

混沌通过混合模式振荡

Raima Larter and Curtis G. Steinmetz

Published: 15 November 1991

<https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0124>

对过氧化物酶催化的 NADH 氧化模型的混合模式周期状态产生混沌的途径进行了阐述。所研究的特征模型表现出丰富的奇异动力学行为，包括简单振荡、准周期性、周期态间的双稳定性、复杂周期振荡(包括混合模式)和混沌。该系统的混沌路径包括一个环面吸引子，它变得不稳定并分裂成一个分形物体，这是一个奇怪的吸引子。混合模态对应于分形吸引子上的相位锁，并根据状态的复杂程度呈静态排列。本文研究了在楼梯区域由混合模周期态过渡到混沌态的序列，发现了一种常见的倍周期分岔的情况，并最终导致混沌。

1. 介绍

混沌是非线性支持向量机所揭示的奇异现象中比较奇异的一种。在均质化学动力学中，混沌的例子很可能是广泛存在的，但只有两个这样的例子得到了广泛的研究。在本文中，我们介绍了其中一个例子，观察到的混沌行为(Olsen & Degn 1977)在辣根过氧化物酶催化氧化过程中，烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)是一种常见的生化底物。化学混沌的第二个被充分研究的例子是羧酸的酸催化溴化反应，在它的发现者之后被称为 Belousov-Zhabotinskii (BZ) 反应(参阅 Field & Burger 1985 年的主要文献)。化学混乱的其他事件是已知的，但大多数没有像这两个例子那样被广泛研究。

混沌行为的研究通常涉及到确定通往混沌的路径，即作为控制参数出现的时变状态的有序序列通过一组关键值或分岔值而变化。在出现称为混沌的非周期行为之前，这个状态序列可以只包含周期状态或同时包含周期和准周期状态。“混沌”状态(在某种意义上是用词不当)实际上是相当有序的，并且保留了它产生的周期性状态的一些特征。研究一个特定系统的混沌路径已被证明是一种来阐明混沌行为基础机制的有价值的方法。而且，很难区分高度复杂的周期状态和混沌状态。证明一种被怀疑的混沌状态与一条已知的混沌路线有关，是证明这种状态确实混乱的重要证据。

在最近的一篇论文(Steinmetz & Larter 1991)中，我们描述了发生在过氧化物酶的一个简单的四变量模型中的混沌过渡(Degn et al. 1979)。当二维环面吸引子(2 环面)不稳定，被分形环面吸引子取代时，该系统就可能产生混沌。这个吸引子的分形性质被发现变得更加高度发展，因为混沌区域被穿透，直到壁环最终破裂，形成一种被称为断裂环面的带状结构。破碎环面可以支持混合模式振荡，也可以支持混沌状态，混合模式振荡是一种复杂的周期态，其中大振幅峰和小振幅峰有明显的区别。这些被发现被安排在楼梯根据数量的振幅峰值在每个圆的振荡。在每个楼梯内的支架都是按顺序排列的。混沌状态被发现发生在楼梯的台阶之间。在这个系统中发现的环面吸引子沿其通往混沌的路线所发生的变化序列与

在 BZ 反应中以及在其他混沌系统中发现的软管相似，

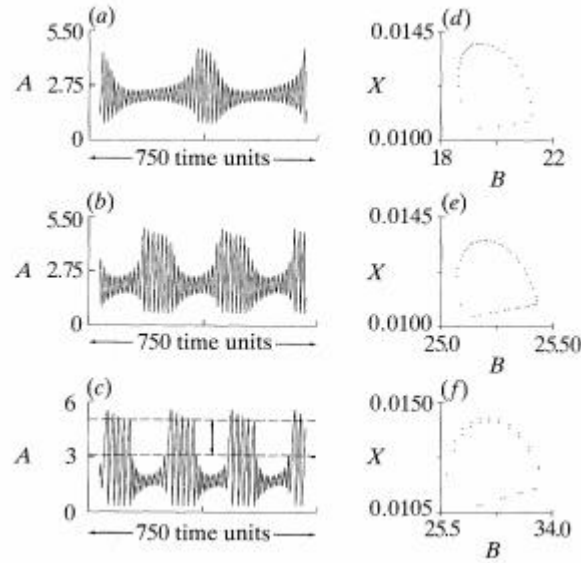
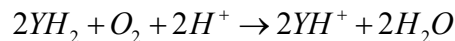


图 1 锁相和混合模式振荡。k 的值是:(a) 0.193762205, (b) 0.1621, 和(c) 0.1033(这是其他地方讨论的 $5^{11}5^{10}$ 状态)。(d) (e)和(f)中的截面曲面分别对应于(a)、(b)和(c)中的时间序列。(c)中的虚线表示最大的小振动和最小的大振动之间的间隙。这个差距相当于小振荡本身的大小。(a)和(b)不存在这样的差距, 除 k_1 外的其他参数为: $k_2 = 1250, k_3 = 0.046875, k_4 = 20, k_5 = 1.104, K_6 = 0.001, k_7 = 0.89, k_8 = 0.1175, k_9 = 0.5$ 。在本文中, 这些是除 k_1 之外的所有参数的值。

本文的目的是更详细地解释混沌由混合模振荡产生的序列, 即从混合模态到混沌的“路径”。中的。我们发现了一个熟悉的倍周期分岔级联(Devaney 1989: Schuster 1988), 从混合模振荡在破碎的环面区域进入混沌状态。周期加倍路线是众所周知的大量研究迭代映射, 如逻辑映射, 并已观察到在不同类型的实验系统。本研究报告了第一个由混合模振荡走向混沌的例子。希望我们对这个简单的模型系统的广泛研究将有助于鼓励其他研究者在其他显示混合模式振荡的实验系统中寻找类似的行为。

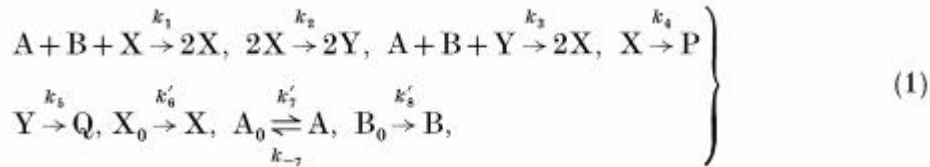
2. 模型

在过氧化物酶氧化酶反应中, 过氧化物酶(顾名思义, 通常利用过氧化氢作为电子受体)催化好氧化:



其中 YH_2 是一般的电子供体。在这个反应最广泛研究的体外版本(过氧化物酶氧化酶反应也被认为是在植物的 zio (Pantoja & Willmer 1988)) YH_2 , 是 NADH, 酶是辣根过氧化物酶。在发现(Yamazaki et al. 1965)该反应过程中 O_2 和 NADH 的浓度存在阻尼振荡后, 将该反应放在一个开放体系中进行研究, 发现了持续的振荡(Nakamura et al. 1965)。1969)。还发现(Olsen 1981), 通过降低酶浓度, 可以观察到三种明显的振荡模式:(a)高频率单一振幅的波峰;(b)由没有重复图案的振幅混合物构成的超调电信号;和(c)低频爆破振荡。

人们提出过氧化物酶-氧化酶反应的各种模型(参见 Aguda & Larter 1990 年的综述), 有些模型非常详细, 有些只有四个变量。最早的四变量模型是 Degn, Olsen and Perram (DOP)模型(Degn et al. 1979), 包括以下八步机制:



其中 A 溶解 O₂, B 是 NADH, X 和 Y 是中间产物。在最近的一份报告中, 我们提出(Aguda & Larter 1990), X 可能对应 NAD 自由基, Y 对应化合物 III(酶的一种自由基形式)。上述机理的第一步是 X 的自催化生成, 第二步是分支, X 转化为 Y, 第三步是一个 Y 转化为 2Xs。步骤 2 和步骤 3 共同构成了自催化生成 X 的第二条路线, 这两条路线通过步骤 2 耦合。步骤 4、5 为 X 和 Y 的终止步骤, 步骤 6 为 X 的自发生成步骤。步骤 4、5、6 与 X 和 Y 为自由基的观点一致。步骤 7 是气态 O₂ 与液相的平衡, 步骤 8 是 NADH 缓慢恒定的流入。实验系统中不存在出口, 发生的体积变化很小, 因此采取步骤 8 不可逆。由这个机制, 我们可以利用质量作用动力学定律, 推导出以下四个耦合的非线性微分速率方程组:

$$\dot{A} = -k_1 ABX - k_3 ABY + k_7 - k_{-7} A, \quad (2a)$$

$$\dot{B} = -k_1 ABX - k_3 ABY + k_8, \quad (2b)$$

$$\dot{X} = k_1 ABX - 2k_2 X^2 + 2k_3 ABY - k_4 X + k_6, \quad (2c)$$

$$\dot{Y} = -k_3 ABY + 2k_2 X^2 - k_5 Y. \quad (2d)$$

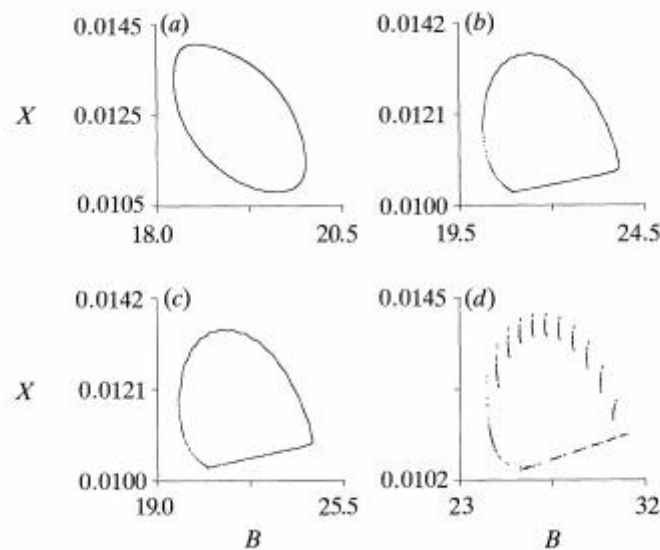


图 2 环面的四个阶段:(a)未扭曲的环面, (b)皱缩的环面, (c)缩缩的环面, (d)破裂的环面。
K₁ 的值是(a) 0.205, (b) 0.17, (c) 0.1634, (d) 0.1178; 其他参数如图 1 所示。图 1 和图 2 中的庞加莱截面是取轨迹与平面 y=y(不稳定稳态的 y 值)的交点生成的;这架飞机穿过环面上

的洞。

尽管高度简化，DOP 模型能够重现实验中发现的随着酶浓度降低的简单、混沌和爆发振荡的三种模式(Larter et al. 1987, 1988)。当 k_1 降低时，在公式(2)的计算中可以观察到这个序列;因此， k_1 被认为与酶的浓度密切相关。除了实验观察到的三种类型的振荡之外，DOP 模型还可以用来分析具有重复模式的大大小的振幅峰值的复周期振荡(见图 1)。这些“混合模式”状态是我们在本文中主要关注的问题。

3.向混乱的过渡

正如在以前的一篇论文(Steinmetz & Larter 1991)中更详细地解释的那样，DOP 模型中的混沌动力学是由一个环面控制的，随着参数 k_1 的变化，环面会经历四个不同的阶段。这四个阶段是:(i)未失真环面;(ii)起皱的环面;(iii)分形环面:和(iv)经纪人环面。图 1 所示的时间序列和截面表面对应相位。褶皱环面上的锁定状态(a, b, d 和 e 部分，破碎环面上的锁定状态(c 和 f 部分)，后者是混合模态振荡的一个例子。图 2 是从我们早期的论文中复制出来的(Steinmetz & Larter 1991)，并显示了环面的庞加莱部分在它的四个阶段中的每个阶段。从阶段(ii)，图 2b，到阶段(iii)，图 2c，在与剖面相关的圆图中出现了一个水平拐点。已知一个 2 环面必须有一个可逆的圆映射，即它必须是单调的。所以，在圆图上发展这样一个拐点，预示着 2 环消失，然而，2 环立即重生为一个分形环，一个奇怪的吸引子可以支持混沌和周期动力学。这种分歧也或回应一种独特的禅我的对应旋转编号的性质变化。旋转数由以下极限定义:

$$\rho = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\theta(i+n) - \theta(i)}{2\pi n}, \quad (3)$$

式中(i)为第 i 个点在庞加莱区出现的角度。在 2 环面上这个极限总是有定义的。如果是一个奇怪的吸引子，其极限可以在以下两种意义中的一种没有定义:(a)这个极限一点也不收敛;或者(b)它依赖于初始条件。第一种情况对应于混沌，而第二种情况则存在双稳性。这个极限在这个地区并非没有定义。然而:在这个区域的某些间隔中，有一个与定义明确的旋转数相关联的单一周期吸引子。因此，圆图中水平拐点的发展标志着全球过渡到可能出现混沌的区域，但其他非混沌状态也在该区域出现。

分形环面与褶皱环面很难区分，破碎环面(iv 阶段)可以从截面表面立即识别出来。当分形环面过渡到破碎环面(iii 到 iv)时，我们立即看到混合模振荡的出现。混合模式状态可以根据给定状态下的大电流的数目进行分组。给定大振动数的状态的旋转数形成一个单调递增的序列(见图 3)，我们称之为 L 序列(其中 L 为大振动数)。在每个 1-序列中，存在相对较小的滞后间隔，其间存在两种振荡状态共存。在图 3 中， 5^{11} 和 $5^{11}5^{10}$ 对应的步骤重叠，导致 5^{11} 和 $5^{11}5^{10}$ 之间存在一个滞后区间，即双稳性。在 5^{12} 和 $5^{12}5^{11}$ 之间发现了另一个迟滞区。L-序列也相互重叠，所以明显更大迟滞的时间间隔也存在，其中状态与不同数目的大振荡共存。

在给定 L 序列混沌状态交替与复杂的方式类似于实验在 BZ 反应和其他系统之间的 5^{10} 年和 $5^{11}5^{10}$ 如图 3 所示,一个小楼梯组成的高度复杂的混合模式的形式

$5^{11}(5^{10})^n$ 是一个国际米兰,可以找到与混乱的交替状态。图 4 显示了 $5^{11}5^{10}$ 和 $5^{11}5^{10}5^{10}$ 之间一个小区间对应的分岔图。分岔图是通过绘制其中一个浓度变量(a)的值来构建的。在庞加莱区,它是分岔参数 k 的函数。可以看到,在混沌状态最终出现之前, $5^{11}5^{10}$ 状态经历了一系列倍周期的分岔。在混沌区域的另一端, $5^{11}5^{10}$ 状态突然出现,没有证据表明出现了反向周期加倍级联。图 5 显示了 $5^{11}5^{10}$ 状态的三维相位图,说明混合模式状态确实是在一个破碎的环面上的锁相轨迹。

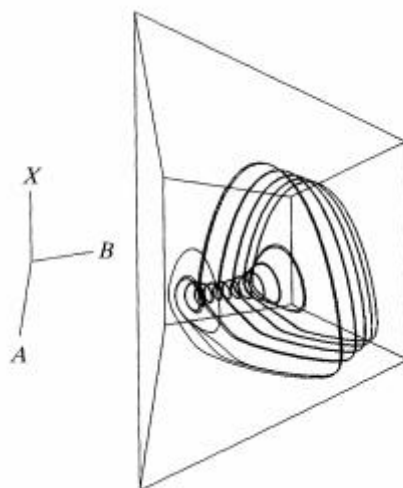


图 5 $5^{11}5^{10}5^{10}$ 状态的三维相位图, $k_1 = 0.1041$ (因为系统是四维的,这实际上是 4 空间的投影)。

从混沌到 $5^{11}5^{10}5^{10}$ 状态的突然转变可能是一个“危机”的例子,其中奇怪的吸引子与它的盆地边界和系统碰撞移动到一个共存的极限环吸引子。切线分叉可能是这种“危机”的原因,而且经常与 1 型间断性相关(Schuster 1988)。在切线分支中,与极限环相关的一维映射非常接近,最终成为恒等线的切线。我们发现。上述序列在混合模态区域中很常见:从混合模态振荡到混沌的转变以一串倍周期分岔为特征:在超晶格区间的另一端,混沌突然被一种新的混合模态所取代。

4. 结论

在过氧化物酶反应的 DOE 模型中,沿着通往混沌的路径会遇到五种不同的分岔:(a)霍普夫分岔导致从稳态到简单周期振荡;(b)二次霍普夫分岔导致从简单的模拟演化行为到准周期性;(c)在相关的环面图中由于可逆性的损失而使 2 环面分叉成分形;分形环面或破裂环面上的失稳,通过倍周期分叉的一层来导出状态;从奇异吸引子到新的混合模态的正切分岔。第三分岔描述了参数空间中可能出现混沌的区域过渡的全局性质。第四和第五分岔在环面破裂的区域内多次出现,这是 DOP 系统向混沌过渡的局部性质。

实验中发现了 BZ 反应的混合模振荡(Argoul et al. 1987;Maselko & Swinney 1986)、其他化学振荡器(Orban & Epstein 1982)、铜的电溶解(Albahadilv 等, 1989)以及 BZ 反应模型(Richetti 等, 1987;巴克利 1988)。也。实验中发现了 BZ 反应的准周期性(阿古尔等人, 1987 年: 鲁克斯和罗西 1984 年)和铜的电解(阿尔巴哈迪等人, 1989;和 BZ 反应模型(Barkley et al. 1987 Barkley 1988)。所有这些都表明在 DOP 模型中找到了通往混沌的路径可以应用于其他反应,也可以构成

化学振荡器通往混沌的普遍路径。这条路径包括两种最容易理解的导致混沌行为的路径:(i)包含圆环面褶皱和破裂的准周期路径;(ii)包含一连串周期加倍分叉的路径。前者为混沌的被动性奠定了基础。而后者则显示了破碎环面上的锁相状态是如何变得不稳定的,从而导致实际观察到的混沌。

参考文献

- Aguda, B. D. & Larter, R. 1990 Sustained oscillations and bistability in a detailed mechanism of the peroxidase-oxidase reaction. *J. Am. chem. Soc.* **112**, 2167-2174.
- Albahadily, F. N., Ringland, J. & Schell, M. 1989 Mixed-mode oscillations in an electrochemical system. I. A Farey sequence which does not occur on a torus. *J. chem. Phys.* **90**, 813-821.
- Argoul, F., Arneodo, A., Richetti, P. & Roux, J. C. 1987 From quasiperiodicity to chaos in the Belousov-Zhabotinskii reaction. I. Experiment. *J. chem. Phys.* **86**, 3325-3338.
- Barkley, D. 1988 Slow manifolds and mixed-mode oscillations in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *J. chem. Phys.* **89**, 5547-5559.
- Barkley, D., Ringland, J. & Turner, J. S. 1987 Observations of a torus in a model of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *J. chem. Phys.* **87**, 3812-3820.
- Bassett, M. R. & Hudson, J. L. 1989 Experimental evidence of period doubling of tori during an electrochemical reaction. *Physica D* **35**, 289-298.
- Degn, H., Olsen, L. F. & Perram, J. W. 1979 Bistability, oscillation, and chaos in an enzyme reaction. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **316**, 623-637.
- Devaney, R. L. 1989 *An introduction to chaotic dynamic systems*, 2nd edn. Redwood City, California: Addison Wesley.
- Field, R. J. & Burger, M. (eds) 1985 *Oscillations and traveling waves in chemical systems*. New York: John Wiley & Sons.
- Larter, R., Bush, C. L., Lonis, T. R. & Aguda, B. D. 1987 Multiple steady states, complex oscillations and the devil's staircase in the peroxidase-oxidase reaction. *J. chem. Phys.* **87**, 5765-5771.
- Larter, R., Steinmetz, C. G. & Aguda, B. D. 1988 Fast-slow variable analysis of the transition to mixed-mode oscillations and chaos in the peroxidase reaction. *J. chem. Phys.* **89**, 6506-6514.
- Maselko, J. & Swinney, H. L. 1986 Complex periodic oscillations and Farey arithmetic in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *J. chem. Phys.* **85**, 6430-6441.
- Nakamura, S., Yokota, K. & Yamazaki, I. 1969 Sustained oscillations in a lactoperoxidase, NADPH and O₂ system. *Nature, Lond.* **222**, 794.
- Olsen, L. F. 1981 An enzyme reaction with a strange attractor. *Phys. Lett. A* **94**, 454-457.
- Olsen, L. F. & Degn, H. 1977 Chaos in an enzyme reaction. *Nature, Lond.* **267**, 177-178.
- Orbán, M. & Epstein, I. 1982 Complex periodic and aperiodic oscillation in the chlorite-thiosulfate reaction. *J. phys. Chem.* **856**, 3907-3910.
- Pantoja, O. & Willmer, C. M. 1988 Redox activity and peroxidase activity associated with the plasma membrane of guard-cell protoplasts. *Planta* **174**, 44-50.
- Richetti, P., Roux, J. C., Argoul, F. & Arneodo, A. 1987 From quasiperiodicity to chaos in the Belousov-Zhabotinskii reaction. II. Modeling and theory. *J. chem. Phys.* **86**, 3339-3356.
- Roux, J. C. & Rossi, A. 1984 Quasiperiodicity in chemical dynamics. In *Nonequilibrium dynamics in chemical systems* (ed. C. Vidal & A. Pacault), pp. 141-145. Berlin: Springer.
- Schuster, H. G. 1988 *Deterministic chaos: an introduction*, 2nd edn. Berlin: Verlag-Chemie.
- Steinmetz, C. G. & Larter, R. 1991 The quasiperiodic route to chaos in a model of the peroxidase-oxidase reaction. *J. chem. Phys.* **94**, 1388-1396.
- Yamazaki, I., Yokota, K. & Nakajima, R. 1965 Oscillatory oxidations of reduced pyridine nucleotide by peroxidase. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **21**, 582-586.