

Для “наружной” неподвижной точки: $J(P2)$

$$\lambda_1 = -5.9178710^{-6} + 5.09493i \qquad \lambda_2 = -5.9178710^{-6} - 5.09493i \qquad \lambda_3 = 0.191999$$

$$v_1 = \begin{pmatrix} 0.000314068 + 0.199847i \\ 0.0391618 - 0.00159897i \\ 0.979043 \end{pmatrix} \qquad v_2 = \begin{pmatrix} 0.000314068 - 0.199847i \\ 0.0391618 + 0.00159897i \\ 0.979043 \end{pmatrix} \qquad v_3 = \begin{pmatrix} 0.00566182 \\ -0.707639 \\ 0.706552 \end{pmatrix}$$

Для “внутренней” неподвижной точки: $J(P1)$

$$\lambda_1 = -4.98425 \qquad \lambda_2 = 0.0961307 + 0.995341i \qquad \lambda_3 = 0.0961307 - 0.995341i$$

$$v_1 = \begin{pmatrix} 0.189525 \\ -0.0365578 \\ 0.981195 \end{pmatrix} \qquad v_2 = \begin{pmatrix} 0.70736 \\ -0.073363 - 0.70301i \\ 0.005364 - 0.001049i \end{pmatrix} \qquad v_2 = \begin{pmatrix} 0.70736 \\ -0.073363 + 0.70301i \\ 0.005364 + 0.001049i \end{pmatrix}$$

Рассмотрим типичный для системы (1) хаотичный аттрактор (значение параметров *e=f=0.2, g=5.0*) в фазовом пространстве рис. 2.

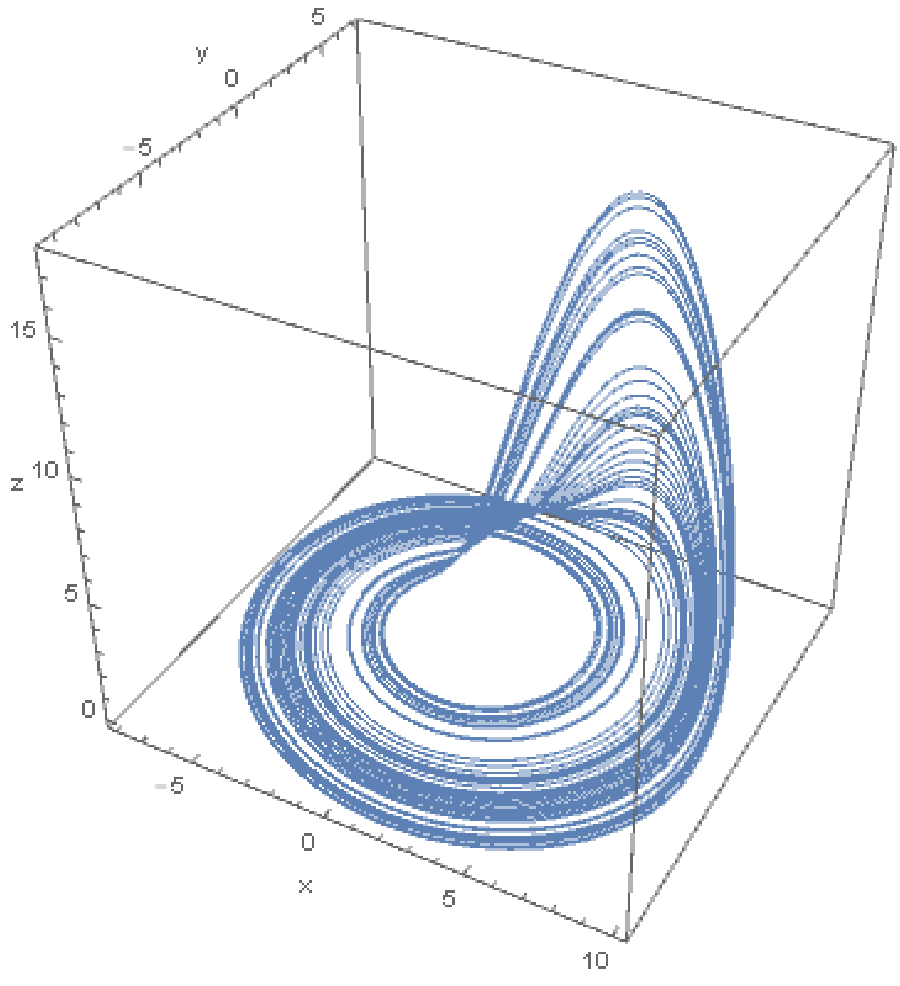


Рис. 2. Типичный аттрактор системы (1)

Из рисунка видно, что траектория системы какое-то время находится в плоскости (x, y), затем взмывает вверх в положительном направлении оси z, и снова опускается на плоскость.

Рассмотрим отдельно проекции интегральной кривой $x(t)$ и $z(t)$, решения системы (1) на некотором отрезке времени (от 110 до 120) (см. рис. 3).

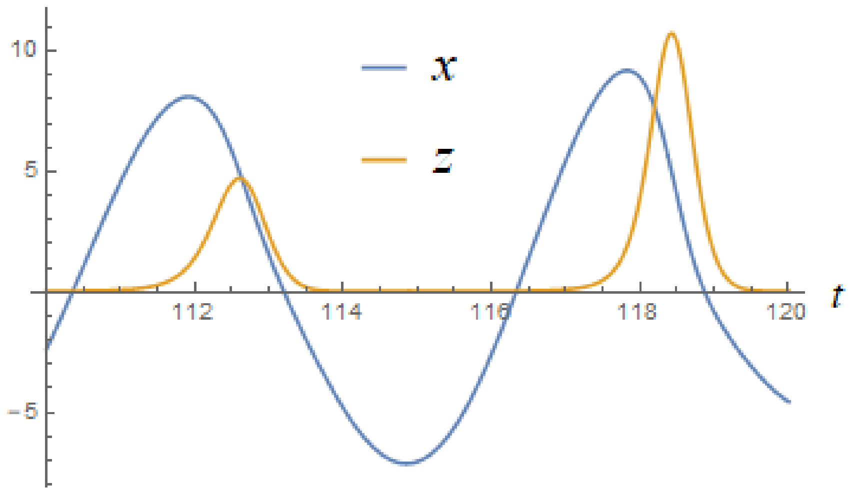


Рис. 3. Траектории $x(t)$ и $z(t)$

Из рис. 3 видно, что вначале функция $x(t)$ монотонно возрастает, как и функция $z(t)$. Правая часть уравнения для $x(t)$ содержит слагаемое $-z$, поэтому при достижении некоторого значения функцией $z(t)$, она заставляет убывать функцию $x(t)$. Чтобы понять, почему затем убывает функция $z(t)$, рассмотрим рис. 4.

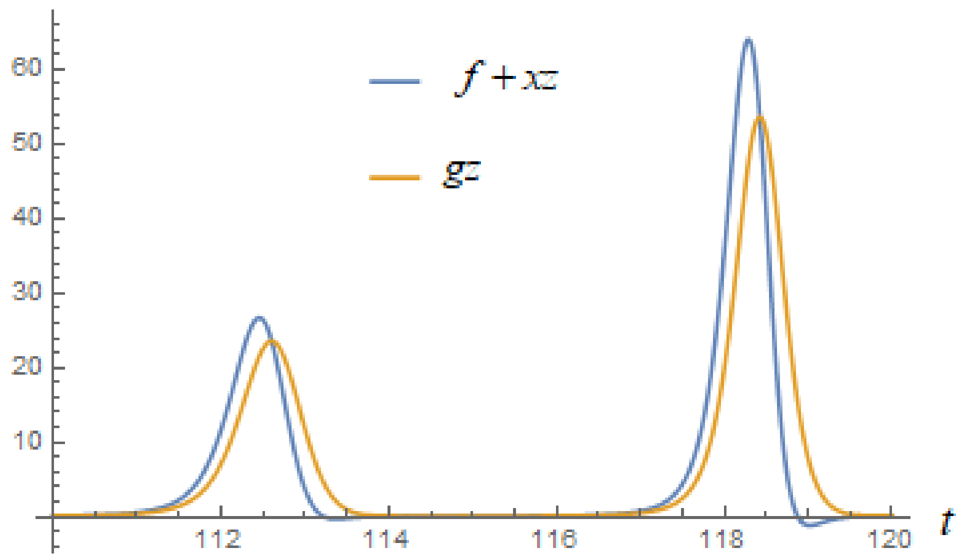


Рис. 4. Две функции правой части уравнения для z

На рис. 4 построены две функции (на том же отрезке времени), разность которых есть правая часть уравнения для $z(t)$. Пусть функция $F_2(t) = gz(t)$ и $F_1(t) = f + x(t)z(t)$. Пока возрастает $F_1(t)$, растет и $z(t)$. В какой-то момент функция $F_1(t)$ начинает убывать, так как она зависит от $x(t)$. Затем наступает момент времени, когда $F_2(t) > F_1(t)$, а так как функция $F_2(t)$ входит в правую часть уравнения для $z(t)$ с отрицательным знаком, то она заставляет убывать функцию $z(t)$. Поэтому при движении по траектории периодически наблюдаются взмывания вверх и последующее скатывание вниз.

Динамика функций на рис. 4 очень напоминает поведение переменных в системе хищник-жертва, в которых численность “хищников” следует за доступным количеством “жертв”. Однако важное отличие состоит в непериодичности динамики данной модели.

Этот процесс повторяется с непостоянным “периодом” (временем возвращения в окрестность плоскости $z = 0$) рис. 5а. Для этого конкретно примера средняя величина периода колебаний составляет $T = 5.84043$, а дисперсия $\sigma_T = 0.105523$. Амплитуда таких “всплесков” тоже непостоянна рис. 5б.

а б

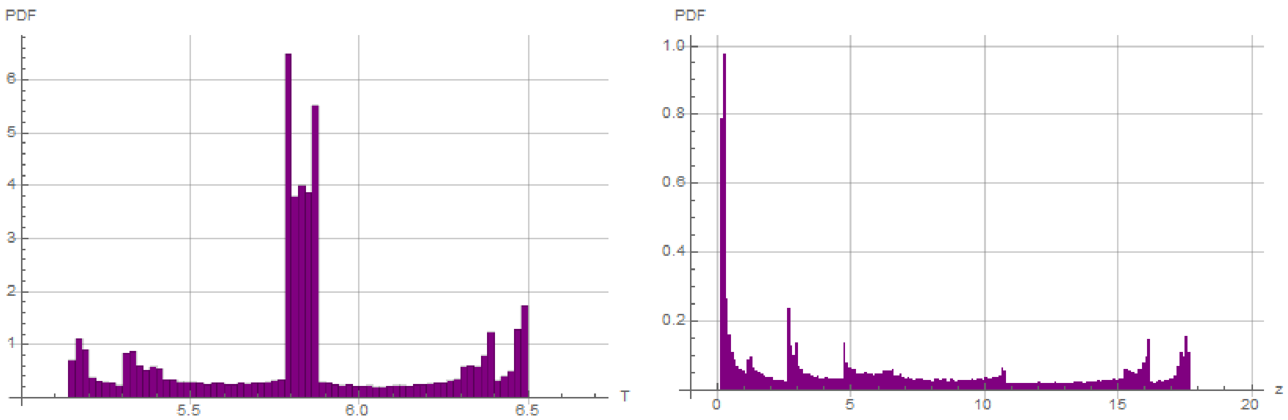


Рис. 5 Распределение периода и амплитуды колебаний

По изображениям видно, что у распределений есть набор всплесков, что говорит о наличии “любимых”, т.е. наиболее часто встречающихся амплитуд и “периодов”.

Такие результаты относительно “периода” колебаний и амплитуды справедливы для хаотического движения по странному аттрактору. Для параметров g, когда наблюдаются постоянные циклы, “период” и амплитуда колебаний принимают конечное число значений и повторяются последовательно.

Ляпуновские показатели

Удобным инструментом исследования динамических систем могут служить ляпуновские показатели. Они характеризуют изменение k-мерного объема в фазовом пространстве, другими словами, показывают, как ведут себя во времени изначально близкие траектории [3].

В трехмерных системах, помимо устойчивых точек и предельных циклов, аттракторами могут быть инвариантные торы и странные аттракторы [4]:

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (-,-,-)$ – устойчивый фокус или узел;

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (-,-,0)$ – устойчивый предельный цикл;

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (-,0\,,0)$ – устойчивый тор;

$(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = (-,0,+)$ – странный аттрактор;

За основу расчета ляпуновских показателей была взята работа [5]. Исходная система уравнений интегрировалась вместе с системой (системами) уравнений в вариациях на интервале $\tau = 0.05$ $K=10000$ раз. Итоговое расчетное время интегрирования $t=500$.

Ляпуновские показатели рассчитывались для разных значений параметра g. На рис. 6 показаны зависимости значения ляпуновских показателей при изменении параметра g.

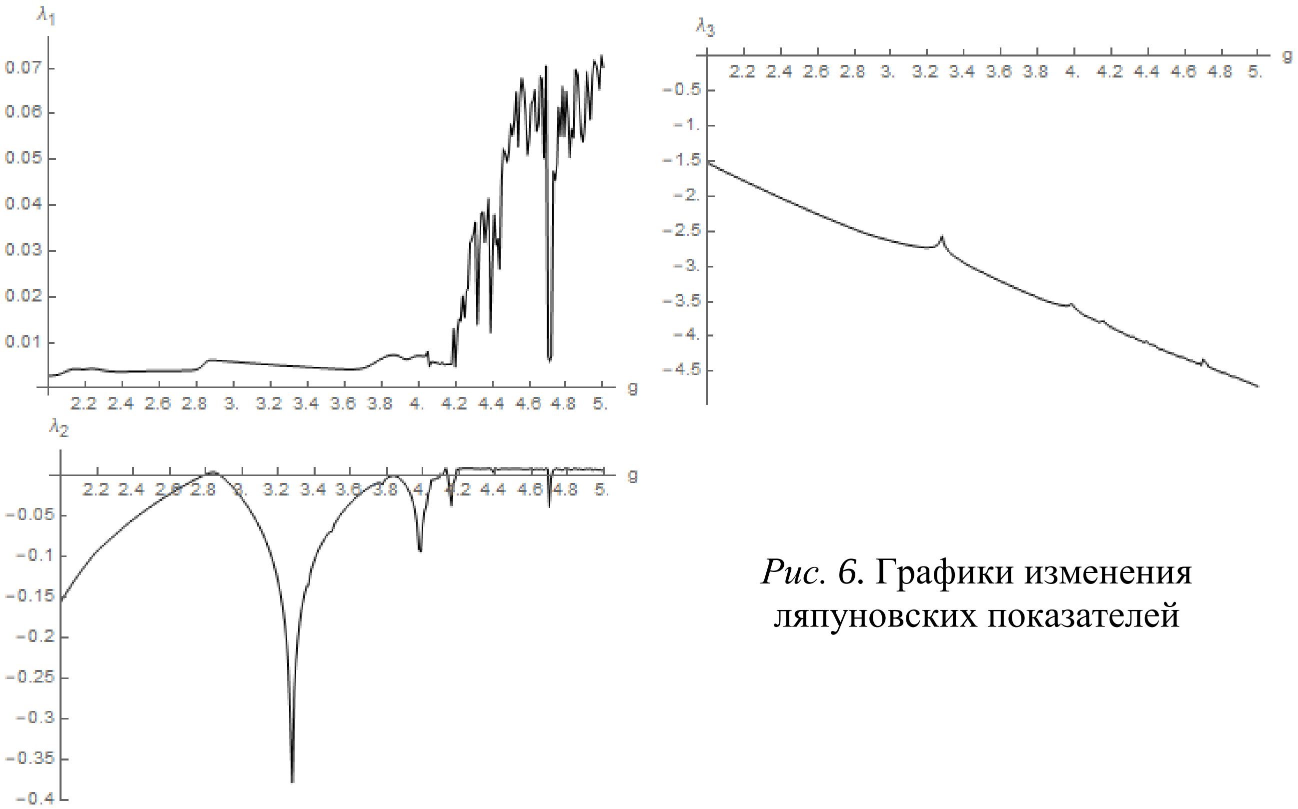


Рис. 6. Графики изменения ляпуновских показателей

Значение старшего ляпуновского показателя λ_1 для $g = [2.0,\ 4.2]$ можно считать равным 0, так как при увеличении количества итераций K они стремятся к нулю. Рис. 7 отражает процесс сходимости старшего ляпуновского показателя к нулевому значению для параметра *g=2.0*.

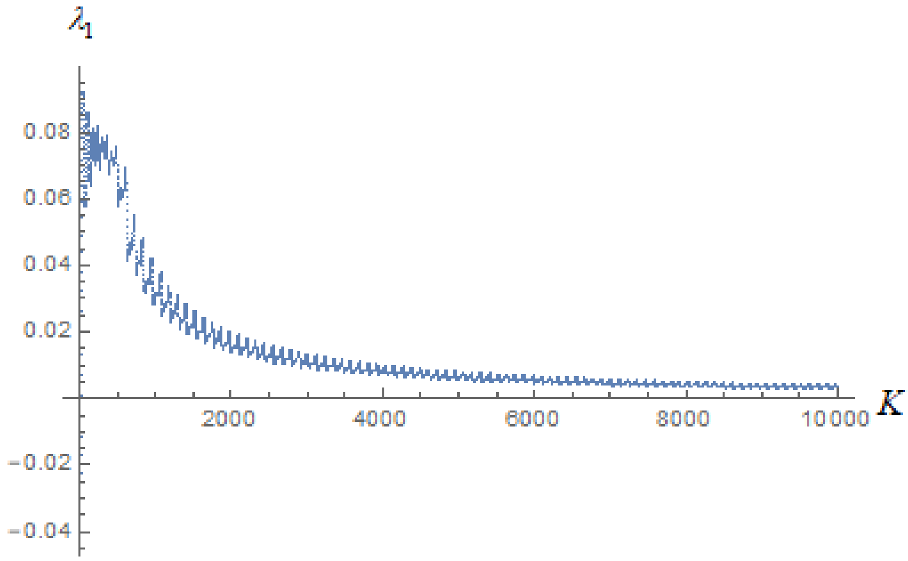


Рис. 7. Сходимость старшего ляпуновского показателя к нулю для g=2.0

Вместе с тем в достаточно большом диапазоне параметров, как видно на рис. 6, $\lambda_1 > 0$, следовательно, при этих значениях параметров у системы (1) есть странный аттрактор.

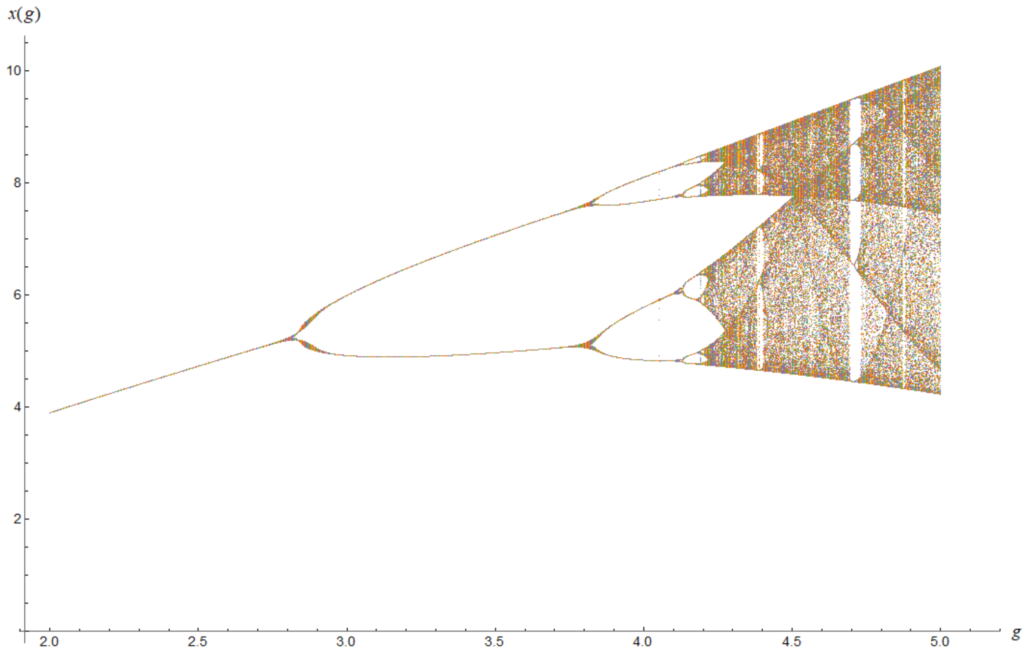
Бифуркационная диаграмма

Еще одним хорошим инструментом для исследования сценария перехода от порядка к хаосу служит бифуркационная диаграмма. Для изображения диаграммы построим график $x(g)$. По вертикали отложим значения x_i – координаты пересечения с плоскостью Пуанкаре *y=0* при *x>0*, лежащие на устойчивом цикле или другом аттракторе, а по горизонтали g – значение параметра в пределах от 2.0 до 5.0.

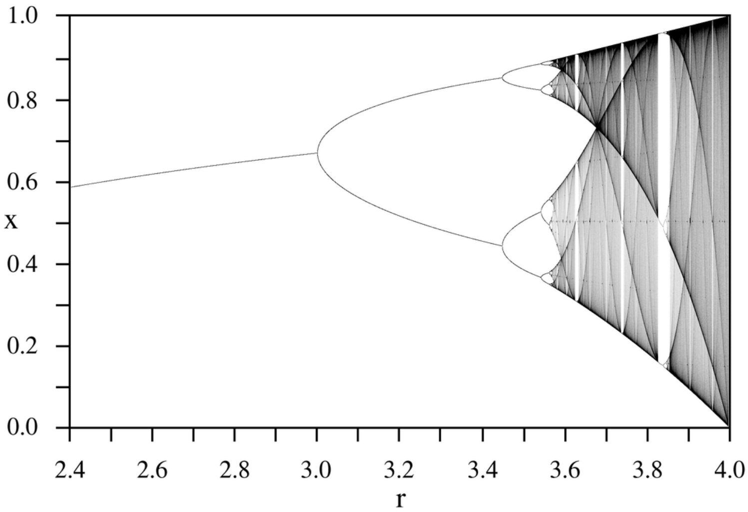
Стоит отметить, что значения x_i симметричны относительно горизонтальной оси (*x=0*), для наглядности изображена только верхняя полуплоскость.

Можно наблюдать усложнение устойчивых циклов (удвоение периода) и переход к хаосу в соответствии со сценарием Фейгенбаума [3]. Интересно, что среди хаоса возникают периодическое движение и окна периодичности. Также наблюдаются “острова” с хаотическим поведением.

Бифуркационная диаграмма для рассматриваемой модели удивительно напоминает таковую для логистического отображения. Результат представлен на рис. 8.



Исходная система



Логистическо е отображение

Рис. 8. Бифуркационная диаграмма

Исследование аттракторов системы

Ниже представлены некоторые интересные аттракторы системы для разных значений параметра *g*, а также такие их характеристики, как ляпуновские показатели, сечение Пуанкаре плоскостью *y=0* при *x>0*, инвариантная плотность вероятности значений в сечении и автокорреляционная функция.

- Ляпуновские показатели, как уже отмечалось, определяют скорость разбегания близких точек под действием отображения [4].

– Сечение Пуанкаре позволяет перейти от исследования *m* (в нашем случае *m=3)* дифференциальных уравнений к *m-1*-мерному отображению [3].
– Инвариантная плотность вероятности служит “мерой” того, как плотно точки итерационной последовательности распределяются на интервале [3, 4].
– Корреляционная функция показывает, насколько отклонения от среднего значения, вычисленные через *m* шагов, связаны в среднем друг с другом [6]. Для хаотического поведения системы она экспоненциально спадает до нуля, для циклических случаев функция ведет себя как периодическая.

Приведем примеры конкретных аттракторов для демонстрации всех перечисленных характеристик.

Рассмотрим значение параметров *e=f=0.2, g=4.0:*

Ляпуновские показатели для такого набора принимают значения

$$\lambda_1 = 0.0004593985, \lambda_2 = -0.0936728235, \lambda_3 = -3.5456514607\,.$$

Следовательно, это должен быть устойчивый предельный цикл согласно [4]. На рис. 9 видно, что в структуре аттрактора проявляется циклический характер движения. Это цикл S^4 – прежде чем вернуться в начальное состояние точка в фазовом пространстве делает 4 оборота вокруг оси *y=0, x=0.*

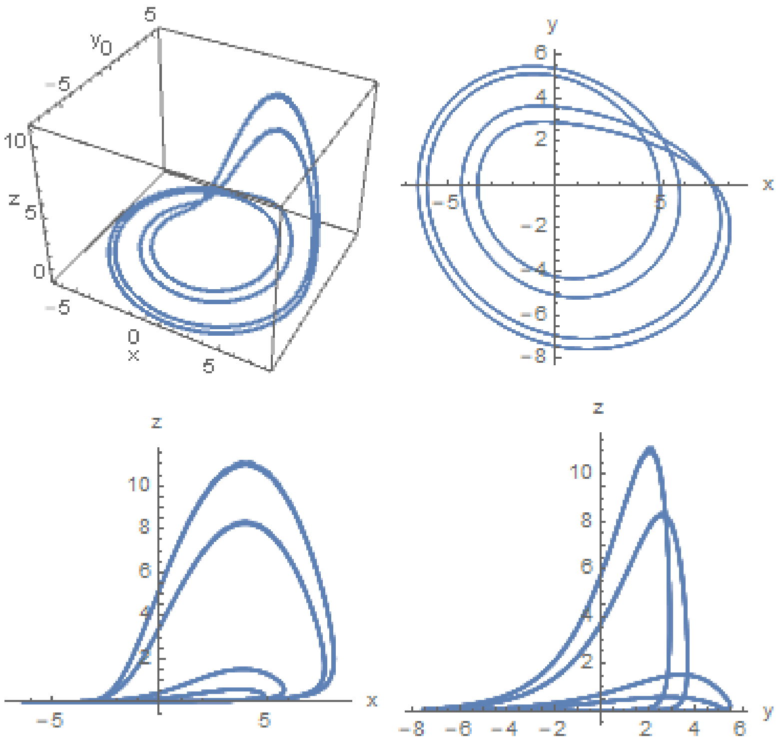


Рис. 9. Видовые проекции аттрактора *e=f=0.2, g=4.0*

На рис. 10а изображено сечение Пуанкаре плоскостью *y=0* при *x>0*, в котором видно, что эта плоскость пересекается всего 4 раза. В таком случае плотность вероятности распределения величины *x* в сечении задается как на рис. 10б, что при $\Delta x \to 0$ приведет к сумме дельта-функций.

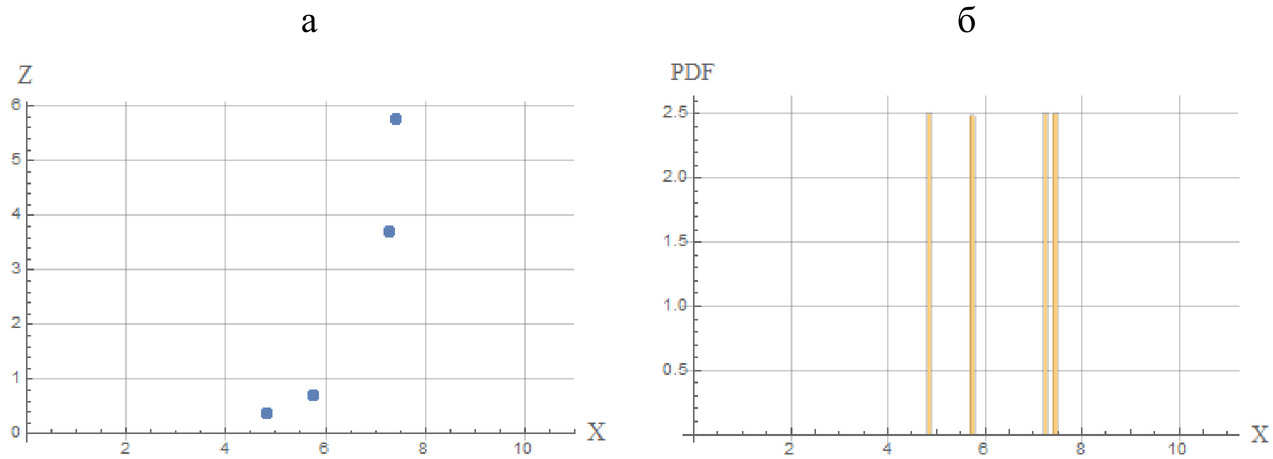


Рис. 10. Сечение Пуанкаре (а) и плотность вероятности (б)

В структуре автокорреляционной функции проявляется периодичность (см. рис. 11), что также подтверждает наличие предельного цикла у данного аттрактора.

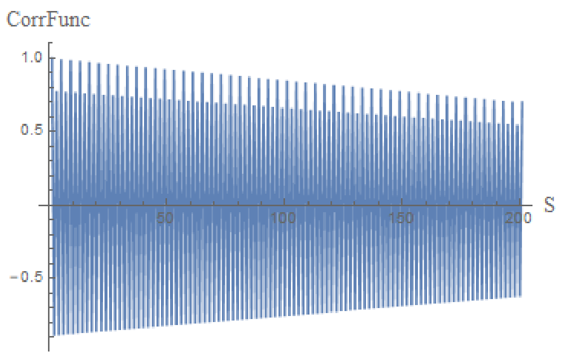


Рис. 11. Автокорреляционная функция

Здесь *S* – относительное время ($S = |t' - t''|$).

Все перечисленные выше характеристики являются хорошими критериями поведения системы. Далее на примерах других аттракторов покажем это.

Рассмотрим значение параметров *e=f=0.2, g=4.3*. Согласно рис. 8 это должен быть странный аттрактор с хаотическим характером движения. Ляпуновские показатели для такого набора принимают значения

$$\lambda_1 = 0.0316523213, \lambda_2 = 0.0005534849, \lambda_3 = -3.9655895323.$$

Старший показатель больше нуля, что свидетельствует в пользу хаоса. По теории для аттракторов динамических систем с непрерывным временем, кроме особых точек, один из ляпуновских показателей должен быть равен нулю. Значение λ_2 показывает, с какой точностью мы вычисляем ляпуновские показатели. На рис. 12 изображены видовые проекции аттрактора, в которых явно наблюдается хаотическое движение.

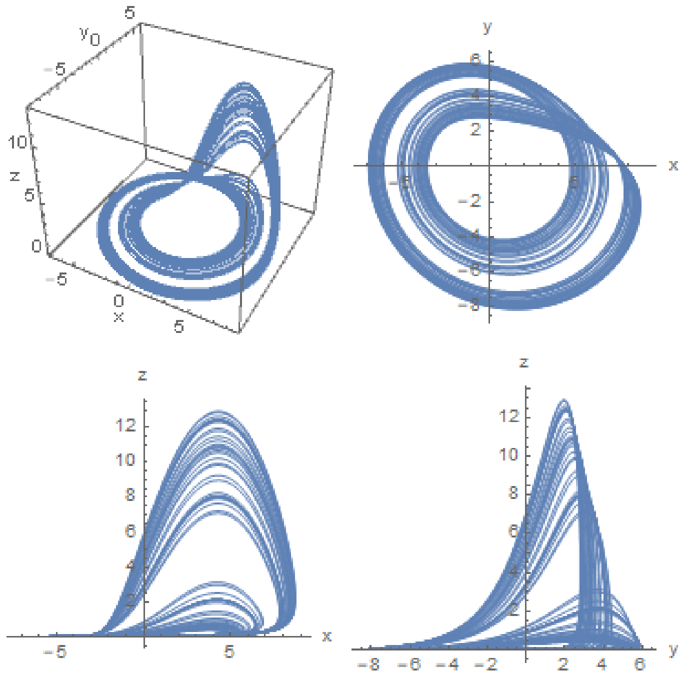


Рис. 12. Видовые проекции аттрактора *e=f=0.2, g=4.3*

На рис. 13а изображено сечение Пуанкаре с двумя явно разделенными участками (в ряде работ такие аттракторы называют “шумящими циклами” типа χ^2 [6]), внутри каждого из которых наблюдается хаотическое поведение, о чем свидетельствует рис. 13б. На нём видно, что распределение вероятности становится непрерывным, по сравнению с предыдущим примером при $\Delta x \to 0$.

а б

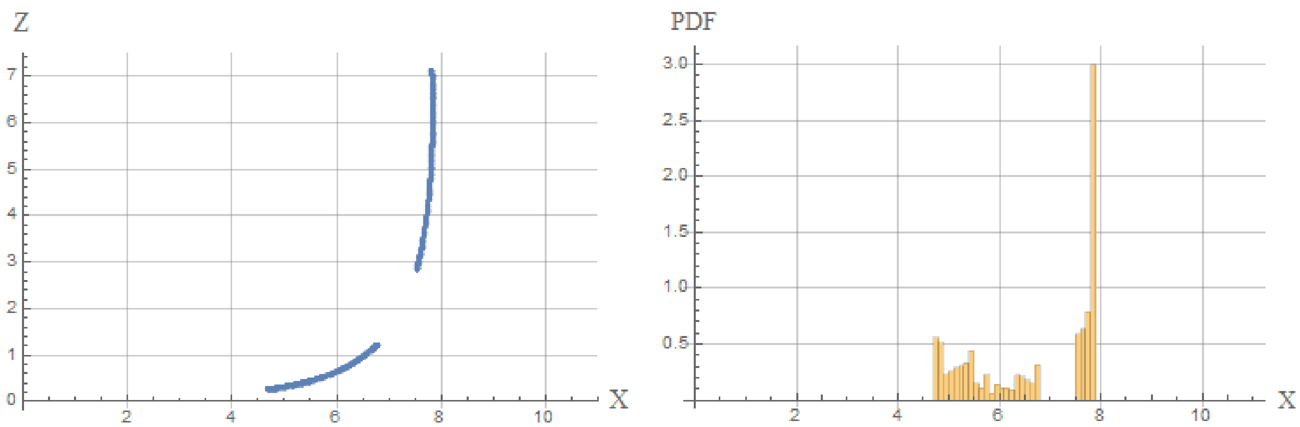


Рис. 13. Сечение Пуанкаре (а) и плотность вероятности (б)

В структуре автокорреляционной функции проявляется непериодическое затухание (см. рис. 14), что вполне логично. При хаотическом поведении предыстория должна забываться. Однако, возможно, из-за того, что в этом аттракторе есть два отдельных “острова”, функция стремится к нулю не так явно и быстро.

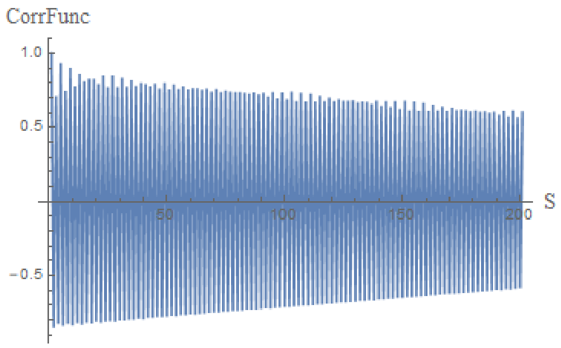


Рис. 14. Автокорреляционная функция

И, наконец, в качестве самого наглядного примера хаотического аттрактора рассмотрим значение параметров *e=f=0.2, g=5.0*. Ляпуновские показатели для такого набора параметров принимают значения

$$\lambda_1 = 0.0711892642, \lambda_2 = 0.0010210023, \lambda_3 = -4.6955215948 .$$

В рассмотренном диапазоне изменения параметра значение старшего показателя здесь оказалось наибольшим. На видовых проекция рис. 15 наблюдается абсолютное закрашивание всего аттрактора.

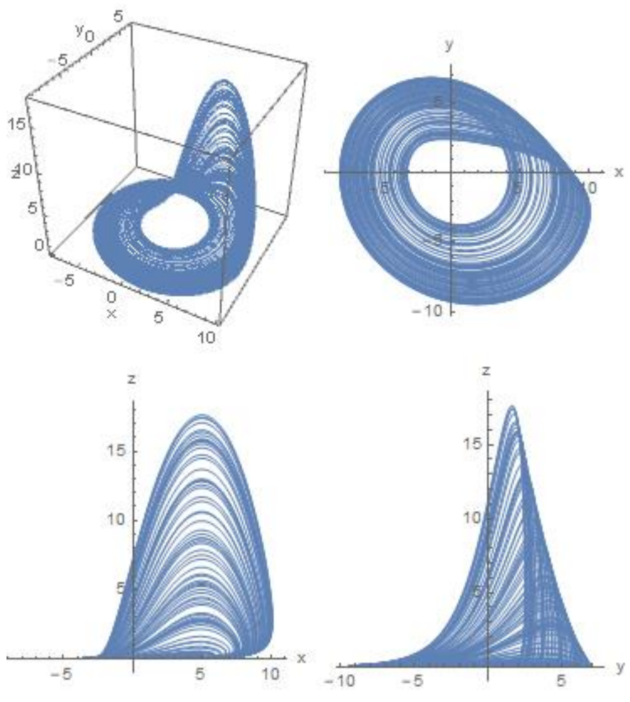


Рис. 15. Видовые проекции аттрактора *e=f=0.2, g=5.0*

На рис. 16а и 16б также проявляется хаотичность поведения системы

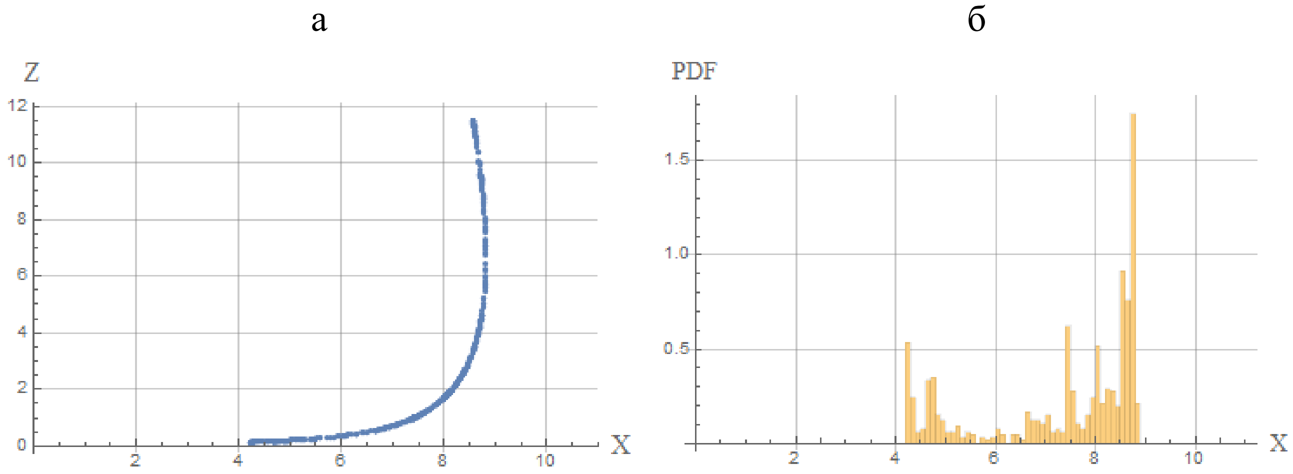


Рис. 16. Сечение Пуанкаре (а) и плотность вероятности (б)

Самым интересным в этом случае оказывается поведение автокорреляционной функции (см. рис. 17). Предыстория поведения системы быстро забывается (согласно расчётам 10-20 итераций), что говорит о наличии хаоса.

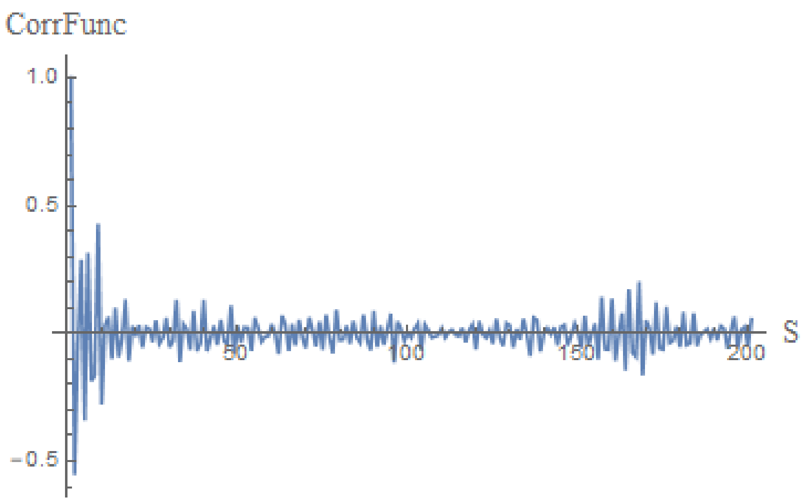


Рис. 17. Автокорреляционная функция

Проведенные расчёты показали, что мы имеем дело с “худшим” хаотическим достаточно большим положительным ляпуновским показателем и быстрым убыванием автокорреляционной функции.

Одномерное отображение

Вновь рассмотрим сечение Пуанкаре плоскостью $y=0$ при $x>0$ (рис. 16а) и в нем построим одномерное отображение z_n в себя, как показано на рис. 18 ниже (значение параметров $e=f=0.2$, $g=5.0$). Здесь $\{z_n\}$ – z-координата пересечения плоскости Пуанкаре.

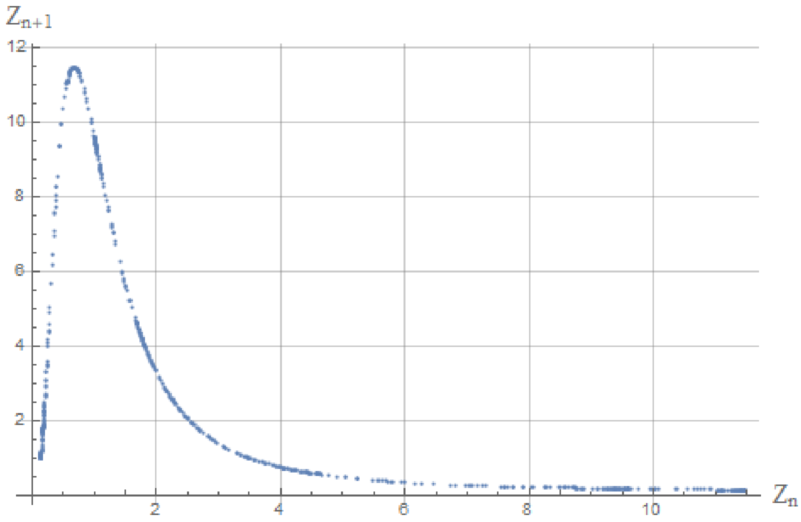


Рис. 18. Одномерное отображение *z* в себя

Так же как в логистическом отображении, наличие гладкого максимума означает, что весьма вероятна “сложная структура”, где около каждого хаотического аттрактора с $\lambda_1 > 0$ будет сколь угодно близко иметь место цикл с $\lambda_1 < 0$.

Таким образом, изучение системы (1) (или её аттрактора) сводится к изучению одномерного отображения, и в этом смысле систему (1) можно рассматривать как способ “непрерывного” получения одномерного отображения. Изучение системы при изменении параметра g сводится к исследованию семейства таких отображений, также зависящих от g.

Отсюда возникает задача поиска такого непрерывного семейства функций, которое должно хорошо приближать семейство отображений, полученных в результате численного интегрирования модели (1), то есть какая-то функция $h = F(g,z)$, где z – переменная, а g – параметр. $z_{n+1} = F(g, z_n)$.

В качестве приближения одного конкретного отображения была выбрана модель

$$az^d \exp\left[-bz^c\right]. \qquad (2)$$

На параметры *a, b, c* и *d* дополнительных условий не накладывается. В результате вычислений были построены приближения дискретных одномерных отображений непрерывными функциями при изменении параметра g. Таким образом были получены зависимости параметров модели (2) от параметра g и как результат параметрическое семейство непрерывных кривых

$$h(g,z) = a(g)z^{d(g)} \exp\left[-b(g)z^{c(g)}\right].$$

По вычисленным значения параметров *a, b, c* и *d* были получены аналитические зависимости параметров от g. Функции $a(g),\ d(g), b(g), c(g)$ были приближены следующей моделью mg^n. Значения параметров

$$a(g) = 0.810865 g^{8.16658}$$
$$b(g) = 5.3956\, g^{0.413704}$$
$$c(g) = 0.265762\, g^{0.370845}$$
$$d(g) = 1.59466\, g^{0.620338}$$

Для случая значений параметров *e=f=0.2, g=5.0* получаем следующие результаты, на рис. 19 показано сопоставление дискретного одномерного отображения и его непрерывного приближения.

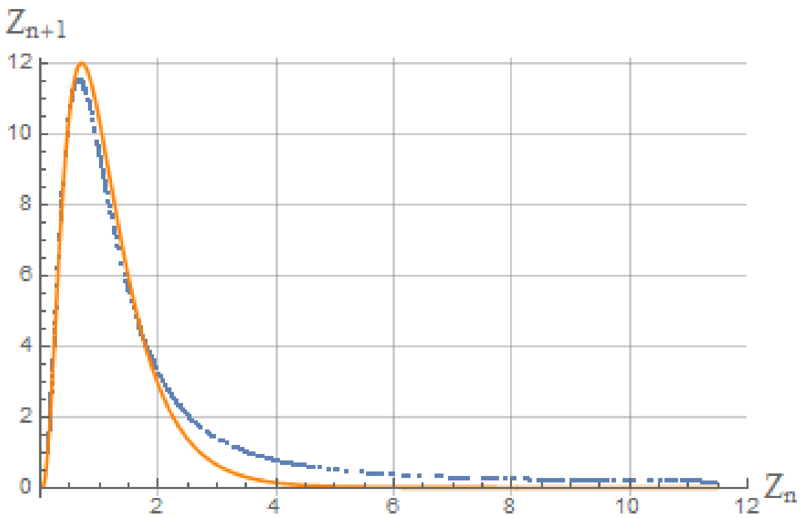


Рис. 19. Дискретное одномерное отображение и его непрерывное приближение

Для демонстрации качественного соответствия, полученного непрерывного одномерного отображения и исходной модели на рис. 20 приведены бифуркационные диаграммы. По вертикали первого графика отложены значения z_i – координаты пересечения траектории решения системы (1) с плоскостью Пуанкаре *y=0* при *x>0*, лежащие на устойчивом цикле или другом аттракторе, для второго графика z_i – значения, к которым сходится отображение $z_{n+1} = F(g, z_n)$ после нескольких итераций. По горизонтали *g* – значение параметра в пределах от 2.0 до 5.0 для исходной системы, и от 2.5 до 4.2 для семейства одномерных отображений.

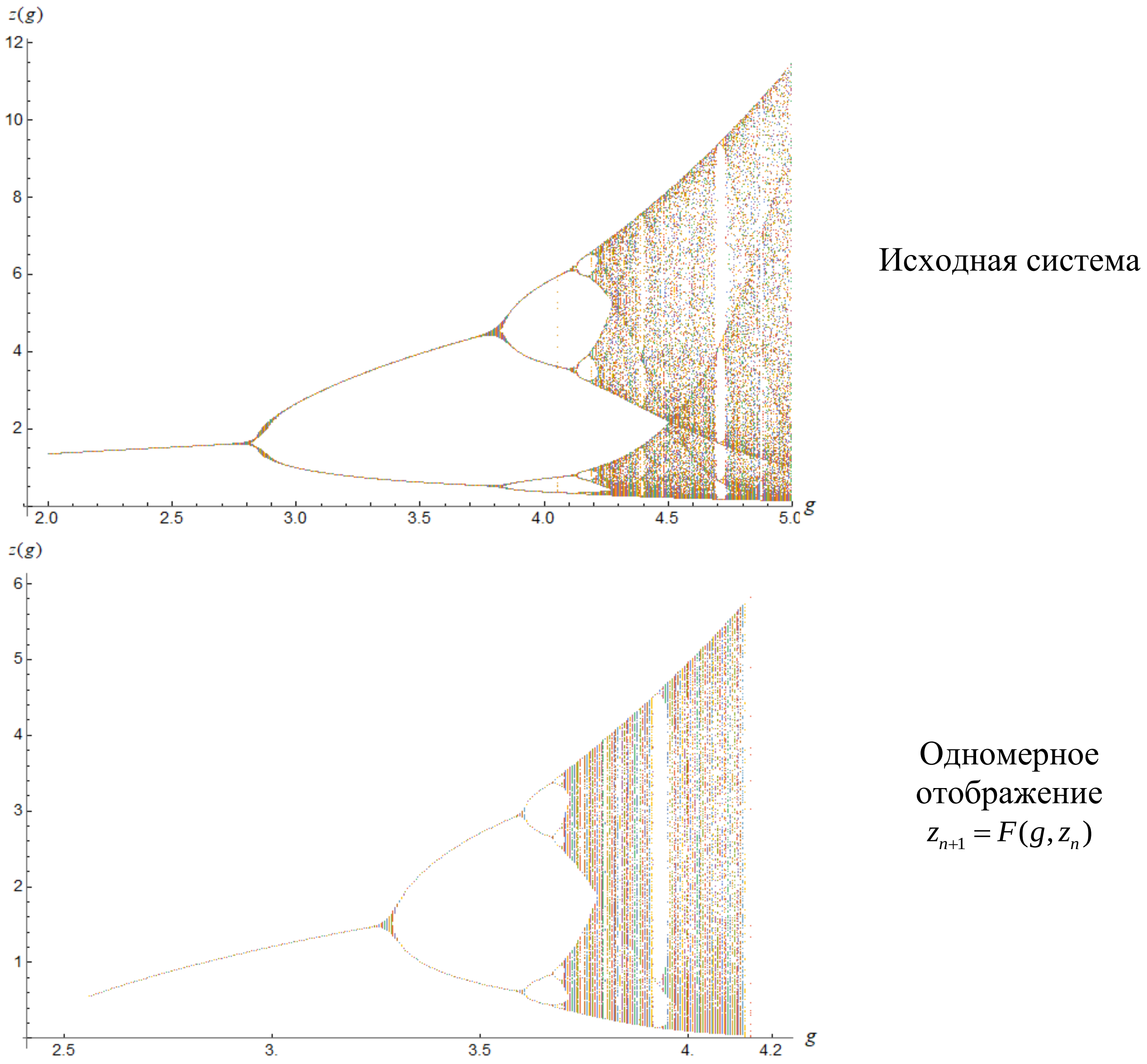


Рис. 20. Бифуркационные диаграммы переменной *z* по параметру *g*

Таким образом, получено семейство непрерывных отображений, характеризующих поведение динамической системы (1). Для изучения таких отображений разработан гораздо более простой и наглядный математический аппарат, нежели для систем трех обыкновенных дифференциальных уравнений с непрерывным временем [6].

Заключение

В работе рассмотрена математическая модель колебательной химической реакции на основе классической модели О. Рёсслера. Нелинейность модели приводит к возникновению уникальных свойств поведения системы. В реальных технических приложениях эти свойства могу приводить к интересным явлениям, которые могут мешать или быть использованы во благо.

В работе наглядно показаны преимущества математического аппарата, свойственного для исследования подобных систем. Были рассчитаны ляпуновские показатели для заданного диапазона изменения параметра, построена бифуркационная диаграмма, а также сечения Пуанкаре и автокорреляционные функции некоторых интересных аттракторов.

Для расчетов характеристик системы и визуализации результатов использовалась система компьютерной алгебры Wolfram Mathematica.

Предложен способ построения одномерного непрерывного отображения. Такой метод позволяет свести исследование системы дифференциальных уравнений к изучению семейства одномерных отображений. Методы исследования таких отображений разработаны намного лучше, чем систем дифференциальных уравнений со странными аттракторами. Однако переход от одного описания к другому потребовал численных расчетов.

Список литературы

1. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 148 с.
2. Rössler O.E. Chaotic behavior in simple reaction system. Zeitschrift für Naturfoschung A, 31, 1976. – p.259-264.
3. Малинецкий Г.Г. Математические основы синергетики: Хаос, структуры, вычислительный эксперимент. Изд. 8-е. – М.: ЛЕНАНД, 2017. – 312 с.
4. Шашихин В.Н. Хаос и нелинейная динамика. Регулярная и хаотическая динамика: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2010. – 210 с. URL: http://elib.spbstu.ru/dl/2890.pdf/info
5. Sandi M. Numerical Calculation of Lyapunov Exponents. The Mathematical Journal. 1996 – p.78-84.
6. Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука. гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – 544 с.