

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Волны и динамические структуры в реакционно-диффузионных системах. Реакция Белоусова – Жаботинского в обращенной микроэмульсии

В.К. Ваняг

Рассмотрены последние достижения в области образования неравновесных структур в реакционно-диффузионных системах. Особое внимание уделяется структурам, обнаруженным в пространственно-распределенной реакции Белоусова – Жаботинского, диспергированной в обращенной микроэмульсии аэрозоля ОТ: структурам Тьюринга, волновым пакетам, стоячим волнам, антиспиралям, сегментным спиралям, ускоряющимся волнам и осциллонам. Все экспериментальные наблюдения объясняются теоретически и воспроизводятся в компьютерном эксперименте.

PACS numbers: 05.45. – a, 05.65. + b, 82.40.Bj, 82.40.Ck

Содержание

Список сокращений (991).

1. Введение (992).
2. АОТ-микроэмульсия (993).
3. Реакция Белоусова – Жаботинского и ее модели (994).
4. Линейный анализ стабильности (996).
5. Структуры Тьюринга (997).
6. Волновая неустойчивость (999).
 - 6.1. Пакетные волны. 6.2. Антиспирали. 6.3. Отражение волновых пакетов. 6.4. Стоячие волны. 6.5. Стоячие волны в гетерогенной системе. 6.6. Ускоряющиеся волны.
7. Сегментные волны и спирали (1004).
8. Локализованные структуры. Осциллон (1006).
9. Кластеры. Глобальная отрицательная обратная связь (1008).
10. Заключение (1009).

Список литературы (1009).

Список сокращений

АОТ — аэрозоль ОТ (ОТ — торговая марка), сурфактант или ПАВ
 БЖ-реакция — реакция Белоусова – Жаботинского
 МА — малоновая кислота, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
 МЭ — микроэмульсия
 НАДФН — никотин-амид-ди-нуклеотид фосфорилированный, биологически активная молекула

В.К. Ваняг. Department of Chemistry and Volen Center for Complex Systems, Brandeis University, Waltham, MA 02454, USA
 E-mail: vanag@brandeis.edu

Статья поступила 18 сентября 2003 г.,
 после доработки 20 декабря 2003 г.

ОДУ — обыкновенные дифференциальные уравнения
 ПАВ — поверхностно-активное вещество
 ферриин — $\text{Fe}^{3+}(\text{phen})_3$
 ферроин — $\text{Fe}^{2+}(\text{phen})_3$
 цАМФ — циклический аденозин монофосфат
 $\det A$ — детерминант матрицы A
 0-D, 1-D, 2-D — 0-мерное, одно- и двухмерное пространства
 k_T и k_w — волновые числа, соответствующие максимуму $\text{Re } \Lambda$ для неустойчивости Тьюринга и волновой неустойчивости соответственно
 $\text{Tr } A$ — след матрицы A = сумма диагональных элементов
 λ_T — характеристический размер структур Тьюринга:
 $\lambda_T = 2\pi/k_T$
 λ_w — характеристический размер волновой неустойчивости:
 $\lambda_w = 2\pi/k_w$
 Λ — собственное значение характеристического уравнения
 $\text{Re } \Lambda$ и $\text{Im } \Lambda$ — реальная и мнимая части собственного значения
 $\omega \equiv [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$
 ϕ_d — объемная доля дисперсной фазы (вода + сурфактант) в микроэмульсии
 ϕ_w — объемная доля водной фазы в микроэмульсии

Английские термины

accelerating waves — ускоряющиеся волны
 anti-spirals — антиспирали
 Brusselator — Брюсселятор
 CCD — charge coupled device
 dash-waves — штрихволны
 in-phase oscillations — синфазные колебания
 ODE — ОДУ

Oregonator — Орегонатор
 oscillatory clusters — колеблющиеся кластеры
 oscillon — осциллон
 out-of-phase — колебания в противофазе
 packet waves — пакетные волны
 pattern formation — структурообразование
 PDE — дифференциальные уравнения в частных производных
 SS (steady state) — стационарное состояние
 segmented spirals — сегментные спирали
 standing waves — стоячие волны
 subcritical bifurcation — подкритическая бифуркация
 supercritical bifurcation — надкритическая бифуркация
 target patterns — структуры (обычно, волны) типа концентрических мишеней в тире
 Turing patterns — структуры Тьюринга
 water-in-oil microemulsion — обращенная микроэмульсия
 wave instability = finite wavelength instability — волновая неустойчивость
 0-D, 1-D, 2-D — 0-, 1-, 2-dimensional

1. Введение

Нелинейная динамика включает в себя два тесно связанных крупных блока — динамические системы в 0-мерном пространстве (0-D) (точечные системы), описываемые обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ), и динамические неравновесные структуры в пространственно-распределенных системах (1-D, 2-D), описываемые дифференциальными уравнениями в частных производных (3-мерные структуры пока еще слабо изучены). Большинство понятий, выработанных для 0-D систем с диссипацией, таких как аттрактор (устойчивая точка, предельный цикл и т.д.), бифуркация, устойчивость решения, применяется и для описания пространственных структур, существующих вдали от равновесия.

Структурообразованию в нелинейных динамических системах посвящено огромное количество работ. Если 10–15 лет назад "точкой роста" нелинейной науки все еще были явления в точечных системах, такие как сложные колебания, хаос [1–4] или стохастический резонанс [5], то сейчас можно сказать, что неравновесные структуры в пространственно-распределенных динамических системах являются наиболее бурно развивающейся областью нелинейной физики, химии и биологии. Пионерские работы, выполненные в СССР/России по распространению химических волн в пространственно-распределенной реакции Белоусова–Жаботинского (БЖ-реакция) [6–9], получили развитие во всем мире [10]. Интерес к неравновесным структурам значительно возрос в последнее время благодаря экспериментальному обнаружению структур Тьюринга [11], предсказанных английским математиком Алланом Тьюрингом в 1952 г. в его последней (предсмертной) работе [12]. Далеко не полный список появившихся за последние 10 лет обзоров и книг достигает нескольких десятков [13–35].

Примерами неравновесных структур могут служить красивые динамические формы (структуры), задокументированные в биологии в мире микроорганизмов [36]; недавно были обнаружены физиологически значимые химические волны НАДФН в живых клетках нейтрофилов, защищающих нас от возбудителей болезней [37–40]; волны Ca^{2+} , сигнального иона во многих типах клеток,

запускающего различные физиологические процессы, обнаружены уже не только внутри одной клетки [41], но и в тканях, в мозге [42]. Поверхностные волны в жидкостях, волны Фарадея, вихри Тейлора [13], ячейки Рэлея–Бенара [43, 44], структуры в газовом разряде [45–47], структуры в гранулированных системах [48] — это примеры неравновесных структур в нелинейной физике.

Нелинейная динамика претендует на универсальность. В настоящее время она хорошо описывает структуры, простирающиеся в диапазоне от нескольких микрон (размер живой клетки) до планетарных масштабов (экологические системы, климат). Однако уже стали появляться сообщения из мира квантовой механики [49] и космологии [50], позволяющие предположить, что законы нелинейной динамики работают и там тоже. Это объяснимо, так как эти законы являются математическими и не опираются на природу действующих в системе сил (электромагнитные, гравитационные или слабые взаимодействия). Законы динамического структурообразования в физике, химии, биологии, экологии [19] и даже социологии [51] одинаковы. Поэтому многое, что сделано в одной области, может быть использовано (с некоторыми переработками) в других областях; структуры, найденные в одной динамической системе, могут быть обнаружены и в других.

Универсальность нелинейной динамики делает важным удачный выбор лабораторных систем, в которых можно изучать законы структурообразования. К таким лабораторным системам относятся гомогенная химическая реакция, открытая Белоусовым [52] и изученная Жаботинским [9], реакция $\text{ClO}_2 - \text{I}^- (\text{I}_2) - \text{MA}$ (СМА- и СДИМА-реакции) [53, 54], окисление CO на кристалле Pt [55–57]. Но, пожалуй, наиболее богатой на различные структуры и волны оказалась БЖ-реакция в обращенной АОТ-микроэмульсии (БЖ–АОТ-система), которую я разрабатывал в последние 10 лет [58–64]. В университете Brandeis были открыты новые типы волн, такие, например, как антиспираль, волновые пакеты, стоячие волны, штриховолны, сегментные спирали, а также колеблющиеся кластеры и локализованные колеблющиеся пятна — осциллоны.

В предлагаемом обзоре на примере БЖ–АОТ-системы я в основном буду говорить о нелинейных динамических структурах в химических реакционно-диффузионных системах, в которых отсутствует конвекция, а в соответствующих моделях нет конвективного члена типа $v \partial u / \partial r$, где v — скорость, u — концентрация какого-либо вещества, r — пространственная координата.

Можно выделить два главных типа динамических структур: это волны и стационарные структуры. Волны в химических системах можно классифицировать по их принадлежности к триггерным или фазовым волнам. Термин "триггерные волны" подразумевает, что это волны переключения между двумя состояниями системы, причем конечное состояние системы после прохождения волны может совпадать с ее исходным состоянием (двойное переключение). Триггерные волны могут возникать как в колебательной среде, так и в среде с устойчивым стационарным состоянием, но при условии возбудимости среды. Скорость триггерных волн в большинстве случаев определяется выражением типа $(D/\tau)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии и τ — характерное время автокатализа.

Фазовые волны по определению связаны с перемещением в пространстве фазы колебаний, происходящих в каждой пространственной точке и, соответственно, могут существовать только в колебательной системе. Фазовые волны могут быть как высоко-, так и низкоамплитудными и иметь практически любую скорость. В случае волновых пакетов (или пакетных волн), являющихся специфическим случаем фазовых волн, амплитуда колебаний мала и эти волны имеют синусоидальный вид, а их скорость определяется групповой и фазовой скоростями, вычисляемыми из дисперсионных кривых [63, 65, 66].

Для классификации волн можно также воспользоваться их геометрическим видом и выделить плоские, концентрические и спиральные волны. Как триггерные, так и фазовые волны могут быть спиральными и в виде окружностей с одним центром (пейсмекеры или мишени). Если учесть направление движения волн (к центру или от центра), то спиральные и концентрические волны могут быть как "нормальными", движущимися от центра, так и антиспиральными и антипейсмекерами (волны движутся к центру). На сегодняшний день известны только фазовые волны, которые могут двигаться к центру возмущения (в этом случае фундаментальный принцип причинности не нарушается).

Пакетные волны после многочисленных отражений от стенок могут преобразовываться в стоячие волны, аналогичные, например, механическим стоячим волнам при колебаниях струны или акустическим (или электромагнитным) стоячим волнам. Недавно при внешнем периодическом возбуждении сердечной мышцы были обнаружены стоячие волны возбуждения, которые относятся к триггерным волнам [67, 68]. Триггерные волны могут вести себя подобно машинам на дорогах и образовывать пробки или так называемые shock structures [69–71]. Известны также и одиночные волны в виде солитонов [72].

Стационарные структуры — это в основном периодические в пространстве структуры Тьюринга, имеющие определенную длину волны, зависящую от диффузии реагентов и их реакционной способности [11, 73–77]. Обнаружены также и колеблющиеся во времени структуры с (почти) стационарными границами без определенной длины волны. Они получили название кластеров [78–80]. Кластеры аналогичны стоячим волнам, но последние имеют характерную длину волны, а кластеры — нет.

Стоячие волны, колеблющиеся кластеры и сегментные спирали несколько стирают различие между движущимися волнами и стационарными структурами. Например, сегментные спирали (или штрихволны) [64, 81] — это движущиеся 1-D структуры Тьюринга.

Почти все это многообразие динамических структур было обнаружено в БЖ–АОТ-системе. Основное изложение материала я предварительно тремя краткими разделами с описанием АОТ-микроэмульсии (раздел 2), БЖ-реакции и БЖ–АОТ-системы (раздел 3). Математический аппарат, позволяющий классифицировать и анализировать различные структуры (теория линейного анализа стабильности однородного стационарного состояния) кратко изложен в разделе 4. Основной материал содержится в разделах 5–9. В заключительном разделе 10 затронуты перспективы развития нелинейной динамики.

2. АОТ-микроэмульсия

Обращенную микроэмульсию (МЭ) АОТ можно рассматривать как физическую среду, в которой могут диффундировать, сталкиваться, сливаться и разделяться капельки воды нанометрового размера. Около 10 лет назад АОТ-МЭ была выбрана мной среди множества других МЭ в силу той простой причины, что это самая изученная МЭ, про которую известно почти все. Детальное описание АОТ-МЭ можно найти в обзоре [82].

Обращенная АОТ-МЭ является термодинамически стабильной системой, состоящей из трех компонентов: воды, сурфактанта (АОТ) и масла (масло — это какой-либо предельный углеводород, мы используем октан). В случае БЖ–АОТ-системы реагенты БЖ-реакции растворены в воде или, другими словами, в водной псевдофазе (водная фаза не является непрерывной и поэтому называется псевдофазой). Если концентрация растворенной в воде соли или кислоты велика (больше 0,1 М), то свойства МЭ изменяются.

Молекула АОТ имеет маленькую полярную группу (SO_3^- -группа) и два длинных жирных хвоста, которые обращены к гидрофобной фазе. Сложить такие молекулы вместе без промежутков по принципу голова к голове, а хвост к хвосту можно только одним способом: полярные головы смотрят к центру сферы, образованной жирными хвостами (рис. 1). Такие геометрические свойства молекул АОТ делают АОТ-МЭ обращенной, а это означает, что капельки воды, окруженные монослоем молекул АОТ, плавают в непрерывной гидрофобной фазе (в октане).

Радиус водного ядра капельки R_w (нм) определяется приблизительно как $R_w = 0,17\omega$, где $\omega \equiv [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$; R_w не зависит от объемной доли октана в МЭ. Общий радиус капельки с учетом монослоя АОТ (гидродинамический радиус) R_d больше R_w на длину молекулы АОТ (около 1,1 нм). Концентрацию капелек воды можно уменьшать простым добавлением октана к МЭ. Поэтому мы всегда готовили вначале концентрированную МЭ, а потом ее

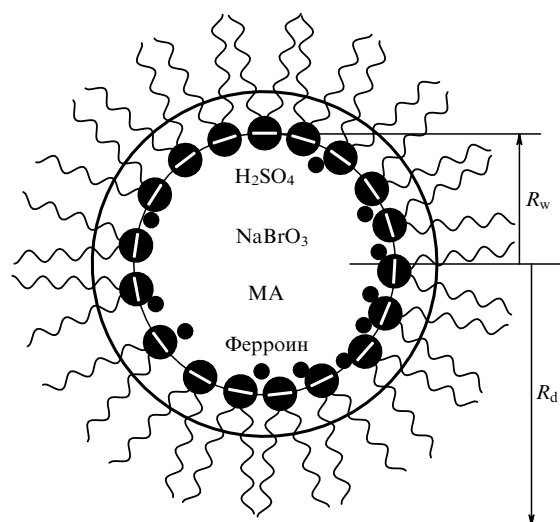


Рис. 1. Водная капля обращенной АОТ-микроэмульсии, нагруженная исходными реагентами реакции Белоусова–Жаботинского. R_w — радиус водного ядра капли, R_d — внешний радиус капли, совпадающий с гидродинамическим радиусом, определяемым в экспериментах по динамическому рассеянию света (см. рис. 3).

разбавляли до требуемой концентрации. В исходной концентрированной МЭ объемная доля воды ϕ_w составляет около 0,3 (30%), а объемная доля капелек ϕ_d (с учетом оболочки АОТ) достигает 0,7 (70%). Между ϕ_d и ϕ_w существует приближенное соотношение

$$\phi_d \approx \phi_w \left(1 + \frac{21,6}{\omega}\right). \quad (1)$$

Многие физические свойства МЭ почти пороговым образом зависят от ϕ_d , что связано с явлением перколяции. Если $\phi_d \ll \phi_{cr}$ (порог перколяции $\phi_{cr} \cong 0,5$), то мы условно можем представлять МЭ как среду, в которой свободно плавают капельки воды. Вязкость такой МЭ почти такая же, как вязкость воды, а электропроводность — почти такая же, как чистого октана. Для такой МЭ коэффициент диффузии капельки воды D_d и ее радиус R_d связаны соотношением Стокса–Эйнштейна

$$D_d = \frac{kT}{6\pi\eta R_d}, \quad (2)$$

где η — вязкость органического растворителя, k — постоянная Больцмана, T — температура. Соотношение (2) используется для определения радиуса капельки в экспериментах по динамическому рассеянию света. Коэффициент диффузии капелек D_d на один-два порядка (в зависимости от радиуса капельки и ϕ_d) меньше коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ в октане, который равен примерно $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [83]. Так как все исходные реагенты БЖ-реакции гидрофильны и находятся в водном ядре капелек, то их коэффициент диффузии определяется коэффициентом диффузии всей капельки D_d .

Некоторые образующиеся по ходу БЖ-реакции интермедиаты, такие, как молекулярный бром, Br_2 или радикал BrO_2^\bullet , растворимы в октане и их коэффициент диффузии составляет около $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Существенное различие (в 10–100 раз) коэффициентов диффузии различных интермедиатов реакции является определяющим фактором для возникновения неравновесных структур, таких как структуры Тьюринга или антиспиралы.

Массообмен между капельками довольно эффективен и происходит в результате процесса столкновения–слияния–разделения двух капелек. Бимолекулярная константа эффективных столкновений между капельками (таких столкновений, которые приводят к кратковременному слиянию капелек или появлению между ними мостика-канала) порядка $10^7 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [84]. Так как диффузионно-контролируемая константа k_{diff} приближенно равна $10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, то это означает, что только каждое сотое столкновение приводит к массообмену. Если типичная концентрация капелек находится в пределах $10^{-5}–10^{-3} \text{ М}$, то характерное время массообмена можно оценить как $10^{-4}–10^{-2} \text{ с}$, что на несколько порядков меньше всех характерных времен БЖ-реакции (секунды–минуты).

Если объемная доля капелек ϕ_d больше ϕ_{cr} , то наступает перколяция. С кинетической точки зрения перколяцию в АОТ-МЭ можно интерпретировать так, что скорость слияния капелек превосходит скорость разделения димеров. В этом случае говорят об образовании водных динамических каналов, которые пронизывают всю МЭ от края до края (рис. 2а). Вязкость такой МЭ увеличивается на один-два порядка, а электропроводность — на 4–5 порядков [83, 85–87]. Schwartz и др.

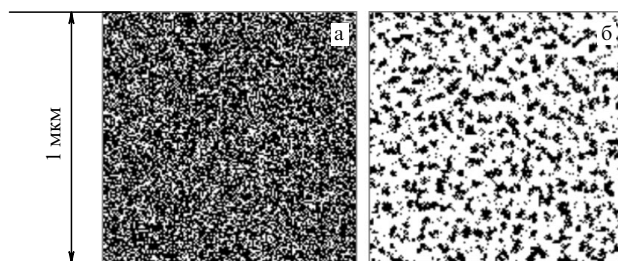


Рис. 2. Компьютерная модель микроэмульсии. Каждая точка соответствует капельке воды: (а) объемная доля капелек $\phi_d = 0,7$ (выше порога перколяции), (б) $\phi_d = 0,3$ (ниже порога перколяции).

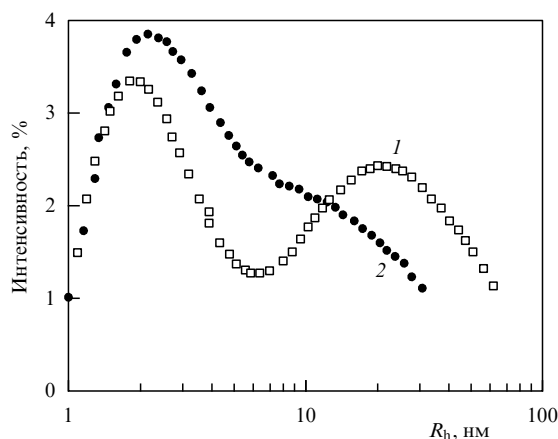


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса капельки R_h (распределение капелек по размерам), полученная в экспериментах по динамическому рассеянию света АОТ-микроэмульсией, нагруженной компонентами БЖ-реакции ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,4 \text{ М}$, $[\text{MA}] = 0,6 \text{ М}$): 1 — свежая МЭ, 2 — та же МЭ спустя один день ($\omega = 15$, $\phi_d = 0,55$).

показали [83], что в такой МЭ коэффициенты диффузии молекул воды и углеводорода практически одинаковы ($\cong 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$).

В довольно узком диапазоне концентраций капелек, когда $\phi_d \cong \phi_{cr}$, капельки МЭ образуют кластеры (рис. 2б). Данное употребление термина "кластер" имеет более традиционное значение как совокупность отдельных элементов, в то время как в ранее использованном термине "колеблющиеся кластеры" термин "кластер" означал одинаковость фаз и амплитуд концентрационных колебаний в некоторой пространственной области.

Распределение капелек по размерам, даже в случае кластеров, является довольно узким в случае 3-компонентной системы, поэтому АОТ-МЭ можно назвать монодисперсной. Однако если концентрация какой-либо соли в водной псевдофазе велика, то мы наблюдали бимодальное распределение капелек по размерам (рис. 3), которое очень медленно (несколько суток) релаксировало к мономодальному распределению с ожидаемым средним радиусом капелек $R_d = (0,17\omega + 1,1) \text{ нм}$. Поведение АОТ-МЭ, нагруженных высокими концентрациями солей или сильных кислот, еще мало изучено.

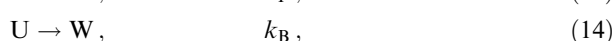
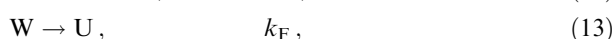
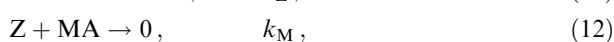
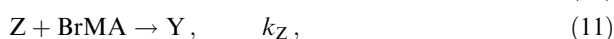
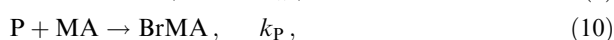
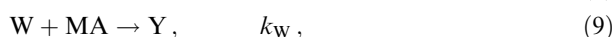
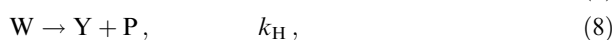
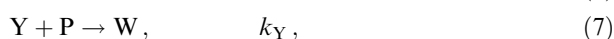
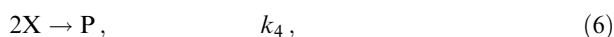
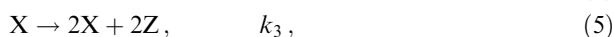
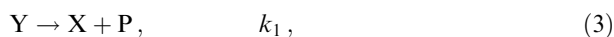
3. Реакция Белоусова – Жаботинского и ее модели

Реакция БЖ очень хорошо исследована (см., например, обзор Taylor [28]). Брутто реакция представляет собой

окисление малоновой кислоты (МА) броматом в кислой среде. Изначально Белоусов (см. его работу в [10]) использовал лимонную кислоту вместо МА. Возможно также использование и целого ряда других органических субстратов вместо МА. Популярным является циклогександион [88], в этом случае пузыри CO_2 не образуются. БЖ-реакция катализируется такими ионами металлов или металлокомплексами, как Ce^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+}(\text{phen})_3$ или $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3$, где phen — это фенантролин, а bpy — бипиридин [10]. Для наблюдения волн или структур обычно применяются два последних металлокомплекса, за которыми удобно следить оптически.

Детальный химический механизм БЖ-реакции может состоять из трех десятков элементарных реакций [10, 89, 90]. Работать с таким механизмом, особенно при изучении пространственных структур, невозможно. К счастью, существуют более простые модели, отражающие основные закономерности БЖ-реакции.

Одна из таких моделей, близкая к известному FKN-механизму [91], включает в себя 6 переменных и 12 реакций:



где $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z =$ ферриин (окисленная форма ферроина), $P = \text{HOBr}$, $W = \text{Br}_2$ в водной фазе, $U = \text{Br}_2$ в октане. Концентрации МА и броммалоновой кислоты (BrMA) считаются постоянными. Молекула X является активатором, так как в реакции (5) она автокаталитически размножается. Частица Y — ингибитор, так как в реакции (4) она убивает активатор и препятствует автокатализу. Ее критическая концентрация y_{cr} определяется из равенства скоростей реакций (4) и (5) как $y_{\text{cr}} = k_3/k_2$. Если $y > y_{\text{cr}}$, то автокатализ подавлен. В процессе автокатализа катализатор (cat) переходит в окисленную форму, обозначаемую как Z (например, $\text{Fe}^{3+}(\text{phen})_3$). Органический субстрат, малоновая кислота, используется для восстановления катализатора. В процессе БЖ-реакции малоновая кислота бромится и образующаяся броммалоновая кислота также реагирует с окисленной формой катализатора, но при этом уже выделяется ингибитор Y . Это реализация химической отрицательной обратной связи. Сочетание положительной (автокатализ) и отрицательной обратной связи в БЖ-реакции приводит к колебаниям в хорошо перемешиваемом (часто — проточном) реакторе. Данный механизм довольно точен, но все еще сложен.

Чтобы БЖ-реакцию можно было описывать с помощью небольшого числа обыкновенных дифференци-

альных уравнений, схему (3)–(14) необходимо упростить. Модель Орегонатора [92], пригодная для гомогенной БЖ-реакции, блестяще выполнила эту задачу.

Однако для БЖ–АОТ-системы модель Орегонатора недостаточна: она не описывает быструю диффузию молекул Br_2 и BrO_2^* в органической фазе. Поэтому я модифицировал модель Орегонатора следующим образом:



где S — это Br_2O_4 или BrO_2^* (второй активатор) в органической фазе, $V = \text{Br}_2$ в псевдофазе сурфактанта (в оболочке наноккапелек воды) и U — как и раньше, Br_2 в органической фазе, h — стехиометрический коэффициент. Реакции (15)–(19) представляют собой исходную модель Орегонатора [92]. Реакции (20), (21) описывают массообмен частиц активатора между дисперсной фазой (капельки воды) и органической фазой, а реакции (22)–(25) — массообмен частиц ингибитора между тремя фазами (прибавляется фаза сурфактанта, так как растворимость Br_2 в АОТ-сурфактанте в 6 раз выше его растворимости в октане [93]). Реакции (22) и (25) могут показаться странными, так как окисленная форма катализатора (Z) не может превратиться в $\text{Br}_2(V)$. Однако эти реакции не более странны, чем реакция (19), где Z превращается в $\text{Br}^-(Y)$. Z и V химически связаны реакциями (19) (или (11)), (7) и (13). Частицы Z и U (Br_2) выполняют роль ингибитора: Z это делает в редуцированных уравнениях Орегонатора с двумя переменными [94], когда истинный ингибитор Y исключен, а Br_2 — в модели (3)–(14), поскольку в результате гидролиза (реакция (8)) Br_2 производит бромид (Y). Важно, что Z и U имеют существенно различные коэффициенты диффузии и поэтому рассматриваются как два разных ингибитора в реакциях (22)–(25). Реакция (26) носит вспомогательный характер (не является принципиально важной) и химически может быть проинтерпретирована как $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{BrO}_2^*$.

Исходные ОДУ для реакций (15)–(26) имеют вид

$$\frac{d[x]}{dt} = k_1[y] - k_2[x][y] + k_3[x] - k_4[x]^2 - k_6[x] + k_7[s], \quad (27)$$

$$\frac{d[y]}{dt} = -k_1[y] - k_2[x][y] + k_5h[z], \quad (28)$$

$$\frac{d[z]}{dt} = 2k_3[x] - k_5[z] - k_8[z] + k_{11}[v], \quad (29)$$

$$\frac{d[s]}{dt} = k_6[x] - k_7[s] + k_{12}[u], \quad (30)$$

$$\frac{d[u]}{dt} = k_9[v] - k_{10}[u] - k_{12}[u], \quad (31)$$

$$\frac{d[v]}{dt} = k_8[z] - k_9[v] + k_{10}[u] - k_{11}[v]. \quad (32)$$

Вводя безразмерные переменные

$$[x] = \frac{k_3 x}{2k_4}, \quad [y] = \frac{k_3 y}{k_2}, \quad [z] = \frac{k_3^2 z}{k_4 k_5},$$

$$t = \frac{\tau}{k_5}, \quad [s] = \frac{k_3^2 s}{2k_4 k_7}, \quad [v] = \frac{k_3^2 v}{k_4 k_{11}}, \quad [u] = \frac{k_3^2 u}{2k_4 k_{10}}$$

и новые параметры

$$f = 2h, \quad q = \frac{2k_4 k_1}{k_3 k_2}, \quad \varepsilon = \frac{k_5}{k_3}, \quad \beta = \frac{k_6}{k_3},$$

$$\alpha' = \frac{k_8}{k_5}, \quad K = \frac{k_9}{k_{11}}, \quad \alpha = \frac{\alpha' K}{1 + K}, \quad \gamma = \frac{1}{2(1 + K)},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{k_5}{k_6}, \quad \varepsilon_3 = \frac{k_5}{2k_{10}} \ll 1, \quad \varepsilon_4 = \frac{k_5}{k_{11}} \ll 1,$$

$$\varepsilon' = \frac{2k_4 k_5}{k_3 k_2} \ll 1, \quad \chi = \frac{k_{12}}{k_{10}},$$

уравнения (27)–(32) можно преобразовать к безразмерному виду

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = qy - yx + x - x^2 - \beta x + s, \quad (33)$$

$$\varepsilon' \frac{dy}{d\tau} = -qy - yx + fz = 0, \quad (34)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z - \alpha' z + v, \quad (35)$$

$$\varepsilon_2 \frac{ds}{d\tau} = \beta x - s + \chi u, \quad (36)$$

$$\varepsilon_3 \frac{du}{d\tau} = Kv - \frac{u}{2} - \frac{\chi u}{2}, \quad (37)$$

$$\varepsilon_4 \frac{dv}{d\tau} = \alpha' z - Kv + \frac{u}{2} - v = 0. \quad (38)$$

Так как $\varepsilon' \ll 1$ и $\varepsilon_4 \ll 1$, то переменные y и v можно исключить через квазиравновесия: $y = fz/(q+x)$, $v = (\alpha' z + u/2)/(1+K)$ ¹. Окончательная модель с четырьмя переменными, к которой добавлены диффузионные члены, имеет вид

$$\frac{\partial x}{\tau} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{fz(q-x)}{q+x} + x - x^2 - \beta x + s \right) + \frac{D_x}{D_u} \Delta x, \quad (39)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = x - z - \alpha z + \gamma u + \frac{D_z}{D_u} \Delta z, \quad (40)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_2} (\beta x - s + \chi u) + \frac{D_s}{D_u} \Delta s, \quad (41)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_3} \left[\alpha z - \left(\gamma + \frac{\chi}{2} \right) u \right] + \frac{D_u}{D_u} \Delta u, \quad (42')$$

¹ Эта процедура не является безболезненной и приводит к смене типа бифуркации Андронова–Хопфа с надкритического на подкритический в широком диапазоне параметров системы.

где лапласиан $\Delta \equiv \partial^2/\partial r^2$ в случае 1-D и $\Delta \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ для 2-D (в последнем определении x и y — пространственные координаты). Так как $\chi \ll \gamma$, то в уравнении (42') можно положить для простоты $\chi = 0$:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{1}{\varepsilon_3} (\alpha z - \gamma u) + \Delta u. \quad (42)$$

Коэффициенты диффузии D_x и D_z равны коэффициенту диффузии целой наноклапты воды, который приближенно равен $10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [83], а коэффициенты D_s и D_u приближенно равны коэффициенту диффузии низкомолекулярных молекул в октане (порядка $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$).

В безразмерной модели (39)–(42) используются безразмерные коэффициенты диффузии (типа D_x/D_u). Чтобы сделать переход от безразмерных единиц длины к размерным (для количественного сравнения экспериментально полученных структур с рассчитанными на компьютере), необходимо первые помножить на $(D_u/k_5)^{1/2}$. Если, например, $D_u = 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $k_5 = 0,1 \text{ с}^{-1}$, то безразмерная единица равна 0,1 мм. Модель (39)–(42) позволяет описать практически все явления волновой неустойчивости и неустойчивости Тьюринга, обнаруженные в БЖ–АОТ-системе.

Следует заметить, что модель (39)–(42) — это модель гомогенной системы, в которую не входят в явном виде такие параметры микрогетерогенной АОТ-микроэмульсии, как размер капелек R_d и их объемная доля ϕ_d . Так как размер наноклаплет воды на четыре порядка величины меньше всех характерных размеров наблюдаемых волн и неравновесных структур, то я считаю оправданным описывать эту среду как гомогенную с помощью обычных реакционно-диффузионных уравнений (термин "обычные" означает, что все недиагональные элементы матрицы коэффициентов диффузии равны нулю). Параметры же микроэмульсии R_d и ϕ_d неявным образом отражаются в коэффициентах диффузии и в константах массообмена между фазами (α, β, γ) . Случай, когда матрица коэффициентов диффузии имеет ненулевые недиагональные члены (взаимная диффузия), а также случай, когда необходимо учитывать флуктуации (в наноклаптях флуктуации концентраций и констант скоростей весьма значительны), в данном обзоре не рассматриваются.

4. Линейный анализ стабильности

Линейный анализ стабильности стационарного состояния реакционно-диффузионной системы (типа (39)–(42)) выявляет два базовых вида диффузионной неустойчивости: это неустойчивость Тьюринга и волновая неустойчивость [34]. В случае тьюринговской неустойчивости реальная часть собственного значения характеристического уравнения $\text{Re } \Lambda$ положительна для некоторого конечного интервала волновых чисел $\mathbf{k} > 0$, имеет максимум при некотором $\mathbf{k} = \mathbf{k}_T$ и, как правило, $\text{Re } \Lambda < 0$ при $\mathbf{k} = 0$, а мнимая часть $\text{Im } \Lambda$ равна нулю. В этом случае образуются периодические в пространстве и стационарные во времени концентрационные структуры, названные структурами Тьюринга. В случае волновой неустойчивости $\text{Re } \Lambda$ также положительна в некотором интервале волновых чисел, но мнимая часть не равна нулю. Это порождает периодические во времени и пространстве волны или структуры. Тьюринг описал оба типа неустойчивостей в своей классической работе [12].

Техника линеаризации реакционно-диффузионных уравнений (нахождение якобиана) и нахождения собственных значений Λ характеристического уравнения подробно описаны в литературе [95]. Любое сколь угодно малое отклонение системы от ее равновесного положения изменяется со временем как $\exp(\Lambda t + i\mathbf{k}\mathbf{r})$. Поэтому, если $\text{Re } \Lambda > 0$ при каком-либо \mathbf{k} , то система продолжает отклоняться от равновесия все дальше и дальше. В этом случае говорят, что система неустойчива. Для модели (39)–(42) характеристический детерминант записывается в виде

$$\begin{vmatrix} A_{11} - \mathbf{k}^2 D_x - \Lambda & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} - \mathbf{k}^2 D_z - \Lambda & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} - \mathbf{k}^2 D_s - \Lambda & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} - \mathbf{k}^2 D_u - \Lambda \end{vmatrix}, \quad (43)$$

где коэффициенты диффузии D_x, D_z, D_s, D_u — безразмерные величины,

$$A_{11} = \frac{1}{\varepsilon} \left[1 - 2x_{SS} - \beta - \frac{2qfz_{SS}}{(x_{SS} + q)^2} \right],$$

$$A_{12} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{f(q - x_{SS})}{x_{SS} + q}, \quad A_{13} = \frac{1}{\varepsilon},$$

$$A_{14} = A_{23} = A_{32} = A_{41} = A_{43} = 0,$$

$$A_{21} = 1, \quad A_{22} = -1 - \alpha, \quad A_{24} = \gamma,$$

$$A_{31} = \frac{\beta}{\varepsilon_2}, \quad A_{33} = -\frac{1}{\varepsilon_2}, \quad A_{34} = \frac{\chi}{\varepsilon_2},$$

$$A_{42} = \frac{\alpha}{\varepsilon_3}, \quad A_{44} = \frac{\gamma}{\varepsilon_3},$$

а стационарное значение x_{SS} находится из решения квадратного уравнения

$$x_{SS} = 0,5 \left\{ B + \left[B^2 + 4q \left(1 + \frac{\chi\alpha}{\gamma} + f \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (44)$$

где $B = 1 + \chi\alpha/\gamma - q - f$, $z_{SS} = x_{SS}$. Несмотря на то, что аналитическое решение уравнения 4-го порядка известно, оно используется нами лишь для ускорения численного счета дисперсионных кривых — зависимостей $\text{Re } \Lambda$ и $\text{Im } \Lambda$ от волнового числа \mathbf{k} . Полный анализ детерминанта (43) и нахождение областей в параметрическом пространстве, где существуют волновая неустойчивость и неустойчивость Тьюринга, не проведены.

Типичные дисперсионные кривые для модели (39)–(42) представлены на рис. 4. В случае и волновой неустойчивости, и неустойчивости Тьюринга коэффициенты диффузии активатора D_{act} и ингибитора D_{inh} равны между собой как для медленно, так и для быстро диффундирующих активатора и ингибитора. Для модели с двумя переменными существует теорема, согласно которой однородное стационарное состояние может потерять неустойчивость по Тьюрингу, только если $D_{inh} > D_{act}$ [32]. Заметим попутно, что эта теорема не мешает существованию структур Тьюринга в случае $D_{inh} = D_{act}$, если исходное состояние не является однородным [96]. Как мы видим из подписей к рис. 4, для модели с четырьмя переменными такого ограничения нет, хотя должны присутствовать быстро и медленно диффундирующие активатор и ингибитор. Без быстро диффундирующего ингибитора структуры Тьюринга не появляются.

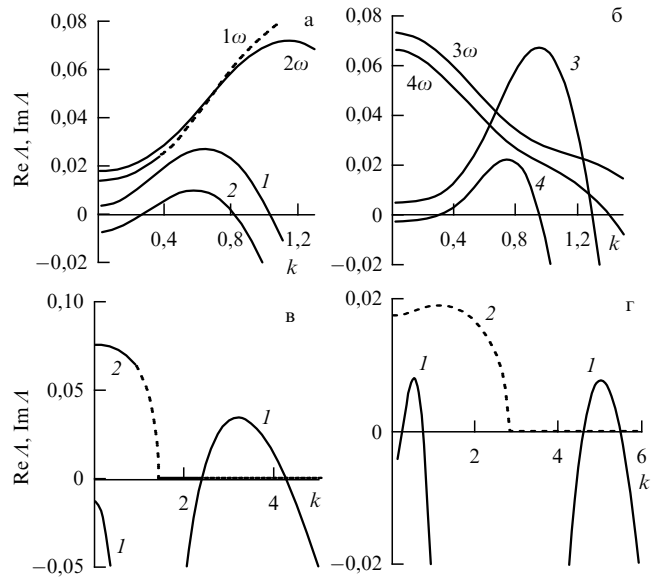


Рис. 4. Дисперсионные кривые модели (39)–(42): (а) волновая неустойчивость с положительной дисперсией, $d \text{Im } \Lambda / dk > 0$, (б) волновая неустойчивость с отрицательной дисперсией $d \text{Im } \Lambda / dk < 0$, (в) неустойчивость Тьюринга, (г) волновая неустойчивость и неустойчивость Тьюринга одновременно. Кривые 1–4 на рис. а и б, кривые 1 на рис. в и г — $\text{Re } \Lambda$. Кривые 1ω–4ω на рис. а, б — соответствующие мнимые части, смещенные вниз на 0,97; 0,92; 1,245 и 1,17. Кривые 2 на рис. в, г — это $\text{Im } \Lambda / 10$. Параметры модели (39)–(42): (а) $q = 0,0015, f = 1,4, \varepsilon = 0,34$ (кривая 1), $\varepsilon = 0,36$ (кривая 2), $\varepsilon_2 = 1,4, \varepsilon_3 = 0,006, \alpha = 6$ (кривая 1), $\alpha = 7$ (кривая 2), $\beta = 0,32, \gamma = 0,2, \chi = 0, D_x = D_z = 0,01, D_s = D_u = 1$; (б) $q = 0,0033, f = 1,5, \varepsilon = 0,4$ (кривая 3), $\varepsilon = 0,385$ (кривая 4), $\varepsilon_2 = 3,5$ (кривая 3), $\varepsilon_2 = 3,2$ (кривая 4), $\varepsilon_3 = 0,0016$ (кривая 3), $\varepsilon_3 = 0,0024$ (кривая 4), $\alpha = 6,2$ (кривая 3), $\alpha = 6,3$ (кривая 4), $\beta = 0,28$ (кривая 3), $\beta = 0,275$ (кривая 4), $\gamma = 0,1, \chi = 0,00595$ (кривая 3), $\chi = 0,004$ (кривая 4), $D_x = D_z = 0,01$ (кривая 3), $D_x = D_z = 0,015$ (кривая 4), $D_s = D_u = 0,9$ (кривая 3), $D_s = D_u = 1$ (кривая 4); (в) $q = 0,002, f = 1,9, \varepsilon = 0,5, \alpha = 12, \beta = 0,1, \gamma = 0,1, \varepsilon_2 = 1, \varepsilon_3 = 0,01, \chi = 0, D_x = D_z = 0,01, D_s = D_u = 1$; (г) $q = 0,0015, f = 1,4, \varepsilon = 0,37, \alpha = 9, \beta = 0,34, \gamma = 0,2, \varepsilon_2 = 1,3, \varepsilon_3 = 0,006, \chi = 0, D_x = D_z = 0,01, D_s = 1, D_u = 0,85$.

Дисперсионные кривые на рис. 4 показывают, что при небольшом изменении коэффициентов диффузии или параметров массообмена между водной и органической фазами можно получить все виды неустойчивости, включая и неустойчивость Андронова–Хопфа, характеризующуюся положительными $\text{Re } \Lambda$ при $\mathbf{k} = 0$. Отметим, что дисперсионные кривые на рис. 4б, имеющие отрицательную дисперсию ($d \text{Im } \Lambda / dk < 0$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$), объясняют открытый нами новый тип спиральных волн — антиспиралы [62, 63].

Так как уравнение 4-го порядка может иметь два комплексных корня, то случай с двумя волновыми неустойчивостями (когда реальные части двух комплексных собственных значений имеют положительные максимумы при разных волновых числах) также возможен и был найден теоретически. Однако на сегодняшний день у нас нет экспериментальных данных, которые требовали бы для своего объяснения привлечение этого сложного случая.

5. Структуры Тьюринга

Структуры Тьюринга были открыты в группе Патрика де Кеппера в 1990 г. [11, 73] спустя 38 лет после их

теоретического предсказания. Они были найдены в гомогенной химической системе хлорит-йодид-малоновая кислота при температуре $+5^\circ\text{C}$. Последовавшие затем работы, выполненные в группах Epstein и Swinney [74–76], позволили теоретически обосновать эти структуры (предложенная тогда модель успешно работает и по сей день) и четко продемонстрировали различные типы структур Тьюринга. Все эти работы стимулировали теоретические исследования, например, по отбору форм симметрии структур Тьюринга, а также дискуссию о важности структур Тьюринга при морфогенезе. Последние экспериментальные результаты по структурам Тьюринга в СИМА–СДИМА-системе касаются пространственно-периодического воздействия на эти структуры и способов распространения структур Тьюринга в пространстве для различных начальных возмущений, включая такое, как расщепление отдельных пятен [97–103].

БЖ–АОТ-система — вторая экспериментальная химическая система, в которой обнаруживаются структуры Тьюринга, причем это происходит при комнатной температуре (23°C) в очень простых экспериментальных условиях без использования специального реактора, непрерывно снабжающего тонкий реакционный слой новыми реагентами. Наш "реактор" состоит из двух плоских оптических стекол, разделенных тонкой (80–100 мкм) тефлоновой прокладкой с внутренним диаметром 25 мм и внешним 50 мм. Внутренняя область реактора (диаметром 25 мм) заполнена реакционной АОТ-микроэмульсией так, что свободного места (пузырей воздуха) нет. Оптические стекла слегка сжаты. За структурами в реакторе мы следим через стереомикроскоп, снабженный цифровой (CCD) камерой, соединенной с компьютером. Освещение реактора производится через интерференционный фильтр с длиной волны пропускания, соответствующей максимуму поглощения используемого катализатора. Это 508 нм для ферроина, 450 нм для комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и 532 нм для батоферрина.

Типичные стационарные во времени структуры Тьюринга показаны на рис. 5а–в. Они имеют форму пятен (а), пятен с полосами (б) и лабиринта (в). Во всех случаях характерный пространственный размер структур Тьюринга около 0,2 мм. Для обнаружения этих структур объемная доля нанок капель должна быть меньше перколяционной величины ($\phi_d < 0,5$), а точечная БЖ–АОТ-система (та же система, но в хорошо перемешиваемом реакторе) должна быть близка к границе стационарного состояния–колебания (т.е. к бифуркации Андронова–Хопфа). На рисунке 5б показаны структуры, образующиеся из набегающих триггерных волн, которые вначале, когда они вплотную приближаются к зоне структур Тьюринга, как бы застывают и образуют полосы, а затем медленно (минуты и десятки минут) разваливаются на пятна. Так как мы проводим эксперимент в закрытом реакторе без снабжения свежими реагентами, то все наши структуры живут ограниченное время (несколько часов), а затем плавно исчезают.

На рисунке 5г приведены для сравнения структуры Тьюринга, полученные в модели (3)–(14), в которой лишь Br_2 в октане может диффундировать быстро. Экспериментальные структуры не являются во многих случаях столь правильными гексагональными пятнами, как модельные. Я полагаю, что процесс подстройки (или

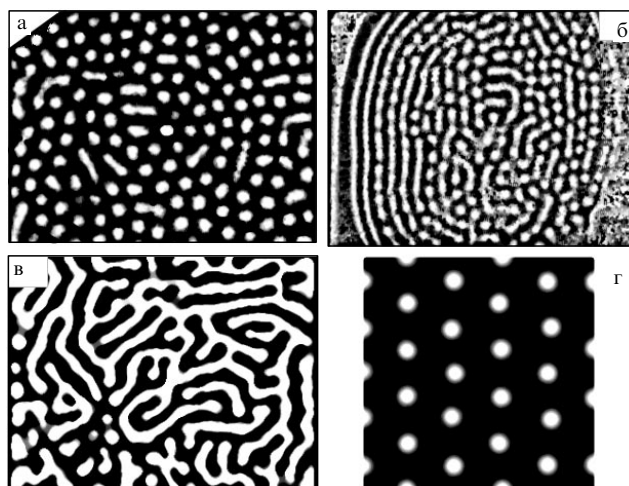


Рис. 5. (а–в) Структуры Тьюринга в БЖ–АОТ-системе, (г) в модели (3)–(14). $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,2 \text{ M}$; $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,2 \text{ M}$ (рис. а), $0,18 \text{ M}$ (рис. б), $0,17 \text{ M}$ (рис. в); $[\text{MA}]_0 = 0,3 \text{ M}$; $[\text{ферроин}]_0 = 4 \text{ mM}$; $\omega = 15$; $\phi_d = 0,36$ (рис. а), $0,35$ (рис. б, в). Размер кадра: (а, в) $2,6 \times 1,9 \text{ мм}$, (б) $3,8 \times 2,8 \text{ мм}$, (г) 50×50 (безразмерные единицы, переход к сантиметрам осуществляется умножением на $(10^{-5})^{1/2}$). Черный цвет соответствует большей концентрации ферроина, а белый — большей концентрации феррина (z). Параметры модели (3)–(14): $k_1 = 0,05 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 0,25 \text{ c}^{-1}$, $k_4 = 1000 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_v = 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_H = 50 \text{ c}^{-1}$, $k_W = 2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_P = 0,2 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_Z = 0,3 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_M = 0,15 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_F = 2000 \text{ c}^{-1}$, $k_B = 200 \text{ c}^{-1}$, $D_x = D_y = D_z = D_p = D_w = 0,05$, $D_u = 1$.

перестройки) пятен к правильной геометрической форме занимает большое время, которого у закрытой системы нет. Однако в некоторых опытах наблюдались идеально правильные гексагональные структуры Тьюринга. Аналогичные гексагональные пятна получены и в модели (39)–(42), например при параметрах, приведенных на рис. 4в. Во всех моделях БЖ–АОТ-системы для реализации структур Тьюринга нужно иметь быстро диффундирующий ингибитор (Br_2 или Z).

На сегодня известны три базовых вида структур Тьюринга: гексагональные пятна, полосы и структуры типа пчелиных сот, которые можно рассматривать как инвертированные гексагональные пятна. Эти структуры были обнаружены в эксперименте с хлорит-йодидной системой [76] и в соответствующих компьютерных моделях [104]. Недавно стали появляться сообщения и о более сложных формах структур Тьюринга с такими красивыми названиями, как "черный глаз", "белый глаз" и др. [99, 105, 106]. Их образование связано со взаимодействием простейших форм структур Тьюринга (обладающих различными длинами волн), реализующихся в соседних тонких слоях [103, 107]. Из общетеоретических соображений можно сказать, что если лабиринтные структуры, показанные на рис. 5в, являются стабильными, то должно существовать бесконечно много различных форм структур Тьюринга. Это аналогично получению регулярных колебаний с любым наперед заданным периодом из хаотических колебаний для 0-D системы [108].

До сих пор структуры Тьюринга рассматривались только в гомогенной среде, и теоретические дискуссии о роли этих структур в морфогенезе не затрагивали тот элементарный факт, что делящиеся клетки являются гетерогенной средой. Идея о быстро диффундирующем

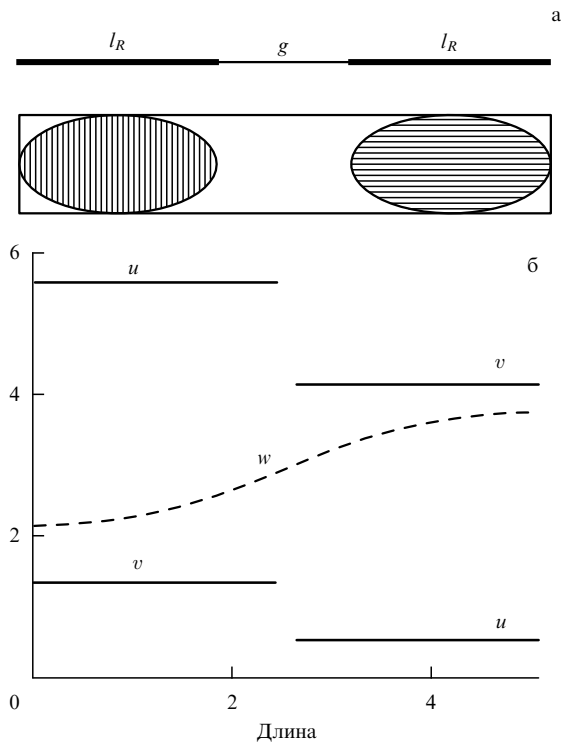


Рис. 6. (а) Гетерогенная система из двух идентичных водных капель (два микрореактора) размером l_R и зазора размером g . (б) Структура Тьюринга для гетерогенной системы (45)–(47). $l_R/g = 0,01$, $l_R/\lambda_T = 0,165$; $\lambda_T = 14,91$ ($\lambda_T = 2\pi/k_{\min}$, где k_{\min} — наименьшее волновое число, когда $\text{Re } \Lambda = 0$); $L = 2l_R + g = 5,0856$. $D_u = D_v = D_w = 100$ в каплях и $D_u = D_v = 0$, $D_w = 100$ в зазоре; $a = 3,06$, $b = 7$, $d = 5$, $c = 2$, кривая $w = 10(w - 0,8)$.

втором ингибиторе (Br_2), если его считать мессенджером между капельками воды, может быть легко перенесена на реальную гетерогенную среду с большими каплями (аналог живых клеток), соизмеримых с характерным размером структур Тьюринга и разделенных некоторым зазором (аналог межклеточного пространства), через который может диффундировать только этот мессенджер (сигнальная молекула).

Рассмотрим систему, показанную на рис. 6а. Пусть две одинаковые водные капли наполнены какой-либо динамической системой с положительной (автокатализ) и отрицательной (ингибирование) обратной связью. Выберем для простоты хорошо известную модель Брюсселятора [109] (уравнения (45), (46) при $c = d = 0$), которую я расширил добавлением быстро диффундирующего второго ингибитора (w):

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a - (1 + b)u + u^2v + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (45)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = bu - u^2v - cv + dw + D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad (46)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = cv - dw + D_w \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \quad (47)$$

Основной ингибитор (v) связан линейно со вторым ингибитором (w), который может диффундировать как внутри капли, так и в зазоре (мессенджер). Молекулы же активатора (u) и ингибитора могут находиться только внутри капель. В зазоре выполняются равенства $D_u = D_v = a = b = c = d = u = v = 0$, а внутри ка-

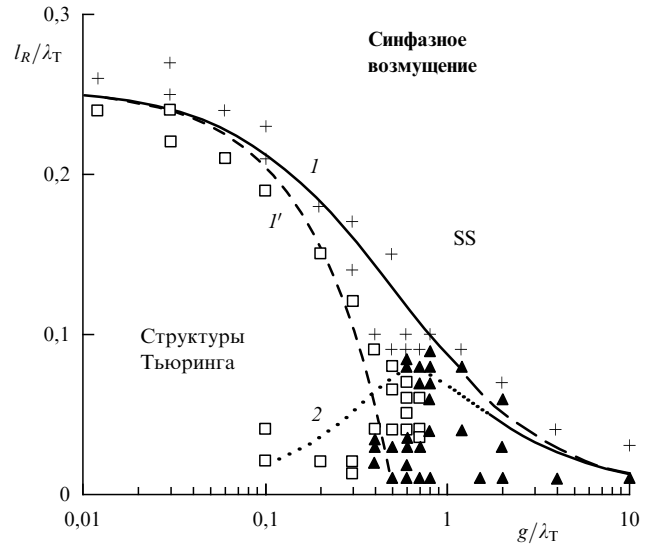


Рис. 7. Параметрическая диаграмма, полученная численным расчетом гетерогенной системы (45)–(47). Параметры: $a = 3,06$, $b = 7$, $c = 2$, $d = 5$. Кривая $1'$ соответствует $(2l_R + g)/\lambda_T = 0,5$; $\lambda_T = 14,91$; кривая $1 - (2l_R + g')/\lambda_T = p$, $p = 0,5$, $g' = p\lambda_T g / (p\lambda_T + g)$; кривая $2 - k_1 = k^2 D_w = k_{1-cr}$ [110] — очерчивает область теоретически возможных синфазных колебаний. \square — структуры Тьюринга, $+$ — стационарное состояние (SS), \blacktriangle — синфазные колебания.

пель $D_u = D_v = D_w$. Подберем также параметры a , b , c и d так, чтобы система (45)–(47) в изолированной капле была в устойчивом стационарном состоянии (со стационарными значениями $u_{SS} = a$, $v_{SS} = b/a$, $w_{SS} = cb/ad$).

Если зазор между каплями и сами капли не слишком велики, то однородное стационарное состояние гетерогенной системы (45)–(47) (в геометрии, показанной на рис. 6) может потерять устойчивость и две капли могут перейти в новые (и различные) устойчивые состояния, аналогичные максимуму и минимуму в структурах Тьюринга (рис. 6б) [110]. Этот тип нарушения симметрии с большим основанием может быть использован для спекуляций о диффузионных неустойчивостях при морфогенезе. Зависимость поведения двух идентичных капелек от их размера и размера зазора показана на рис. 7. Как видно, помимо устойчивого гомогенного стационарного состояния (SS) и структур Тьюринга (в понимании структуры, показанной на рис. 6б), могут существовать и синхронные релаксационные колебания, амплитуда которых превосходит амплитуду структур Тьюринга, а период колебаний сильно зависит от величины зазора [110]. Принципиально появление синфазных колебаний в системе двух идентичных связанных динамических подсистем в стационарном состоянии обусловлено временной задержки в передаче сигнала между этими подсистемами (каплями) [111–114]. Чем больше зазор, тем больше время задержки. Колебания возникают лишь в диапазоне некоторых средних времен задержки.

6. Волновая неустойчивость

Волновая неустойчивость в реакционно-диффузионных системах изучена пока еще недостаточно. Первые теоретические работы (не считая классической работы Тьюринга [12]) стали появляться в 80–90-х годах [66, 95]. А первые экспериментальные работы осуществлены совсем недавно [61, 63, 115]. Сравнение свойств волно-

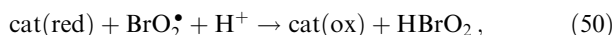
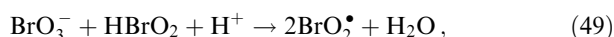
вых пакетов (и стоячих волн) в химических системах со свойствами волновых пакетов (и стоячих волн) в физике (оптике, акустике, физике поверхностных и гидродинамических волн) выявляет как много общего, так и некоторые различия. Для обозначения целой группы явлений, связанных с волновыми свойствами реакционно-диффузионных систем, мы предлагаем ввести термин "химическая оптика".

Чтобы возникла волновая неустойчивость, характеризующаяся дисперсионными кривыми, показанными на рис. 4а, б, в модели химической системы должно быть как минимум три переменные. Этот вывод легко получается из анализа квадратного характеристического уравнения для системы с двумя переменными:

$$2A_{1,2} = \text{Tr } A \pm [\text{Tr } (A)^2 - 4 \det A]^{1/2}, \quad (48)$$

где $\text{Tr } A$ — след характеристической матрицы A (типа (43)), а $\det A$ — ее детерминант. В случае волновой неустойчивости $\text{Re } \lambda = \text{Tr } A$, $\text{Im } \lambda \neq 0$ и след $\text{Tr } A$ должен быть немонотонной функцией волнового числа k . Однако для системы с двумя переменными $\text{Tr } A = a_{11} + a_{22} - k^2(D_u + D_v)$, т.е. $\text{Tr } A$ является монотонной функцией k и, следовательно, не может иметь максимума при $k > 0$, что необходимо для волновой неустойчивости.

Наши многочисленные компьютерные исследования показали, что из любой реакционно-диффузионной системы с двумя переменными типа активатор–ингибитор можно получить волновую неустойчивость добавлением третьей переменной, второго быстро диффундирующего активатора, линейно связанного с "главным" медленно диффундирующим активатором. В БЖ–АОТ-системе роль медленно диффундирующего активатора выполняют молекулы HBrO_2 , находящиеся в водных каплях, а роль быстро диффундирующего активатора играет радикал BrO_2^\bullet (или димер этого радикала Br_2O_4), способный диффундировать через органическую фазу. Молекулы HBrO_2 и BrO_2^\bullet связаны химическими реакциями



где $\text{cat}(\text{red})$ и $\text{cat}(\text{ox})$ — восстановленная и окисленная формы катализатора соответственно.

В БЖ–АОТ-системе волновая неустойчивость появляется, как правило, при больших значениях ϕ_d , близких к перколяционному значению ϕ_{cr} , и больших, чем те ϕ_d , при которых обнаруживаются структуры Тьюринга. Довольно простое объяснение этому (которое с учетом сложности системы может быть и не совсем полным) можно получить из расчета концентраций Br_2 и BrO_2^\bullet в органической фазе как функции ϕ_d . Если обозначить переменной x концентрацию одной из молекул Br_2 или BrO_2^\bullet и приписать ей индексы "w" для водной фазы, "S" — для фазы сурфактанта и "oil" — для органической фазы, то получим следующие уравнения материального баланса:

$$\phi_w x_w + \phi_S x_S + \phi_{oil} x_{oil} = \phi_w x_0, \quad (51)$$

$$\phi_w + \phi_S + \phi_{oil} = 1, \quad (52)$$

где x_0 — исходная концентрация x в водной фазе, $\phi_w + \phi_S \equiv \phi_d$, $\phi_S = 21,6\phi_w/\omega$ (см. уравнение (1)), в

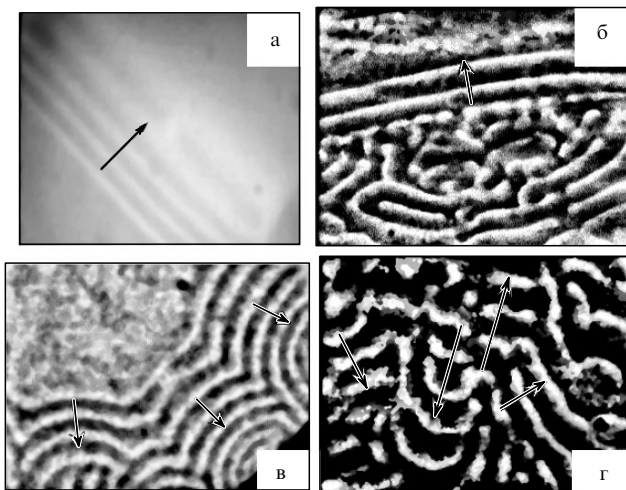


Рис. 8. Различные формы волновых пакетов в БЖ–АОТ-системе: (а) изолированный волновой пакет, (б) волновой пакет в виде двух длинных плоских волн, за которым развился волновой хаос, (в) волновые пакеты с отрицательной кривизной волн, (г) волновые пакеты, движущиеся в различных, в частности противоположных (в центре), направлениях. Стрелки указывают направление движения волн в волновых пакетах. На снимке (в) в правом нижнем углу виден край тефлоновой прокладки. Белый цвет на снимках соответствует максимальной концентрации окисленной формы катализатора (ферриин), а черный — минимальной. Размер снимков: (а) $2,5 \times 2,2$ мм, (б, г) $1,88 \times 1,4$ мм, (в) $3,76 \times 2,81$ мм. Исходные концентрации в водной фазе: (а) $[\text{MA}]_0 = 0,25$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,2$ М, $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,15$ М; (б) $[\text{MA}]_0 = 0,3$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,3$ М, $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,2$ М; (в) $[\text{MA}]_0 = 0,3$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,2$ М, $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,23$ М; (г) $[\text{MA}]_0 = 0,3$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,3$ М, $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,2$ М; [ферроин] $_0 = 0,004$. Параметры микроэмульсии ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$): (а) $\omega = 15$, $\phi_d = 0,57$; (б, г) $\omega = 16,4$, $\phi_d = 0,64$; (в) $\omega = 15,2$, $\phi_d = 0,45$.

наших экспериментах ω обычно равно 15. Для случая $x = [\text{Br}_2]$, когда коэффициенты распределения между фазами K_1 и K_2 ($x_w/x_S = K_1$, $x_S/x_{oil} = K_2$) равны соответственно 0,002 и 5 [93], находим, что x имеет максимум при $\phi_d = 0,3 - 0,4$. Для случая же $x = [\text{BrO}_2^\bullet]$, когда $K_1 \cong K_2 \cong 0,8 - 1,0$ (оценочные величины, полученные заимствованием данных для стабильного радикала ClO_2^\bullet), x имеет максимум при $\phi_d = 0,5 - 0,6$. Таким образом, волновая неустойчивость проявляется при максимальной концентрации быстро диффундирующего активатора (BrO_2^\bullet), а неустойчивость Тьюринга — при максимальной концентрации ингибитора (Br_2).

6.1. Пакетные волны

Пусть мы имеем исходно однородную систему, обладающую волновой неустойчивостью ($\text{Re } \lambda > 0$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$ и $\text{Im } \lambda \neq 0$) и находящуюся в единственном стационарном состоянии ($\text{Re } \lambda < 0$ при $\mathbf{k} = 0$). Тогда любое небольшое локальное возмущение порождает волновой пакет. Примеры волновых пакетов, обнаруженных в БЖ–АОТ-системе [63], приведены на рис. 8. В отличие от триггерных волн, которые могут распространяться по всей системе и пересекать ее от края и до края, пакетные волны, являющиеся по своей природе фазовыми, движутся только в пределах этого пакета. На рисунке 8а показан волновой пакет и две невозмущенные области в нижнем левом и верхнем правом углах. Волны движутся только внутри пакета и плавно исчезают на его краю, не достигая невозмущенной зоны в верхнем правом углу. Это первое экспериментальное

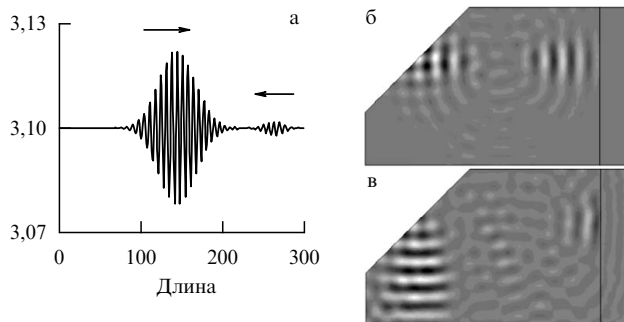


Рис. 9. Свойства волновых пакетов: (а) отсутствие аннигиляции при столкновении двух волновых пакетов: пакеты проходят один сквозь другой, (б) отражение волновых пакетов от поверхности: угол падения равен углу отражения. Компьютерное моделирование для расширенной модели Брюсселятора типа:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\varepsilon_1} [a - (1 + b)u + u^2v - cu + dw] + D_u \Delta u,$$

$$\frac{dv}{dt} = bu - u^2v + D_v \Delta v, \quad \frac{dw}{dt} = \frac{cu - dw}{\varepsilon_2} + D_w \Delta w.$$

Параметры: $a = 3,1$, $b = 3,2$, $c = 2$, $d = 1,5$, $\varepsilon_1 = 0,02$, $\varepsilon_2 = 0,61$, $D_u = D_v = 1$, $D_w = 20$. Время, прошедшее после начального возмущения (безразмерные единицы); (б) $t = 12$, (в) $t = 26$. Граничные условия: нулевые потоки. Размер прямоугольника 100×60 .

наблюдение пакетных волн в химической системе. Другой пример представлен на рис. 8б. Волны в пакете, состоящем из двух длинных (горизонтальных) волн, движутся быстро, но пакет стоит практически на месте. Позади пакета образовались хаотические волны.

Как и пакетные волны в оптике или акустике, два волновых пакета могут проходить один сквозь другой. Столкновение двух волновых пакетов в химической реакционно-диффузионной системе было смоделировано на компьютере еще в первых работах по волновой неустойчивости [66]. Однако по результатам этой работы осталось неясным, проходят ли волны одна сквозь другую или отражаются. Зная, что в зоне столкновения двух пакетов образуются стоячие волны, можно было предположить, что волны проходят одна сквозь другую. Однако четкий ответ на этот вопрос был получен только недавно [116] в модели с двумя различными волновыми пакетами (рис. 9а). Было показано, что большой и маленький пакеты меняются местами после столкновения, т.е. они проходят один сквозь другой. Обнаруженное в эксперименте [63] разнонаправленное движение волновых пакетов практически в одной и той же пространственной области показано на рис. 8г.

Пакетные волны в случае отрицательной дисперсии ($d \operatorname{Im} A / dk < 0$, см. рис. 4б) имеют отрицательную кривизну и движутся к центру возмущения (рис. 8в). Может показаться, что нарушается принцип причинности: следствие (волны) движется к причине (исходное локальное возмущение системы; в случае эксперимента, показанного на рис. 8в, возмущением является граница реактора). Чтобы понять это кажущееся противоречие, необходимо вспомнить, что в случае волновых пакетов информация, порожденная возмущением, переносится не отдельными фазовыми волнами, а всем пакетом и следствием являются не волны, а сам пакет. Пакет же в целом всегда движется от источника возмущения. Групповая скорость пакета, определяемая как $|d \operatorname{Im} A / dk|$ при

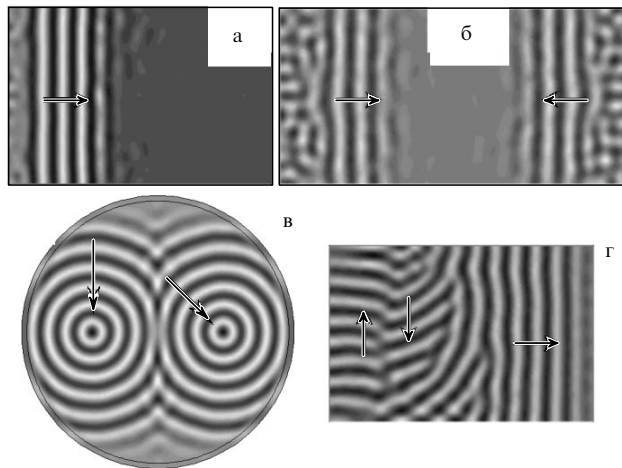


Рис. 10. Моделирование пакетных волн с помощью системы уравнений (39)–(42). Размер системы: (а, г) 150×100 , (б) 200×100 , (в) $R = 50$. Параметры модели соответствуют параметрам кривой 1 на рис. 4а для (а), кривой 2 на рис. 4а для (б и г), кривой 3 на рис. 4б для (в). Узкая вертикальная полоска (шириной 1) была исходно возмущена в случаях (а) и (г) у левого края и с двух краев в случае (б); для (в) были исходно возмущены две точки на диаметре (на расстоянии $R/2$ от центра), ставшие впоследствии центрами сходящихся фазовых волн. Переход к размерным единицам длины в сантиметрах осуществляется умножением безразмерных единиц на $(10^{-5}/k_5)^{1/2}$, где $k_5 \approx 1$.

$\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$, где $\operatorname{Re} A$ имеет максимум, всегда положительна. Абсолютное значение скорости фазовых волн определяется как $\operatorname{Im} A / k$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$, а их направление задается знаком $d \operatorname{Im} A / dk$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$.

Все экспериментальные типы волновых пакетов, показанные на рис. 8, удалось смоделировать с помощью системы уравнений (39)–(42). Результат моделирования приведен на рис. 10. Каждый снимок на рис. 10 можно сравнить с соответствующим снимком на рис. 8.

6.2. Антиспирали

При условии, что БЖ–АОТ-система имеет отрицательную дисперсию ($d \operatorname{Im} A / dk < 0$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$), могут возникать антиспирали и антипейсмекеры [117] — новый вид спиральных (или концентрических) волн, движущихся к центру (рис. 11) [62, 63]. Для всех экспериментально найденных антиспиралей частота спирали оказывается меньше частоты объемных колебаний ω_0 ($\omega_0 = \operatorname{Im} A$ при $\mathbf{k} = 0$). Антиспирали существуют также и в тех случаях, когда точечная система (та же система в хорошо перемешиваемом реакторе) находится в стационарном состоянии, т.е. не испытывает никаких колебаний.

В недавней теоретической работе [118] показано, что комплексное уравнение Гинзбурга–Ландау также может давать антиспирали и антипейсмекеры. Для этого, как и в нашем эксперименте [62], частота колебаний системы ω_0 при $\mathbf{k} = 0$ (объемные колебания) должна быть выше частоты колебаний ω_w при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$. Отсюда сразу же следует, что антиспирали могут быть найдены и в обычных гомогенных системах с двумя переменными типа активатор–ингибитор, когда коэффициенты диффузии активатора и ингибитора одинаковы, т.е. волновая неустойчивость не необходима для их обнаружения. Однако пока антиспирали в гомогенных системах не обнаружены. Более того, мы показали, что если $\omega_0 > \omega_w$, но $d \operatorname{Im} A / dk > 0$ (рис. 2б, д в [63]), то возник-

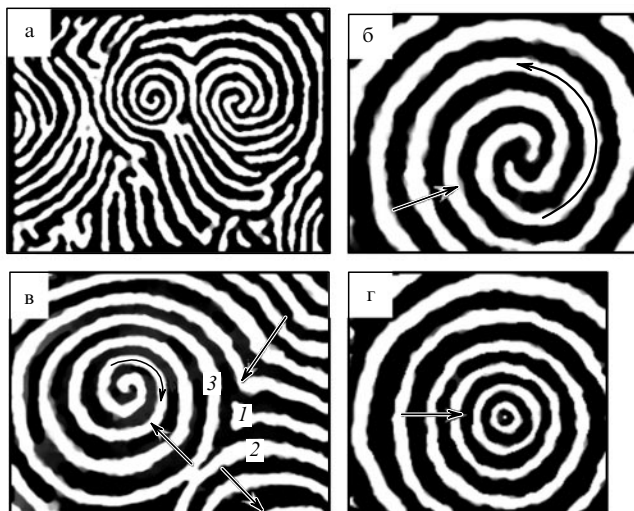


Рис. 11. Антиспиральи (а–в) и антипейсмереры (г) в БЖ–АОТ-системе. Параметры микроэмульсии: (а–в) $\phi_d = 0,55$, (г) $\phi_d = 0,59$; $\omega \equiv [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 15$. Начальные концентрации реагентов в водной фазе: $[\text{МА}]_0 = 0,3$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,2$ М, $[\text{ферроин}]_0 = 4$ мМ, $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,23$ М (а), 0,2 М (б, в), 0,21 М (г). Размер снимков: (а) $5,1 \times 3,75$ мм, (б) $1,8 \times 1,5$ мм, (в) $3 \times 2,25$ мм, (г) $2,7 \times 2,5$ мм. Стрелки указывают направления движения волн и вращения антиспиральи.

кают обычные фазовые волны, движущиеся от источника возмущения.

Вероятно, антиспиральи или, более обобщенно, спиральные волны с отрицательной кривизной, движущиеся к центру спирали, имеют более широкое распространение, чем только случай волновой неустойчивости с отрицательной дисперсией. Первый пример короткоживущей (неустойчивой) антиспиральи, полученной в численном эксперименте [119], относится к триггерным волнам в модели типа Фитцью–Нагумо (две переменные). Источник волн находился в углах небольшого квадрата (нулевые потоки на границах) и выполнял роль внешнего источника колебаний по отношению к антиспиральи. Отметим, что и в этом случае частота "внешнего" источника была выше частоты антиспиральи. Волны в этой модели распространялись от источника возмущения. Приблизительно такое же объяснение антиспиральей на базе триггерных волн дано и в нашей первой публикации в *Science* [62], где мне удалось смоделировать стабильно вращающуюся антиспираль. В случае волновой неустойчивости с отрицательной дисперсией и в нашем эксперименте с БЖ–АОТ-системой фазовые пакетные волны движутся к источнику возмущения, совпадающему с центром спирали [63].

В 2003 году появилось сразу несколько работ по антиспиральям, найденным совершенно в различных системах [118, 120–122], что позволяет предположить, что их изучение только начинается.

6.3. Отражение волновых пакетов

В отличие от триггерных волн, которые, как правило, гибнут при столкновении с непрозрачной поверхностью (нулевые потоки на границе), законы отражения волновых пакетов от поверхностей подчиняются в некотором смысле законам геометрической оптики: угол падения равен углу отражения (рис. 9б, в) [71]. Пакетные волны, распространяющиеся по узкому капилляру с диаметром,

меньшим длины волны, могут также частично отражаться от устья этого капилляра в месте, где он соединяется со значительно более широкой областью, заполненной той же самой реакционной системой, и частично проходить в эту область [71]. Коэффициент отражения/прохождения зависит от диаметра капилляра. Такое поведение волновых пакетов напоминает свойства полупрозрачного зеркала в оптике. Для аналогичной геометрии триггерная волна гибнет при выходе из капилляра [123, 124], если его радиус меньше критического радиуса $r_{cr} = D/v_0$, где v_0 — скорость плоской волны, а D — коэффициент диффузии активатора.

6.4. Стоячие волны

С течением времени пакетные волны преобразуются в стоячие волны в результате многократных отражений от границ реактора или в результате взаимодействия с другими волновыми пакетами. Типичные стоячие волны, найденные в БЖ–АОТ-системе [61], показаны на рис. 12. Снимки 12б и 12г соответствуют двум антифазам (интервал времени между снимками $T/2$), а снимок 12в сделан через один временной период T (приблизительно 2 мин) после снимка 12б. Сложение (или наложение) снимков 12б и 12в (рис. 12д) показывает, что структуры практически не изменились за время $t = T$, а в результате сложения снимков 12б и 12г (рис. 12е) появляются белые пятна там, где раньше (время $T/2$ назад) были черные пятна, и наоборот. Это типичное поведение стоячих волн, для которых должны существовать неизменяю-

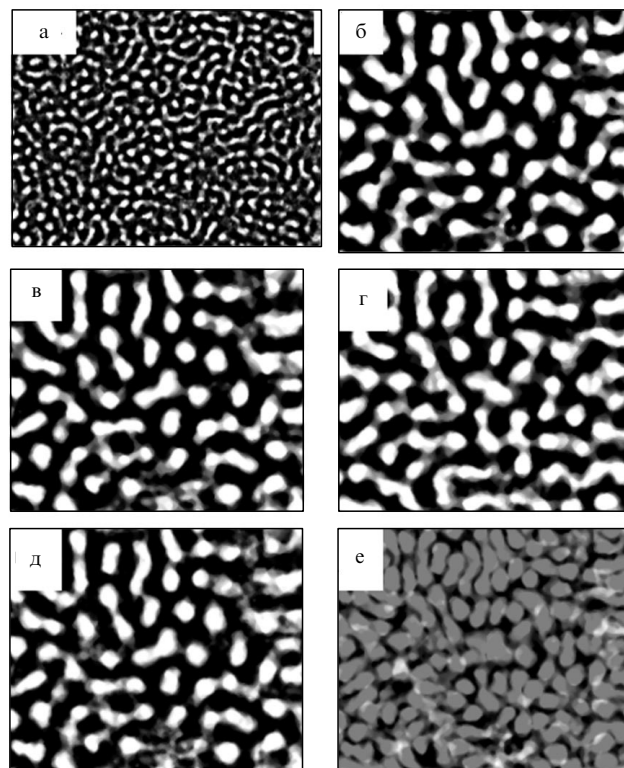


Рис. 12. Стоячие волны в БЖ–АОТ-системе: (а) размер снимка $5 \times 3,7$ мм, (б–г) небольшой фрагмент стоячей волны, приведенной на рис. а (размером $1,9 \times 1,4$ мм) в моменты времени $t = 0$ (б), $T/2$ (г), T (в); (д) результат сложения волн, приведенных на рис. б, в; (е) то же для рис. б и г. Параметры БЖ–АОТ-системы: $\omega = 15$, $\phi_d = 0,473$, $[\text{МА}]_0 = 0,4$ М, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,2$ М, $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0,18$ М, $[\text{батиферроин}]_0 = 5$ мМ.

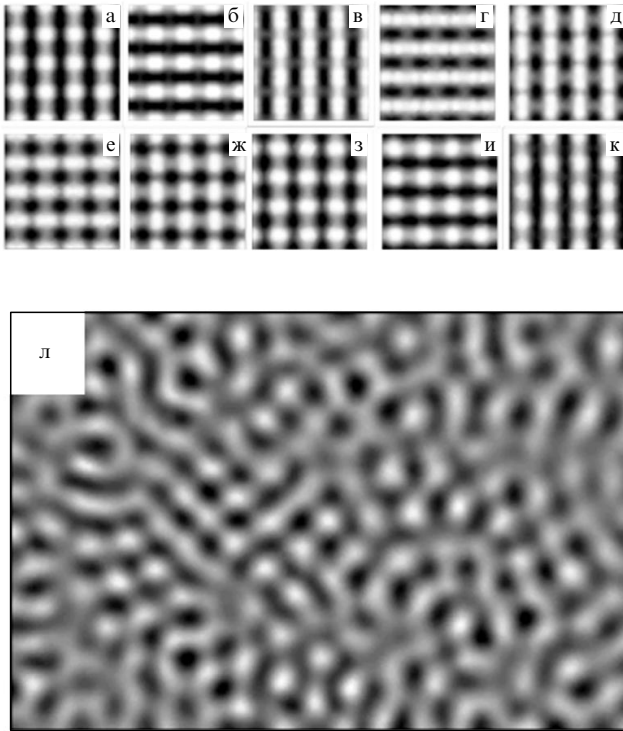


Рис. 13. Стоячие волны в модели (39)–(42): (а–к) полный цикл колебаний стоячих волн через равные интервалы времени $T/8$. Параметры модели для серии (а–к): $q = 4 \times 10^{-4}$, $f = 1,5$, $\varepsilon = 0,3$, $\varepsilon_2 = 1,5$, $\varepsilon_3 = 0,003$, $\alpha = 0,3$, $\beta = 0,26$, $\gamma = 0,4$, $\chi = 0$, $D_x = D_z = 0,01$, $D_s = D_u = 1$; размер 20×20 . Параметры модели для (л): $q = 3 \times 10^{-3}$, $f = 1,5$, $\varepsilon = 0,385$, $\varepsilon_2 = 3,2$, $\varepsilon_3 = 0,0024$, $\alpha = 6,3$, $\beta = 0,275$, $\gamma = 0,1$, $\chi = 0,004$, $D_x = D_z = 0,01$, $D_s = D_u = 1$. Размер 150×100 .

щиеся во времени узлы, в нашем случае — это линии на границе черные–белые пятна. Характерный пространственный размер стоячих волн около 0,2 мм.

При численном расчете модели (39)–(42) с волновой нестабильностью правильные структуры, периодически меняющиеся во времени (рис. 13а–к), получаются для небольшой пространственной области (около четырех длин волн). Если же размер области существенно больше, как на рис. 13л, то стоячие волны выглядят так же, как и в эксперименте.

На рисунке 14 сравниваются двумерное фурье-преобразование стоячих волн и структур Тьюринга как для эксперимента, так и для модели (39)–(42). Видно, что фурье-преобразование (рис. 14в) гексагональных структур Тьюринга (тех, что на рис. 5г) имеет шесть четких пиков. Стоячие же волны, показанные на рис. 13а–к, имеют четыре пика на фурье-преобразовании (рис. 14е). В различные моменты времени, соответствующие снимкам 13а–к, четыре пика на рис. 14е изменяют амплитуды, но их положение сохраняется. В фурье-преобразовании (рис. 14а) экспериментальных структур Тьюринга (показанных на рис. 5а) шесть характерных пиков просматриваются с трудом, но все же их можно различить.

6.5. Стоячие волны в гетерогенной системе

Рассмотрим две капельки воды (показанные на рис. 6а), погруженные в неводную (органическую) фазу, как элементарный структурный элемент гетерогенной системы. Пусть, как и раньше, в каплях находится

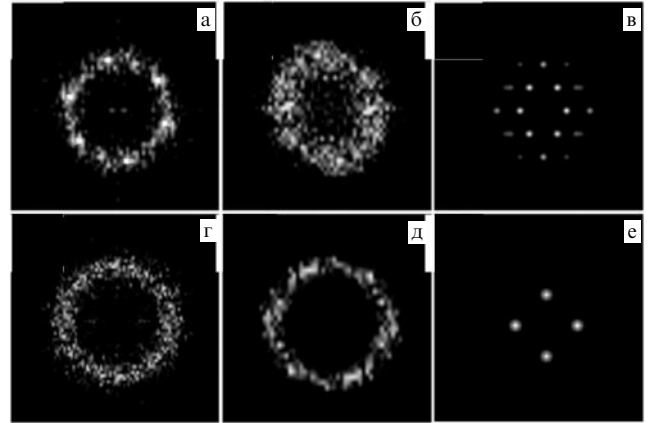


Рис. 14. 2-D фурье-преобразование: (а) структур Тьюринга на рис. 5а, (б) лабиринтных структур Тьюринга на рис. 5б, (в) гексагональных структур Тьюринга на рис. 5г, (г) стоячих волн на рис. 12а, (д) — на рис. 13л и (е) — на рис. 13ж.

какая-нибудь динамическая система, описываемая, например, моделью Брюсселятора. И пусть сигнальная молекула (w), способная диффундировать в межкапельном пространстве, линейно связана с активатором, так что общая система описывается уравнениями

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a - (1 + b)u + u^2v - cu + dw + D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (53)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = bu - u^2v + D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}, \quad (54)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = cu - dw + D_w \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \quad (55)$$

где $D_u = D_v = D_w$ в каплях и $D_u = D_v = u = v = 0$ в зазоре между каплями. Пусть также параметры a , b , c и d подобраны так, что единственное стационарное состояние системы (53)–(55) устойчиво для изолированной капли (Re $\Lambda < 0$ при $\mathbf{k} = 0$). Система из двух капель способна потерять устойчивость и породить антифазные колебания при определенных пространственных размерах капли (l_R) и зазора (g) [110]. Этот результат, представленный на рис. 15, является следствием волновой неустойчивости, возникающей в системе из двух капель, сообщающихся через мессенджер w , связанный с активатором. Длина волны волновой неустойчивости равна в данном случае двум длинам всей системы, т.е. $4l_R + 2g$. Поэтому сумма $4l_R + 2g$ должна соответствовать таким волновым числам, при которых Re $\Lambda > 0$. Этим условием и определяется область l_R и g на рис. 15, в которой обнаруживаются антифазные колебания.

6.6. Ускоряющиеся волны

При значениях объемной доли водных нанокapель в микроэмульсии, больших порога перколяции, можно наблюдать ускоряющиеся волны [61]. Когда две волны приближаются друг к другу (рис. 16), они постепенно начинают ускоряться, а их кривизна — увеличиваться (волны заостряются), что находится в противоречии с известным уравнением, связывающим скорость триггерной волны и ее кривизну [125, 126]:

$$v = v_0 - \frac{1}{r} D, \quad (56)$$

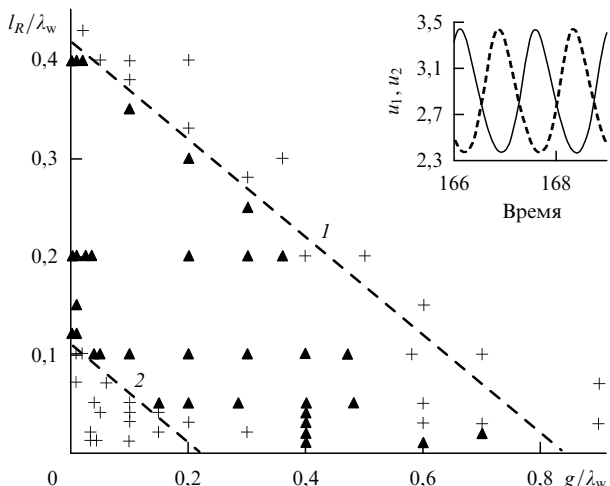


Рис. 15. Параметрическая диаграмма для гетерогенной системы (53)–(55). Треугольники обозначают противофазные колебания, а плюсы — устойчивое стационарное состояние. $L/\lambda_w = 0,84$ для линии 1 и $L/\lambda_w = 0,22$ для линии 2, $\lambda_w = 2\pi/k_w = 17,923$, $2l_R + g \equiv L$. На вставку показаны типичные противофазные колебания переменной u при $l_R/\lambda_w = 0,3$ и $g/\lambda_w = 0,01$; где u_1 и u_2 — концентрации u в середине левой и правой каплей (капли см. на рис. 6а), которые практически гомогенны. Параметры: $a = 2,85$, $b = 11$, $c = 2$, $d = 5$; между каплями $D_u = D_v = 0$, $D_w = 100$, в каплях $D_u = D_v = D_w = 100$.

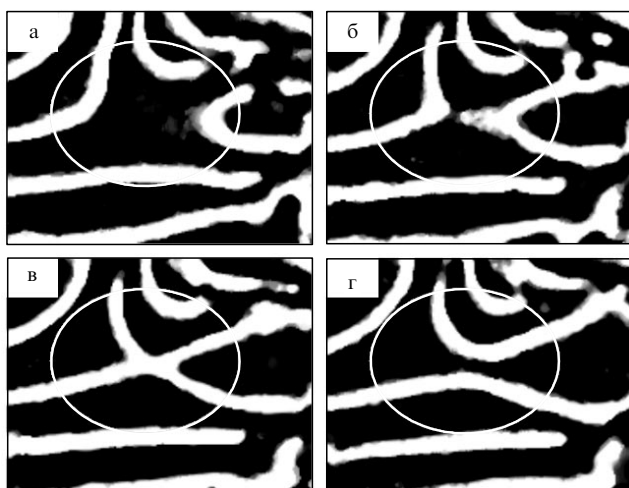


Рис. 16. Ускоряющиеся волны в БЖ–АОТ-системе. Исходные концентрации в водной фазе: $[H_2SO_4]_0 = 0,2$ М, $[NaBrO_3]_0 = 0,15$ М, $[MA]_0 = 0,3$ М, $[ферроин]_0 = 4$ мМ; $\omega = 18,8$, $\phi_d = 0,74$, $t = 90$ с (а), 110 с (б), 122 с (в), 134 с (г). Эллипсами выделены зоны, в которых две волны ускоряются перед столкновением друг с другом. Размер: $5,2 \times 4,0$ мм.

где v_0 — скорость плоской волны, D — коэффициент диффузии, r — радиус дуги волны ($1/r$ — кривизна). В соответствии с (56) увеличение $1/r$ должно приводить к замедлению волны. Но в эксперименте наблюдается обратное, а именно значительное (в разы) увеличение скорости волны. Когда волны приближаются друг к другу достаточно близко, между ними возникает некоторый мостик (рис. 16б). После столкновения волны не аннигилируют, как это случается с обычными триггерными волнами, а перезамыкаются и расходятся в перпендикулярном направлении (рис. 16г).

Это явление было объяснено влиянием быстро диффундирующего активатора ($HBrO_2^*$), концентрация

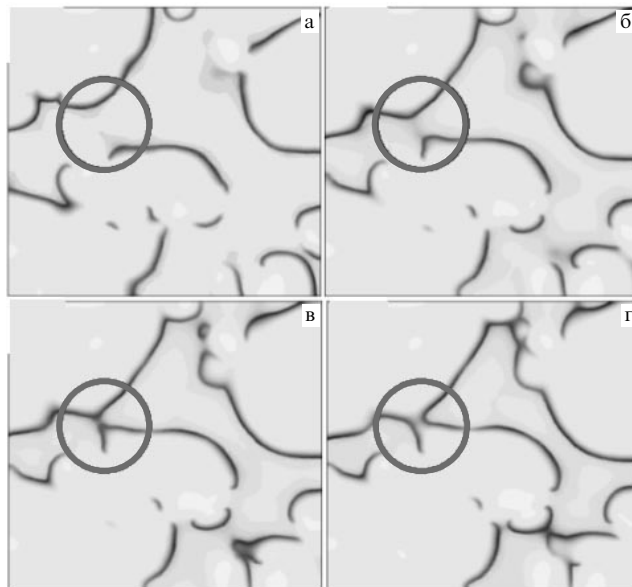


Рис. 17. Ускоряющиеся волны в расширенной модели Брюсселятора, приведенной в подписи к рис. 9. Параметры: $a = 2,9$, $b = 3,2$, $c = 2$, $d = 1,5$, $\epsilon_1 = 0,02$, $\epsilon_2 = 0,2$, $D_u = D_v = 1$, $D_w = 20$. Размер 30×30 , $t = 1,126$ (а), 1,146 (б), 1,156 (в), 1,166 (г). Круг на каждом снимке концентрирует внимание на двух ускоряющихся волнах.

которого перед волной может быть значительной. При приближении двух волн концентрация $HBrO_2^*$ между волнами может как минимум удвоиться, что приводит к автокатализу и, как следствие, к ускоренному распространению волн. Мы воспроизвели это явление [71] на модели расширенного Брюсселятора типа (53)–(55). Результат моделирования (рис. 17) хорошо совпадает с экспериментальными наблюдениями.

7. Сегментные волны и спирали

Как видно из рис. 3, свежеприготовленные микроэмульсии, наполненные реагентами БЖ-реакции, имеют бимодальное распределение каплей по размерам. В более ранних исследованиях БЖ–АОТ-системы показано [58–60, 127], что константы химических реакций зависят от размера каплей воды. Следовательно, в разных пулах (капли разного диаметра) БЖ-реакция протекает по-разному. Такую систему можно представить как две диффузионно связанные подсистемы с некоторой (не измеренной в эксперименте) константой массообмена между ними, которая может быть различна для разных реагентов (k_x и k_z):

$$\frac{\partial x_1}{\partial \tau} = \frac{1}{\epsilon_1} \left(x_1 - x_1^2 + f_1 z_1 \frac{q_1 - x_1}{x_1 + q_1} \right) - \phi k_x (x_1 - x_2) + D_{x_1} \Delta x_1, \tag{57}$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial \tau} = \frac{1}{\epsilon_2} \left(x_2 - x_2^2 + f_2 z_2 \frac{q_2 - x_2}{x_2 + q_2} \right) - k_x (x_2 - x_1) + D_{x_2} \Delta x_2, \tag{58}$$

$$\frac{\partial z_1}{\partial \tau} = x_1 - z_1 - \phi k_z (z_1 - z_2) + D_{z_1} \Delta z_1, \tag{59}$$

$$\frac{\partial z_2}{\partial \tau} = x_2 - z_2 - k_z (z_2 - z_1) + D_{z_2} \Delta z_2. \tag{60}$$

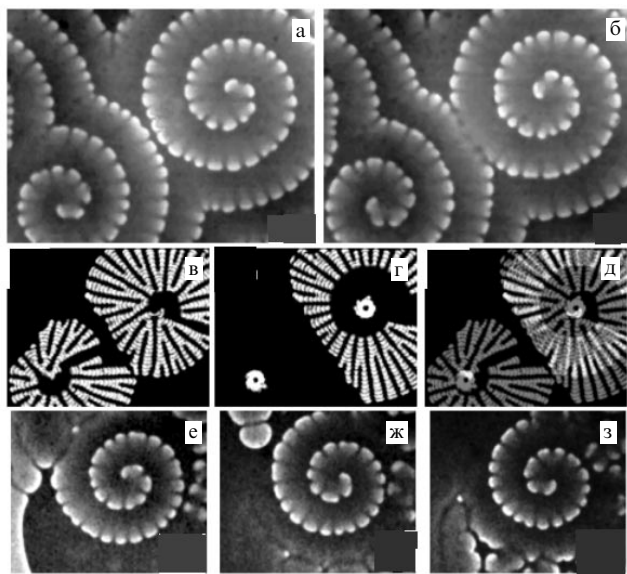


Рис. 18. Сегментные спирали в БЖ – АОТ-системе. (в – д) траектории сегментов спирали, показанной на снимках (а, б), Δt между снимками а и б равно 66 с, между е и ж — 219 с, а между ж и з — 244 с. (а, б) развившаяся и (е – з) зарождающаяся сегментные спирали при различных ϕ_d : $\phi_d = 0,36$ (а, б), $0,47$ (е – ж). Концентрации реагентов: $[MA]_0 = 0,3$ М, $[H_2SO_4]_0 = 0,2$ М, $[NaBrO_3]_0 = 0,18$ М, $[\text{батоферроин}] = 0,0049$ М; $\omega = 15$. Стробоскопические снимки (в) и (г) получены наложением мгновенных снимков, делавшихся каждые 50 с. Для приготовления картинок (в) и (г) были оставлены только сегменты одного витка спирали, изначально первого (ближайшего к центру спирали) для (в) и второго для (г). Два "белых глаза с черными зрачками" на рис. (г) получены сложением мгновенных снимков, в которых оставлен только один сегмент спирали, ближайший к центру во все моменты времени. Рисунок (д) получен наложением снимков (в) и (г). Белый цвет на нем соответствует перекрывающимся белым цветам на (в) и (г). Размер снимков: (а – д) $3,72 \times 4,82$ мм, (е – з) $2,11 \times 2,63$ мм.

При некоторых параметрах модель (57)–(60) может иметь три стационарных состояния. Как правило, среднее состояние — это неустойчивое седло. Два других состояния могут иметь различные типы устойчивостей. В случае, если одно (главное) состояние устойчиво, но возбуждимо (т.е. дает сильный отклик на надпороговое возмущение), а другое обладает неустойчивостью, которую мы назвали неустойчивостью псевдо-Тьюринга [64] (см. ниже), система (57)–(60) описывает совершенно удивительный тип волн, названный нами штриховыми или сегментными волнами [64, 81].

Эти волны были обнаружены в эксперименте в виде плоских, концентрических и спиральных волн, показанных на рис. 18. Все спиральные волны, обнаруженные до сих пор в химических и физических системах, являлись гладкими волнами². И лишь некоторые биологические объекты, такие, как морские раковины, лишайники или шишки деревьев, демонстрировали сегментные спирали. Закладка листьев при филотаксисе также происходит в

² Разрывные хаотические волны в БЖ-реакции были обнаружены 20 лет назад в открытом реакторе как результат взаимодействия гладких химических волн и гидродинамических ячеек Бенара, возникающих из-за охлаждения верхнего слоя вследствие испарения [165]. Если реактор (чашку Петри) закрыть стеклом, то все разрывы, равно как и ячейки Бенара, исчезают. В нашем случае реактор является закрытым и никаких гидродинамических потоков в нем нет.

некоторых случаях в виде сегментных спиралей [128]. Поэтому обнаруженные в химической системе сегментные спирали могут иметь значение для биологии, в частности для понимания морфогенеза.

Физика этих спиралей заключается в сочетании несочетаемого: движущихся триггерных волн и стационарных 1-D структур Тьюринга. Ключевую роль играет неустойчивость псевдо-Тьюринга или, другими словами, тьюринг-подобная неустойчивость [64, 81], которая так же, как и обычная неустойчивость Тьюринга, имеет положительный максимум реальной части собственного значения характеристического уравнения $Re \Lambda$ при нулевом волновом числе k_T . Это значение k_T и определяет характерный размер сегмент + зазор = $2\pi/k_T = \lambda_T = 0,28 - 0,3$ мм. Отличием тьюринг-подобной неустойчивости является положительная $Re \Lambda$ при $k = 0$, что говорит о глобальной неустойчивости этого стационарного (третьего в нашем случае) состояния. В случае обычной неустойчивости Тьюринга $Re \Lambda < 0$ при $k = 0$ и стационарное состояние устойчиво к однородному (гомогенному) возмущению.

Если мы рассмотрим некоторую пространственную точку в реакторе с сегментными волнами, то система перескакивает в ней из основного состояния в возбужденное благодаря надпороговому возбуждению, которым служит приближающийся к этой точке сегмент той же спирали. Пространство между сегментами не возбуждается (по крайней мере, сильно), так как там преобладает ингибитор, который, как и в обычных случаях неустойчивости Тьюринга, имеет больший коэффициент диффузии. Спустя некоторое время все возбужденные точки возвращаются в исходное стабильное состояние вследствие глобальной неустойчивости возбужденного (третьего стационарного) состояния. Если бы для этого состояния $Re \Lambda$ при $k = 0$ была отрицательной (случай обычной неустойчивости Тьюринга), то образовавшиеся структуры Тьюринга могли бы оказаться устойчивыми и мы видели бы распространяющийся фронт, позади которого остаются стационарные структуры Тьюринга. В нашем же случае они исчезают и система переходит в невозбужденное, но возбуждимое однородное стационарное состояние.

Сегментные спирали возникают только из гладких обычных спиралей, которые должны сформироваться в системе заранее как формообразующие базовые структуры. Если в системе вместо спиралей сложились концентрические волны, то когда созреют условия для сегментирования волн (в закрытой системе концентрации реагентов и интермедиатов реакции медленно меняются со временем), в ней получатся не спирали, а сегментные концентрические волны. Когда наступает сегментирование, скорость всех волн (спиральных, плоских или концентрических) резко уменьшается (приблизительно в 2–3 раза). Как показано нами в теоретической работе по движущимся структурам Тьюринга (движущимся под действием внешнего локального перемещающегося воздействия), трансляционное перемещение структур Тьюринга возможно только при малой скорости перемещения этого внешнего воздействия [129].

По мере удаления сегментов спирали от центра они увеличиваются, достигают некоторого критического размера и расщепляются на два новых сегмента, что можно проследить по траекториям сегментов на рис. 18в–д. Зазоры между сегментами не изменяются.

В однодневных микроэмульсиях, в которых распределение капель по размерам близко к мономодальному, штриховые волны и сегментные спирали никогда не наблюдались.

Отдаленно похожее на сегментные спирали явление — делящиеся пятна — было обнаружено в системе ферроцианид–иодат–сульфит [130] и смоделировано в системе Gray–Scott [131], которая также может иметь три стационарных состояния (среднее состояние неустойчиво). Подробное сравнение этих систем, а также модельной системы, в которой локализованные импульсы-волны движутся правильной группой [132], не проводилось.

8. Локализованные структуры. Осциллон

В предыдущем разделе мы рассмотрели ситуацию, когда система имеет несколько стационарных состояний (три). В этой части мы рассмотрим случай, когда пространственно распределенная система при одних и тех же параметрах может находиться в стационарном или колебательном состоянии. Из теории колебаний в точечных (0-D) динамических системах хорошо известно, что стационарное состояние может потерять устойчивость через неустойчивость Андронова–Хопфа двумя способами: надпороговым и подпороговым [133, 134]. В последнем случае (жесткого возбуждения колебаний) существует диапазон параметров, в котором система может находиться в двух состояниях: в колебательном или стационарном (в зависимости от начальных условий).

Для пространственно распределенной системы с одним стационарным состоянием и неустойчивостью Тьюринга гомогенное стационарное состояние может потерять устойчивость также двумя способами: надпороговым и подпороговым [135, 136]. В этом случае в некотором узком диапазоне параметров в пространственно распределенной системе могут возникнуть локализованные стационарные структуры Тьюринга, которые были получены в моделях [136]. Что же происходит в системе, когда одновременно реализуются подпороговые бифуркации Тьюринга и Андронова–Хопфа?

Начнем с эксперимента в БЖ–АОТ-системе, катализируемой металлокомплексом $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Недалеко от границы стационарного состояния–колебания и при ϕ_d меньше порога перколяции во всей системе возникают стационарные структуры, подобные структурам Тьюринга (рис. 19а, б). Однако в отличие от структур, показанных на рис. 5, они не занимают всю область реактора, а остаются локализованными. Очевидно, в этом случае мы имеем дело с подпороговой неустойчивостью Тьюринга. Вероятно, в центрах этих концентрических локализованных структур Тьюринга находятся микроскопические частички пыли, которые послужили локальными надпороговыми возмущениями однородного состояния. Спустя полчаса–час эти локализованные структуры начинают колебаться. Поведение такой отдельной структуры, удаленной от других структур, показано на рис. 19в, г. Вслед за Umbanhowag и др. [48], открывшими такие локализованные колебания в слое периодически подбрасываемого песка, мы назвали эти структуры осциллонами. Заметим, что в нашем случае нет никакого внешнего воздействия на систему.

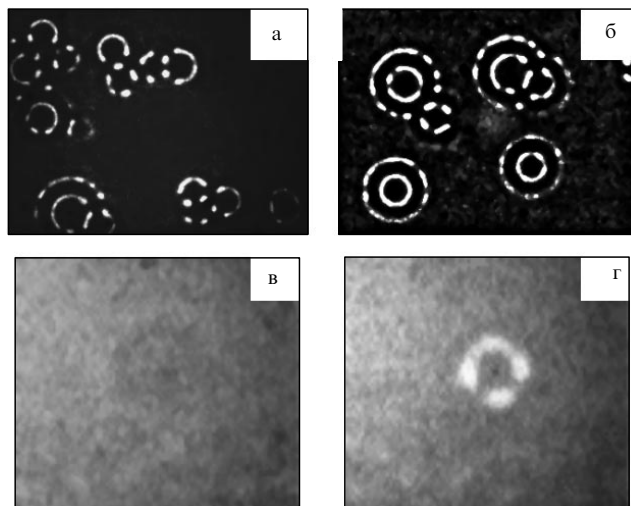


Рис. 19. Локализованные структуры Тьюринга (а, б) и осциллон в двух противофазах (в, г) в БЖ–АОТ-системе, катализируемой $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Снимки (а, б) сделаны в различных местах реактора. Период колебаний осциллона — 47 с, его внешний диаметр — около 0,6 мм. Параметры системы:

$$\phi_d = 0,41, \quad \omega \equiv [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 15, \quad [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,25 \text{ М}, \\ [\text{NaBrO}_3]_0 = 0,2 \text{ М}, \quad [\text{МА}]_0 = 0,25 \text{ М}, \quad [\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]_0 = 4,2 \text{ мМ}.$$

Размер снимков: (а, б) $5,06 \times 3,73$ мм, (в, г) $2,13 \times 1,87$ мм.

Мы попытались объяснить происхождение осциллона сочетанием подпороговых бифуркаций Тьюринга и Андронова–Хопфа. Модель (39)–(42) позволяет найти такие параметры, когда система одновременно имеет подпороговую неустойчивость Тьюринга (в этом случае получаются локализованные структуры Тьюринга, как на рис. 19а, б) и когда существует подпороговая неустойчивость Андронова–Хопфа (при $f < 1 - q$). Однако их сочетание не приводило к появлению осциллонов — все локализованные возмущения заканчивались стационарными локализованными структурами Тьюринга как в 1-D, так и в 2-D случаях.

Осциллон удалось получить в других реакционно-диффузионных моделях: в модели, более реалистично (и более сложно) описывающей БЖ–АОТ-систему [137], и в модели, описывающей колебания ионов Ca^{2+} в клетках [137–139]:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k_2x - k_4x + \frac{k_5yx^4}{K^4 + x^4} + k_6y - k_7x + k_8z + D_x\Delta x, \quad (61)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_4x - \frac{k_5yx^4}{K^4 + x^4} - k_6y + D_y\Delta y, \quad (62)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_7x - k_8z + D_z\Delta z. \quad (63)$$

Типичные дисперсионные кривые для случая, когда в системе (61)–(63) существует осциллон, приведены на рис. 20а, а сам осциллон и его сечение показаны на рис. 20б, в. Как видно из рис. 20а, действительные части собственных значений характеристического уравнения отрицательны при всех волновых числах. Появление осциллона в этой модели обеспечивают нелинейные взаимодействия колебательной моды (кривая 3 на рис. 20а) и пространственной неустойчивости Тьюринга подкритического типа (кривая 1). В двух различных

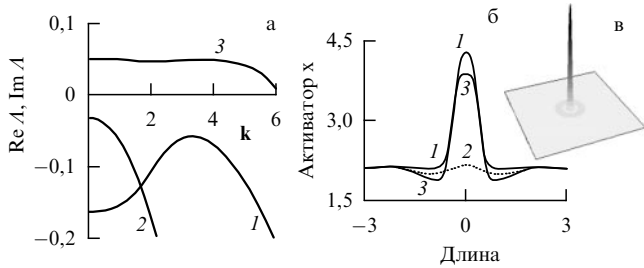


Рис. 20. Осциллон в 2-D модели (61)–(63). (а) Дисперсионные кривые: 1 — действительное собственное значение характеристического уравнения, 2 ($\text{Re } \Lambda$) и 3 ($\text{Im } \Lambda$) — комплексное собственное значение характеристического уравнения, кривая 3 — это $\text{Im } \Lambda/6$; (б) 1, 2 — сечение осциллона, 3 — сечение стационарного локализованного пика Тьюринга; (в) стереовид осциллона в его максимуме, размер 20×20 мм. Параметры модели: $k_1 = 2,1$, $k_2 = 1$, $K = 3,4$, $k_4 = 1,8$, $k_5 = 0,47$, $k_6 = 0,05$, $k_7 = 0,6$, $k_8 = 0,14$, $D_x = D_z = 0,01$, $D_y = 0,035$. При увеличении D_y максимум кривой 1 становится положительным (надкритическая бифуркация Тьюринга); увеличение k_5 делает максимум кривой 2 при $k = 0$ положительным (надкритическая бифуркация Андронова – Хопфа).

моделях осциллон обнаруживается, только когда действительное собственное значение (кривая 1 на рис. 20а) имеет максимум при тех значениях k , при которых другая пара собственных значений остается комплексно сопряженной, т.е. когда $\text{Im } \Lambda$ (кривая 3) не равна нулю.

При параметрах модели (61)–(63), представленных на рис. 20, в системе могут реализоваться осциллон, локализованные стационарные структуры, структуры Тьюринга, занимающие все пространство, гомогенные (объемные) колебания и стационарное состояние. Все зависит от начального возмущения исходного гомогенного стационарного состояния. На рисунке 20б видно, что стационарный пик (кривая 3) мало отличается от осциллона в его максимуме (кривая 1). Поэтому система весьма чувствительна к начальному возмущению.

Чувствительность системы к возмущениям, возможность фиксировать (запоминать) начальные возмущения в виде стационарного или колеблющегося пика (цепочка из N пиков может находиться в 2^N состояниях) делают эту систему привлекательной для создания химического компьютера, в котором возможна параллельная обработка информации и хранение данных. Если мы возмущим систему прямоугольным импульсом, показанным на вставке к рис. 21а, то отклик системы будет зависеть от пространственного размера l_p импульса: это может быть стационарный пик, осциллон или исходное стационарное состояние (рис. 21а).

Если же мы возмущаем систему сразу двумя одинаковыми импульсами, то многочисленные последствия этого возмущения, показанные на рис. 21в, г, зависят как от l_p , так и от расстояния между импульсами g (см. вставку к рис. 21в). Если $g > 2,5\lambda_T$ ($\lambda_T = 2\pi/k_T$ — характерный размер Тьюринга, где k_T соответствует максимуму кривой 1 на рис. 20а), то импульсы практически не взаимодействуют и поведение двух образующихся пиков (стационарное или колебательное) зависит только от ширины импульса l_p . Если же $g < 2,5\lambda_T$, то мы можем говорить об обработке информации нелинейной системой. В зависимости от g могут образовываться и однородное стационарное состояние, и структуры с одним, двумя или тремя пиками как стационарные, так и колеблющиеся. Если образовавшаяся структура имеет

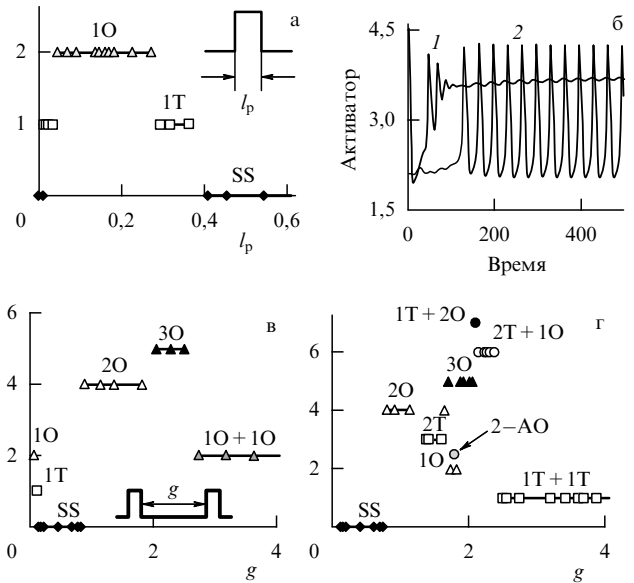


Рис. 21. Зависимость поведения 1-D системы (61)–(63) от начального возмущения: (а) возмущение в виде одиночного импульса прямоугольной формы шириной l_p , где l_p измеряется в единицах λ_T (λ_T — характерный размер структур Тьюринга), (в, г) в виде двух идентичных импульсов шириной l_p , разделенных зазором g , также измеряемым в единицах λ_T ; $l_p = 0,09\lambda_T$ для (в) и $l_p = 0,34\lambda_T$ для (г). Параметры модели: $k_1 = 2,1$, $k_2 = 1$, $K = 3,4$, $k_4 = 1,8$, $k_5 = 0,44$, $k_6 = 0,05$, $k_7 = 0,6$, $k_8 = 0,14$, $D_x = D_z = 0,01$, $D_y = 0,06$. Сокращения: SS — стационарное состояние (ординате произвольно приспано значение 0), 1Т — единственный стационарный пик Тьюринга (ординате приспано значение 1), 1О — единственный осциллон (значение 2), 2Т — структура Тьюринга с двумя пиками (значение 3), 2О — осциллон с двумя синфазно колеблющимися пиками (значение 4), 3О — осциллон с тремя синфазно колеблющимися пиками (значение 5), 2-АО — осциллон с двумя антифазно колеблющимися пиками (значение 2,5), 2Т + 1О — структура с тремя пиками: средний — колебания, два крайних — стационарные пики (значение 6), 1Т + 2О — структура с тремя пиками: левый — стационарный пик, два других — синфазные колебания (значение 7), 1Т + 1Т — два идентичных слабо взаимодействующих пика Тьюринга, 1О + 1О — два идентичных слабо взаимодействующих осциллона. (б) Временное поведение структуры 2Т + 1О ($g = 2,35\lambda_T = 5,2$), кривая 1 — крайний пик, кривая 2 — средний пик, небольшие колебания стационарного пика индуцированы колебаниями среднего пика.

только один пик (стационарный или колеблющийся), мы можем говорить об ингибирующем взаимодействии двух импульсов, в случае появления структур с тремя пиками — об активирующем взаимодействии двух импульсов. Можно провести параллель с активирующими и ингибирующими взаимодействиями нейронов в нервной системе.

При обсуждении подпороговых бифуркаций в реакционно-диффузионных системах возникает естественный вопрос о возможности подпороговой волновой неустойчивости. Нам впервые удалось построить модельную систему, в которой эта неустойчивость была найдена. Таковой оказалась та же модель (39)–(42) для БЖ–АОТ-системы (параметры модели приведены в подписях к рис. 22). Волновая неустойчивость возникает в ней жестко, т.е. сразу с большой амплитудой волн. В небольшом диапазоне параметров, когда максимум реальной части собственного значения становится отрицательным, ранее возникшие в системе стоячие волны продолжают существовать (см. рис. 22). Такое поведение

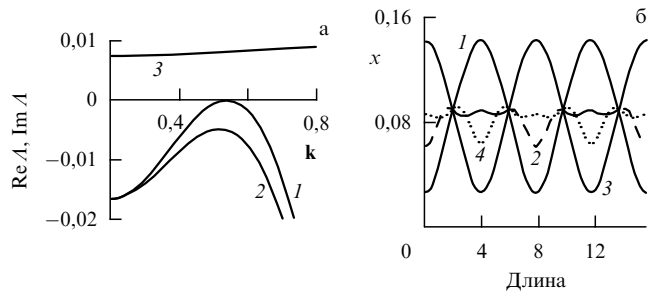


Рис. 22. Подпороговая волновая неустойчивость. (а) Дисперсионные кривые: 1 и 2 — $\text{Re } A$, 3 — $\text{Im } A/100$, (б) стоячие волны при $\text{Re } A < 0$ (кривая 2 в (а)): 1 — $t = 0$ или T , 2 — $t = T/4$, 3 — $t = 2T/4$, 4 — $t = 3T/4$; $T = 13,81$. Параметры модели (39)–(42): $q = 0,002$, $f = 0,92$, $\varepsilon = 0,309$, $\beta = 0,4$, $\varepsilon_2 = 1,2$, $\alpha = \gamma = \chi = 0$, $D_x = D_z = 0,1$, $D_s = 0,3912$ (кривая 1), 0,36 (кривая 2).

предполагает возможность локализованных колебательных структур по типу осциллонов, которые пока еще не найдены в модели. При небольшом положительном максимальном значении $\text{Re } A$ и при линейном размере системы $L < v_{gr}/\text{Re } A$ в системе найдены высокоамплитудные солитоноподобные пакетные волны, которые не меняют свою форму при движении (с групповой скоростью $v_{gr} = d \text{Im } A/dk$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_w$) [137].

Известно, что существует критерий (некоторые довольно сложные аналитические функции), позволяющий оценить без компьютерного интегрирования ОДУ, какой тип бифуркации Андронова–Хопфа (под- или надпороговой) существует в той или иной модели [133]. Для волновой неустойчивости такого критерия пока нет.

9. Кластеры. Глобальная отрицательная обратная связь

В реакционно-диффузионных системах существует еще один тип неравновесных структур, названных колеблющимися кластерами, которые реализуются в колебательных системах, подверженных внешнему периодическому воздействию [78–80, 140–144]. Кластеры подобны стоячим волнам, но не имеют характерной длины волны и периодичности в пространстве. Их форма может определяться начальными условиями, но в некоторых случаях (хаотические кластеры [78, 79]) и она не зависит от начальных условий.

По способу организации периодического воздействия на систему можно различить автономные системы, в которых интегральный сигнал от всей реакционно-диффузионной системы управляет однородным ингибирующим воздействием на систему (как правило, этим воздействием является свет, а система должна быть фоточувствительна) [145], и неавтономные, в которых периодическое воздействие имеет свою собственную частоту [146, 147]. Для автономных систем можно ввести линию задержки между интегральным сигналом от системы и воздействием на систему [140, 141]. Этот прием увеличивает число различных типов кластеров. Для неавтономных систем можно изменять частоту воздействующего сигнала и наблюдать резонансы, подобные языкам Арнольда для точечных 0-D систем [146].

В последнее время метод глобальной отрицательной связи был модифицирован в направлении ее локальности: т.е. от системы брался не глобальный интегральный сигнал, а сигнал, полученный усреднением (или суммированием) состояний системы только в некоторых ее

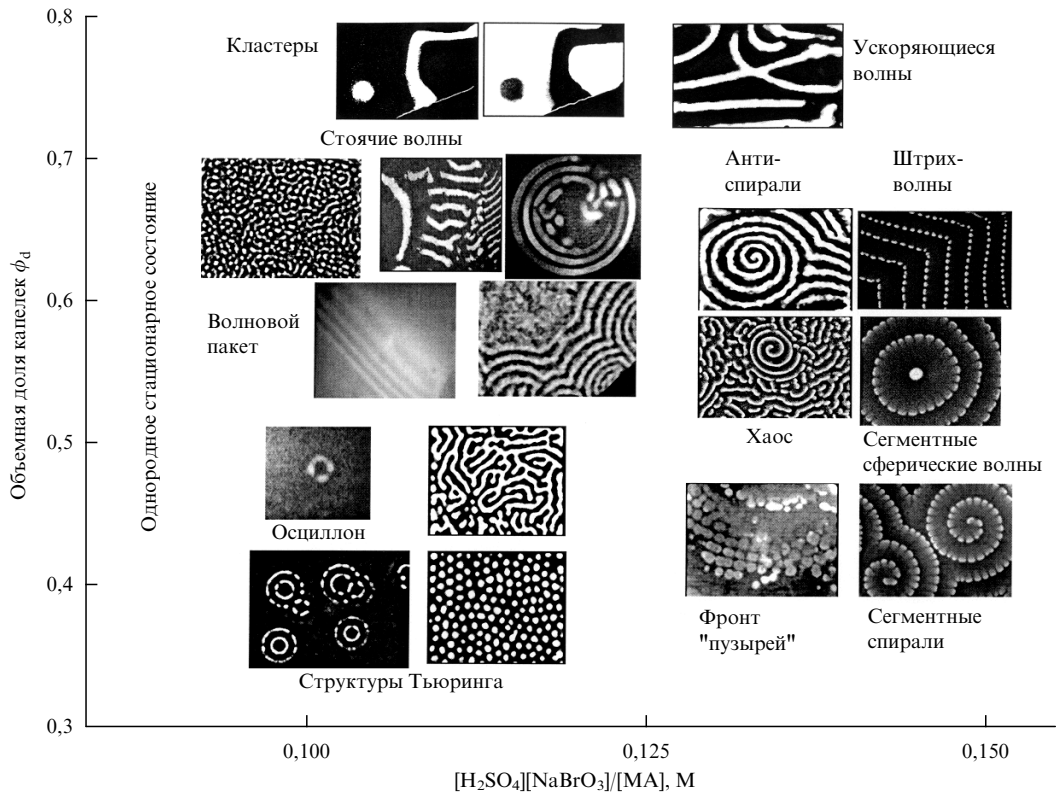


Рис. 23. Сводная таблица структур, обнаруженных в БЖ–АОТ-системе. Полосатые и сферические стоячие волны неустойчивы и со временем превращаются в пятнистые стоячие волны, показанные в ряду стоячих волн слева. Соответствие структур осям абсцисс и ординат весьма условное.

частях (локально-глобально) [148–151]. Это является некоторым промежуточным вариантом между глобальным взаимодействием всех элементов системы и истинно локальным взаимодействием, которое осуществляется благодаря диффузии. Так как вариантов такого локально-глобального взаимодействия бесконечно много, то можно ожидать появления новых типов волн и структур. В частности, был предложен новый метод управления триггерными локализованными волнами [150].

10. Заключение

В заключение я привожу таблицу неравновесных структур, обнаруженных в БЖ–АОТ-системе (рис. 23). Столь богатого набора нет ни в одной другой экспериментальной системе. Поэтому БЖ–АОТ-реакцию можно рассматривать как удачную и перспективную для изучения структурообразования в реакционно-диффузионных системах. Некоторые из вновь обнаруженных неравновесных структур (такие как сегментные спирали или антиспиралы) пока не найдены (или не опознаны) ни в одной биологической или экологической системе. Тем не менее эти структуры могут помочь понять поведение некоторых реальных биологических или физических объектов.

Недавно в лимфоцитах были обнаружены волны НАДФН, которые при взаимном столкновении не аннигилируют [37, 38]. Таким свойством обладают найденные нами пакетные волны. Заметим, что в случае, когда групповая скорость пакетных волн близка к фазовой скорости, можно видеть распространение одиночной фазовой волны, которое внешне трудно отличить от распространения триггерной волны на небольших расстояниях. Некоторые микроорганизмы дают структуры, очень похожие на сегментные концентрические волны [152]. Траектории отдельных сегментов нашей сегментной спирали удивительным образом напоминают структуры в популяции амебoidных клеток [36, 153], что предполагает существование в них не гладких спиральных волн цАМФ, а сегментных. Химическая оптика с такими ее атрибутами, как отрицательная дисперсия, перекликается с последними открытиями в теории распространения света: отрицательный индекс рефракции, отрицательная групповая скорость света [154–156].

Одним из перспективных направлений развития неравновесного структурообразования в реакционно-диффузионных системах можно назвать взаимодействие этих структур со средой и формирование неравновесных структур нового типа. В качестве такой среды могут выступать "мягкие материалы", например гели, микроэмульсии, жидкие кристаллы. Показано, что БЖ-реакция может изменять структуру этих материалов [157–159]; рН-осцилляторы также могут периодически изменять структуру некоторых материалов (гидрогелей) [160]. Теоретической базой для этого направления могут служить работы Hildebrand, показавшего, что при взаимодействии термодинамически стабильных наноструктур размером l с неравновесными концентрационными структурами размером L (десятичные доли миллиметра) могут возникнуть новые структуры с характерным размером $(lL)^{1/2}$ [161–164]. Весьма вероятно, БЖ–АОТ-система может подойти для таких исследований, которые будут иметь прямое отношение к самым загадочным вопросам возникновения жизни.

Список литературы

- Field R J, Györgyi L (Eds) *Chaos in Chemistry and Biochemistry* (Singapore: World Scientific, 1993)
- Ott E *Chaos in Dynamical Systems* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1993)
- Scott S K *Chemical Chaos* (Oxford: Clarendon Press, 1991)
- Анищенко В С *Сложные колебания в простых системах* (М.: Наука, 1990)
- Gammaitoni L et al. *Rev. Mod. Phys.* **70** 223 (1998)
- Agladze K I, Krinsky V I *Nature* **296** 424 (1982)
- Agladze K I et al. *Physica D* **39** 38 (1989)
- Zaikin A N, Zhabotinsky A M *Nature* **225** 535 (1970)
- Жаботинский А М *ДАН СССР* **157** 392 (1964)
- Field R J, Burger M (Eds) *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (New York: Wiley, 1985)
- Castets V et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 2953 (1990)
- Turing A M *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **237** 37 (1952)
- Gollub J P, Langer J S *Rev. Mod. Phys.* **71** s396 (1999)
- Иваницкий Г Р *Биофизика* **44** 773 (1999)
- Иваницкий Г Р, Медвинский А Б, Цыганов М А *УФН* **164** 1041 (1994)
- Jaeger H M, Nagel S R, Behringer R P *Rev. Mod. Phys.* **68** 1259 (1996)
- Кернер Б С, Осипов В В *Автомолитоны* (М.: Наука, 1991)
- Koch A J, Meinhardt H *Rev. Mod. Phys.* **66** 1481 (1994)
- Медвинский А Б и др. *УФН* **172** 31 (2002)
- Merzhanov A G, Rumanov E N *Rev. Mod. Phys.* **71** 1173 (1999)
- Mikhailov A S, Loskutov A Yu *Foundations in Synergetics II: Complex Patterns* 2nd ed. (Berlin: Springer, 1996)
- Mikhailov A S, Hess B J. *Biol. Phys.* **28** 655 (2002)
- Sagués F, Epstein I R *Dalton Trans.* (7) 1201 (2003)
- Walgraef D *Spatio-Temporal Pattern Formation* (New York: Springer, 1996)
- Mosekilde E, Mouritsen O G (Eds) *Modelling the Dynamics of Biological Systems: Nonlinear Phenomena and Pattern Formation* (Springer Ser. in Synergetics, Vol. 65) (Berlin: Springer, 1995)
- Nicolis G *Introduction to Nonlinear Science* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1995)
- Arecchi F T, Boccaletti S, Ramazza P L *Phys. Rep.* **318** 1 (1999)
- Taylor A F *Prog. React. Kinet. Mec.* **27** 247 (2002)
- Larter R J. *Phys. Chem. B* **107** 415 (2003)
- Borckmans P et al. *Int. J. Bifurcat. Chaos* **12** 2307 (2002)
- De Wit A, in *Advances in Chemical Physics* Vol. 109 (Eds I Prigogine, S A Rice) (New York: J. Wiley, 1999) p. 435
- Epstein I R, Pojman J A *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics* (New York: Oxford Univ. Press, 1998)
- Kapral R, Showalter K (Eds) *Chemical Waves and Patterns* (Understanding Chemical Reactivity, Vol. 10) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995)
- Cross M C, Hohenberg P C *Rev. Mod. Phys.* **65** 851 (1993)
- Epstein I R, Showalter K J. *Phys. Chem.* **100** 13132 (1996)
- Ben-Jacob E, Cohen I, Levine H *Adv. Phys.* **49** 395 (2000)
- Petty H R, Kindzelskii A L *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 3145 (2001)
- Kindzelskii A L, Petty H R *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 9207 (2002)
- Petty H R, Worth R G, Kindzelskii A L *Phys. Rev. Lett.* **84** 2754 (2000)
- Petty H R, Kindzelskii A L *J. Phys. Chem. B* **104** 10952 (2000)
- Lechleiter J et al. *Science* **252** 123 (1991)
- Harris-White M E et al. *J. Neurophysiol.* **79** 1045 (1998)
- Wu M, Ahlers G, Cannell D S *Phys. Rev. Lett.* **75** 1743 (1995)
- Ecke R E et al. *Science* **269** 1704 (1995)
- Astrov Yu A, Logvin Yu A *Phys. Rev. Lett.* **79** 2983 (1997)
- Astrov Yu A et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5341 (1998)
- Coulet P, Riera C, Tresser C *Phys. Rev. Lett.* **84** 3069 (2000)
- Umbanhowar P B, Melo F, Swinney H L *Nature* **382** 793 (1996)
- Raizen M, Salomon C, Niu Q *Phys. Today* **50** (7) 30 (1997)
- Schulman L S, Seiden P E *Science* **223** 425 (1986)
- Guastello S J *Managing Emergent Phenomena: Nonlinear Dynamics in Work Organizations* (Mahwah, NJ: L. Erlbaum Associates, 2002)
- Белоусов Б П, в сб. *Сборник рефератов по радиационной медицине* (Под ред. А В Лебединского) (М.: Медгиз, 1959) с. 145
- Lengyel I, Rabai G, Epstein I R *J. Am. Chem. Soc.* **112** 4606 (1990)
- De Kepper P et al. *J. Phys. Chem.* **86** 170 (1982)
- Ertl G *Science* **254** 1750 (1991)
- Mikhailov A S, Ertl G *Science* **272** 1596 (1996)
- Mikhailov A S, Ertl G *Chaos* **12** 107 (2002)
- Vanag V K, Boulanov D V *J. Phys. Chem.* **98** 1449 (1994)

59. Vanag V K, Hanazaki I *J. Phys. Chem.* **100** 10609 (1996)
60. Vanag V K, Hanazaki I *J. Phys. Chem. A* **101** 2147 (1997)
61. Vanag V K, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **87** 228301 (2001)
62. Vanag V K, Epstein I R *Science* **294** 835 (2001)
63. Vanag V K, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **88** 088303 (2002)
64. Vanag V K, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **90** 098301 (2003)
65. Yeazell J, Uzer T (Eds) *The Physics and Chemistry of Wave Packets* (New York: Wiley, 2000)
66. Zhabotinsky A M, Dolnik M, Epstein I R *J. Chem. Phys.* **103** 10306 (1995)
67. Takagi S et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 124101 (2003)
68. Gray R A et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 168104 (2001)
69. Hamik C T, Manz N, Steinbock O *J. Phys. Chem. A* **105** 6144 (2001)
70. Hamik C T, Steinbock O *Phys. Rev. E* **65** 046224 (2002)
71. Vanag V K, Epstein I R *J. Phys. Chem. A* **106** 11394 (2002)
72. Kerner B S, Osipov V V *Autosolitons* (Dordrecht: Kluwer Acad., 1994)
73. Agladze K, Dulos E, De Kepper P *J. Phys. Chem.* **96** 2400 (1992)
74. Lengyel I, Epstein I R *Science* **251** 650 (1991)
75. Lengyel I, Epstein I R *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89** 3977 (1992)
76. Ouyang Q, Swinney H L *Nature* **352** 610 (1991)
77. Rudovics B et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 1790 (1999)
78. Vanag V K et al. *Nature* **406** 389 (2000)
79. Vanag V K, Zhabotinsky A M, Epstein I R *J. Phys. Chem. A* **104** 11566 (2000)
80. Vanag V K, Zhabotinsky A M, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **86** 552 (2001)
81. Vanag V K, Epstein I R *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 14635 (2003)
82. De T K, Maitra A *Adv. Colloid Interface Sci.* **59** 95 (1995)
83. Schwartz L J et al. *Langmuir* **15** 5461 (1999)
84. Lang J, Jada A, Malliaris A *J. Phys. Chem.* **92** 1946 (1988)
85. Baptista M S, Tran C D *J. Phys. Chem. B* **101** 4209 (1997)
86. Feldman Y et al. *J. Phys. Chem.* **100** 3745 (1996)
87. Mays H *J. Phys. Chem. B* **101** 10271 (1997)
88. Kurin-Csorgei K et al. *J. Phys. Chem. A* **101** 6827 (1997)
89. Gyorgyi L, Turanyi T, Field R J *J. Phys. Chem.* **94** 7162 (1990)
90. Vanag V K, Zhabotinsky A M, Epstein I R *J. Phys. Chem. A* **104** 8207 (2000)
91. Field R J, Körös E, Noyes R M *J. Am. Chem. Soc.* **94** 8649 (1972)
92. Field R J, Noyes R M *J. Chem. Phys.* **60** 1877 (1974)
93. Ciri R et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 4997 (1999)
94. Keener J P, Tyson J J *Physica D* **21** 307 (1986)
95. Васильев В А, Романовский Ю М, Яхно В Г *Автоволновые процессы* (М.: Наука, 1987)
96. Vastano J A et al. *Phys. Lett. A* **124** 320 (1987)
97. Davies P W et al. *J. Phys. Chem. A* **102** 8236 (1998)
98. Roussel M R, Wang J *Phys. Rev. Lett.* **87** 188302 (2001)
99. Berenstein I et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 058302 (2003)
100. Dolnik M et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 238301 (2001)
101. Dolnik M, Zhabotinsky A M, Epstein I R *Phys. Rev. E* **63** 026101 (2001)
102. Horváth A K et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2950 (1999)
103. Yang L, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **90** 178303 (2003)
104. Mosekilde E et al. *Int. J. Bifurcat. Chaos* **8** 1003 (1998)
105. Gunaratne G H, Ouyang Q, Swinney H L *Phys. Rev. E* **50** 2802 (1994)
106. Zhou C, Guo H, Ouyang Q *Phys. Rev. E* **65** 036118 (2002)
107. Yang L et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 208303 (2002)
108. Shinbrot T et al. *Nature* **363** 411 (1993)
109. Nicolis G, Prigogine I *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (New York: Wiley, 1977)
110. Vanag V K, Epstein I R *J. Chem. Phys.* **119** 7297 (2003)
111. Herrero R et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 5312 (2000)
112. Holz R, Schneider F W *J. Phys. Chem.* **97** 12239 (1993)
113. Ramana Reddy D V, Sen A, Johnston G L *Phys. Rev. Lett.* **80** 5109 (1998)
114. Ramana Reddy D V, Sen A, Johnston G L *Phys. Rev. Lett.* **85** 3381 (2000)
115. von Oertzen A et al. *J. Phys. Chem. B* **104** 3155 (2000)
116. Yang L, Epstein I R *J. Phys. Chem. A* **106** 11676 (2002)
117. Stich M, Mikhailov A S *Z. Phys. Chem.* **216** 521 (2002)
118. Gong Y, Christini D J *Phys. Rev. Lett.* **90** 088302 (2003)
119. Морнев О А, Асланиди О В, Чайлахян Л М *Докл. РАН* **353** 682 (1997)
120. Морнев О А и др. *Письма в ЖЭТФ* **77** 319 (2003)
121. Skødt H, Sørensen P G *Phys. Rev. E* **68** 020902(R) (2003)
122. Woo S-J, Lee J, Lee K J *Phys. Rev. E* **68** 016208 (2003)
123. Agladze K et al. *J. Phys. Chem.* **100** 13895 (1996)
124. Toth A, Gaspar V, Showalter K J *Phys. Chem.* **98** 522 (1994)
125. Wellner M, Pertsov A M *Phys. Rev. E* **55** 7656 (1997)
126. Зыков В С *Биофизика* **25** 888 (1980)
127. Vanag V K, Hanazaki I *J. Phys. Chem.* **99** 6944 (1995)
128. Saunders P T (Ed.) *Morphogenesis* (Collected Works of A.M. Turing) (Amsterdam: North-Holland, 1992)
129. Vanag V K, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **87** 066219 (2003)
130. Lee K-J et al. *Nature* **369** 215 (1994)
131. Gray P, Scott S K *Chemical Oscillations and Instabilities: Non-linear Chemical Kinetics* (Oxford: Clarendon Press, 1990)
132. Schenk C P et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 3781 (1997)
133. Marsden J E, McCracken M *The Hopf Bifurcation and Its Applications* (New York: Springer-Verlag, 1976)
134. Strogatz S H *Nonlinear Dynamics and Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering* (Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1994)
135. Jensen O et al. *Phys. Lett. A* **179** 91 (1993)
136. Jensen O et al. *Phys. Rev. E* **50** 736 (1994)
137. Vanag V K, Epstein I R *Phys. Rev. Lett.* **92** 128301 (2004)
138. Schuster S, Marhl M *J. Biol. Syst.* **9** 291 (2001)
139. Somogyi R, Stucki J W *J. Biol. Chem.* **266** 11068 (1991)
140. Bertram M, Mikhailov A S *Phys. Rev. E* **63** 066102 (2001)
141. Bertram M, Mikhailov A S *Phys. Rev. E* **67** 036207 (2003)
142. Bertram M et al. *Phys. Rev. E* **67** 036208 (2003)
143. Kim M et al. *Science* **292** 1357 (2001)
144. Kiss I Z, Zhai Y, Hudson J L *Science* **296** 1676 (2002)
145. Zykov V S, Mikhailov A S, Müller S C *Phys. Rev. Lett.* **78** 3398 (1997)
146. Lin A L et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 4240 (2000)
147. Petrov V, Ouyang Q, Swinney H L *Nature* **388** 655 (1997)
148. Hildebrand M, Skødt H, Showalter K *Phys. Rev. Lett.* **87** 088303 (2001)
149. Mihaliuk E et al. *Phys. Rev. E* **65** 065602(R) (2002)
150. Sakurai T et al. *Science* **296** 2009 (2002)
151. Wolff J et al. *Science* **294** 134 (2001)
152. Budrene E O, Berg H C *Nature* **376** 49 (1995)
153. Vasiev B N, Hogeweg P, Panfilov A V *Phys. Rev. Lett.* **73** 3173 (1994)
154. Cubukcu E et al. *Nature* **423** 604 (2003)
155. Foteinopoulou S, Economou E N, Soukoulis C M *Phys. Rev. Lett.* **90** 107402 (2003)
156. Wang L J, Kuzmich A, Dogariu A *Nature* **406** 277 (2000)
157. Dylla R J, Korgel B A *Chemphyschem* **2** (1) 62 (2001)
158. Kalishyn Y Yu et al. *Chem. Phys. Lett.* **363** 534 (2002)
159. Washington R P et al. *J. Am. Chem. Soc.* **121** 7373 (1999)
160. Dhanarajan A P, Misra G P, Siegel R A *J. Phys. Chem. A* **106** 8835 (2002)
161. Hildebrand M, Mikhailov A S, Ertl G *Phys. Rev. Lett.* **81** 2602 (1998)
162. Hildebrand M et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 1475 (1999)
163. Hildebrand M, Mikhailov A S *J. Stat. Phys.* **101** 599 (2000)
164. Hildebrand M et al. *New J. Phys.* **5** 61 (2003)
165. Agladze K I, Krinsky V I, Pertsov A M *Nature* **308** 834 (1984)

Waves and patterns in reaction – diffusion systems. Belousov – Zhabotinsky reaction in water-in-oil microemulsions

V.K. Vanag

Department of Chemistry and Volen Center for Complex Systems, Brandeis University, Waltham, MA 02454, USA. E-mail: vanag@brandeis.edu

Advances in nonequilibrium pattern formation in reaction – diffusion systems are reviewed. Special emphasis is placed on patterns found in the spatially extended Belousov – Zhabotinsky reaction dispersed in aerosol OT water-in-oil microemulsion (BZ – AOT system): Turing patterns, packet and standing waves, antispirals and segmented spirals, accelerating waves and oscillons. All experimental results are explained theoretically and reproduced in computer simulations.

PACS numbers: **05.45. – a**, **05.65. + b**, 82.40.Bj, 82.40.Ck
Bibliography — 165 references

Received 18 September 2003, revised 20 December 2003