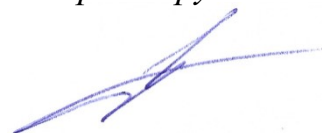


**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Балтийский федеральный университет имени
Иммануила Канта»**

На правах рукописи



Проскуркин Иван Сергеевич

**ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ НЕЙРОПОДОБНЫХ СЕТЕЙ
ИМПУЛЬСНО СВЯЗАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ И
СОЗДАНИЕ УСТРОЙСТВА С АДАПТИВНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ**

01.04.03 – Радиофизика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

профессор Ванаг Владимир Карлович

Калининград - 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Реакция Белоусова-Жаботинского	10
1.2 Механизм и модели БЖ реакции	11
1.3 Связанные БЖ осцилляторы	14
1.4 Импульсная связь БЖ осцилляторов с временной задержкой	15
1.5 Глобальная отрицательная обратная связь в БЖ системе.	17
1.6 Вычислительные архитектуры, разработанные на основе БЖ осцилляторов	18
Глава 2. Ингибиторная и активаторная импульсная связь двух разночастотных химических осцилляторов с временной задержкой	23
2.1 Введение	23
2.2 Экспериментальная установка	23
2.3 Уравнения для моделирования	25
2.4 Результаты и анализ	26
2.4.1 Ингибиторная связь	26
2.4.2 Активаторная связь	30
2.4.3 Кривая переустановки фаз	35
2.5 Выводы	40
Глава 3. «Инверсная» ингибиторная связь	41
3.1 Введение	41
3.2 Экспериментальная установка	42
3.3 Уравнения для моделирования	44
3.4 Результаты и анализ	45
3.4.1 Кривая переустановки фаз	46
3.4.2 Резонанс 1:1	49
3.4.3 Другие резонансы	52
3.5 Выводы	53
Глава 4. Глобальная отрицательная обратная связь в одномерном массиве ингибиторно связанных химических осцилляторов	55
4.1 Введение	55
4.2 Экспериментальные методы	55
4.3 Уравнения для моделирования	58
4.4 Экспериментальные результаты	60
4.5 Теоретические результаты	68
4.6 Выводы	76

Глава 5. Построение и тестирование нейроморфного устройства с адаптивным поведением.....	80
5.1 Введение.....	80
5.2 Экспериментальные методы.....	82
5.3 Блок антенны.....	85
5.4 Ридер блока антенны.....	87
5.5 Механизм работы блока ПР и всего химического нейроморфного устройства.....	88
5.6 Тестирование гибридной схемы НУ.....	90
5.7 Нейроморфное устройство, построенное только на химических осцилляторах	92
5.8 Выводы	94
Заключение.....	96
Список сокращений и условных обозначений	97
Список литературы	100
Приложение А	114
Приложение Б	117

Введение

Актуальность темы

На протяжении многих лет разработка искусственного интеллекта (ИИ) является одним из главных и наиболее интересных направлений в развитии науки и технологий. На данный момент существует два основных подхода к разработке ИИ, а именно нисходящий (Top-Down) и восходящий (Bottom-Up). Первый подход заключается в создании экспертных систем, базы знаний и систем логического вывода, которые имитируют психические процессы (речь, мышление и эмоции человека). Во втором случае к ИИ подходят с точки зрения нейробиологии, а именно изучения сетей нейронов. Несомненно, что самое оптимальное и эффективное решение для выполнения такой задачи для восходящего подхода лучше позаимствовать у природы. В связи с этим исследование работы мозга играет огромную роль в создании ИИ. Известно, что мозг работает путём передачи информации между огромным количеством нейронов с помощью электрохимических импульсов, активирующих или тормозящих действия других нейронов посредством выделения в синаптические щели соответствующих нейротрансмиттеров. Исходя из этого, первоначально нужно попытаться понять устройство базовых элементов мозга или базовых принципов работы мозга на самом низком уровне, на уровне отдельных нейронов и их связей, а затем, опираясь на их свойства, попытаться построить на нейроподобных элементах сеть, подобную нейронной сети мозга. Мы хотим, используя химические осцилляторы, построить сеть, способную к интеллектуальному поведению, например, адаптации к внешним воздействиям.

В работах по изучению нейронных сетей показано, что нейроны связаны через синапсы с помощью импульсных сигналов, которые действуют через некоторое время после возбуждения тела нейрона [1, 2]. А сети, состоящие из таких нейронов, обычно используют разные возбуждающие и ингибирующие синапсы с соответствующими нейротрансмиттерами, например, глутамат для возбуждения и гамма-аминомасляную кислоту для ингибирования [3]. Поэтому, используя знания о базовых принципах работы нейронов и их сетей, стало возможным применять осцилляторы в качестве нейроподобных элементов и использовать их при построении искусственных нейронных сетей. На данный момент такие сети широко изучаются как теоретически, так и экспериментально в связи с их важностью для понимания нейронных сетей мозга [4–8].

Одним из наиболее удобных вариантов для экспериментальной реализации нейроподобных осцилляторов является использование автокаталитической реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ) [9–11]. БЖ реакция представляет собой катализируемое ионами металла

(или металло-комплексами) окисление малоновой кислоты броматом в кислой среде. Ключевыми интермедиатами этой реакции являются HBrO_2 , который является активатором, и ион бромид, который является ингибитором. Для создания ингибиторной и активаторной связи между химическими БЖ осцилляторами можно использовать ионы бромид и серебра, которые убирают из реакции ингибитор бромид [12]. Таким образом сеть химических осцилляторов с импульсными связями и временной задержкой является удобным объектом для изучения принципов работы нейронных сетей, а также может быть первым кирпичиком для построения сложной архитектуры реального ИИ.

В связи с этим в последние годы ведутся активные исследования по изучению импульсно связанных нейроподобных осцилляторов с использованием временной задержки [12–15], а также появляются экспериментальные работы по созданию устройств, умеющих считать [16], хранить изображения [17] и даже распознавать образы [18]. Такое устройство должно быть относительно простым в реализации, но включать в себя необходимо большое число нейроподобных элементов и связей между ними.

Цели диссертационной работы состоят в (а) исследовании динамических режимов нейроподобных сетей импульсно связанных химических осцилляторов, (б) в применении полученных результатов для создания устройства с адаптивным поведением.

В работе выполнены следующие **задачи**:

- создание установки для контроля двух БЖ-макроосцилляторов, связанных импульсной связью с временной задержкой;
- экспериментальное и теоретическое исследование динамических режимов двух разночастотных БЖ-макроосцилляторов, связанных импульсными связями с временной задержкой при следующих видах связи: ингибиторная, активаторная и инверсная ингибиторная;
- построение установки для генерации устойчивых гомогенных БЖ микрокапелек заданного размера в микрогидродинамическом чипе;
- создание установки с петлей обратной связи для регистрации состояния и управления ансамблем БЖ микроосцилляторов;
- экспериментальное и теоретическое исследование влияния отрицательной глобальной обратной связи на одномерный массив БЖ микроосцилляторов с ингибиторной диффузионной связью;
- построение и тестирование химического нейроморфного устройства.

Научная новизна

В работе впервые получены следующие результаты:

1. Для двух БЖ макроосцилляторов, импульсно связанных ингибиторной связью с временной задержкой, была обнаружена биритмичность между противофазным и синфазным режимом для резонанса 1:1. Если начальный временной сдвиг s_0 между двумя ближайшими спайками осцилляторов 1 и 2 меньше, чем временная задержка τ , то мы получаем синфазные колебания, а противофазный режим устанавливается, если $s_0 > \tau$.

2. Для двух БЖ макроосцилляторов, импульсно связанных ингибиторной связью с временной задержкой, обнаружен новый тип фазового перехода для резонанса 1:2 между так называемыми режимами “0.2/0.7” и “0/0.5”.

3. Разработан и апробирован новый тип связи, названный нами «инверсная» ингибиторная связь. Связь осуществляется импульсным отключением постоянного ингибирования и имеет активаторную природу.

4. В работе теоретически и экспериментально для разных видов импульсной связи (активаторная, ингибиторная, «инверсная» ингибиторная) получены диаграммы динамических режимов двух разночастотных связанных БЖ осцилляторов в зависимости от времени задержки импульсной связи. Для всех видов связи получены кривые переустановки фаз (КПФ), позволяющие делать анализ динамических режимов простым и менее трудоемким способом, чем решение уравнений ОДЕ (обыкновенных дифференциальных уравнений).

5. Обнаружено и исследовано влияние глобальной отрицательной обратной связи (ГООС) на динамику ансамбля одинаковых химических БЖ микроосцилляторов с локальным ингибирующим взаимодействием в “одномерном” капилляре. При увеличении силы обратной связи происходит следующий сценарий изменения динамических мод системы: регулярные (число кластеров 5-6) кластеры $\rightarrow$ хаотические (= нерегулярные) кластеры $\rightarrow$ опять регулярные (3-4) кластеры $\rightarrow$ сложные кластеры $\rightarrow$ двухфазные кластеры, которые можно назвать локализованными кластерами, так как многие осцилляторы подавляются при большой силе ГООС. Слабая ГООС выравнивает фазы БЖ осцилляторов, создавая тем самым множество кластеров. Эффект сильной ГООС состоит в объединении этих многочисленных небольших кластеров и подавлении БЖ осцилляторов с относительно небольшими собственными частотами. При определенной силе ГООС может быть найдена биритмичность. При этом могут сосуществовать хаотические и регулярные колебательные кластеры. Появление того или иного вида кластеров зависит от начальных условий. Предположительно, колебательные системы с такой биритмичностью могут демонстрировать динамический режим химеры.

6. На основе полученных результатов построено экспериментальное устройство, представляющее собой иерархическую сеть импульсно связанных БЖ микроосцилляторов с адаптивным поведением.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты исследований динамических режимов двух разночастотных импульсно связанных БЖ осцилляторов расширяют область знаний в теории нелинейных систем. Обнаруженная биритмичность между противофазным и синфазным режимами для резонанса 1:1 и новый тип фазового перехода для резонанса 1:2 для ингибиторной связи могут быть использованы в качестве инструментов для управления динамическими режимами малых сетей связанных осцилляторов.

Новая разработанная нами «инверсная» ингибиторная связь позволяет осуществлять связь активаторного типа для светочувствительных БЖ микроосцилляторов. Это открывает новые возможности для конструирования нейроподобной вычислительной системы, основанной на использовании химических микроосцилляторов.

Обнаруженное влияние ГООС на динамические режимы локально связанных БЖ микроосцилляторов дает нам инструмент по управлению ансамблем микроосцилляторов. Например, мы можем при помощи ГООС влиять на размер, стабильность и количество кластеров в ансамбле микроосцилляторов, а также при определенных условиях на появление хаотического режима колебаний. ГООС способна влиять на синхронизацию частоты осцилляторов и подавлять осцилляторы с относительно небольшими собственными частотами. Опираясь на полученные результаты, можно использовать ГООС в качестве механизма для запоминания начального состояния системы.

Экспериментально реализованное химическое нейроморфное устройство, выполняющее задачу адаптивного поведения, является значимым шагом в создании искусственного интеллекта, работающего на реальных нейроподобных сетях. В дальнейшем предполагается создание более сложного устройства, осуществляющего задачу самостоятельного принятия решений.

Методология и методы исследования

Для экспериментального исследования динамических режимов нейроподобных сетей осцилляторов используется хорошо изученная БЖ реакция. Уравнения для моделирования двух импульсно связанных разночастотных БЖ осцилляторов с временной задержкой основаны на детальном механизме Филда – Кёрёша – Нойеса [19], для моделирования ансамбля локально связанных микроосцилляторов применялась модель Ванага-Эпстина [20]. Вычисления производились с помощью программы FlexPDE [21]. Экспериментальная установка для двух связанных химических осцилляторов построена с помощью проточных реакторов с постоянным перемешиванием (ПРПП). Импульсная связь осуществлялась посредством перистальтических насосов через трубочки, по которым в реактор поступал активатор или

ингибитор. При исследовании влияния ГООС микрореакторами служили капли размером около 125 мкм в масляной фазе, наполненные БЖ раствором и приготовленные с помощью микрогидродинамического оборудования фирмы Dolomite. ГООС реализована через свет с использованием светочувствительного комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ в качестве катализатора БЖ реакции. Микрореакторами для химического нейроморфного устройства служили наполненные БЖ реакцией и зажатые между двумя стеклышками тонко нарезанные кусочки мягкой резиновой трубочки с внутренним диаметром 0.25 мм. В экспериментах управление связью осуществлялось через АЦП и компьютерный проектор с помощью компьютерных программ, разработанных автором в среде LabView 2012.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применение импульсной связи для двух разночастотных осцилляторов приводит к появлению множества резонансных режимов, таких как 1:1, 2:3, 1:2, 2:5, 1:3 и 1:4.
2. Для двух разночастотных БЖ осцилляторов, связанных импульсной ингибиторной связью с временной задержкой, обнаружен фазовый переход для резонанса 1:2 между так называемыми режимами “0.2/0.7” и “0/0.5”. Переход можно контролировать временной задержкой, а также силой связи. Переход сопровождается резким изменением периода колебаний.
3. Обнаружено, что начальные условия, определяемые как сдвиг фаз, влияют на динамические режимы двух БЖ осцилляторов, связанных импульсной ингибиторной связью с временной задержкой. Это влияние обусловлено существованием биритмичности между противофазным и синфазным режимами при резонансе 1:1 для определенного диапазона времён задержки.
4. Найден новый тип импульсной активаторной связи, основанный на кратковременном (импульсном) отключении постоянного внешнего ингибирования БЖ реакции, осуществляемого, например, светом. Такое «инверсное» ингибирование возбуждает систему и связь становится активаторной по природе своего действия, если это «инверсное» ингибирование вызвано спайком в другом осцилляторе.
5. Показано, что ГООС может контролировать динамику локально связанных БЖ микроосцилляторов, расположенных в 1D капилляре. При увеличении силы обратной связи обнаруживается следующая последовательность паттернов: лестничные, многофазные регулярные колебательные кластеры с пятью-шестью (или даже более) кластерами, затем хаотические колебательные кластеры, затем регулярные четырех- или трехфазные колебательные кластеры, затем сложные колебательные кластеры (в которых разные кластеры имеют кратные периоды), затем малые двухфазные кластеры, где термин «малые» означает, что

многие осцилляторы полностью подавляются при большой силе ГООС, и количество оставшихся осцилляторов, находящихся в колебательном состоянии, мало по сравнению с общим числом осцилляторов, и, наконец, однофазные колебательные кластеры, которые обнаруживаются только в симуляциях при очень большой силе обратной связи.

6. С помощью сети импульсно связанных БЖ микроосцилляторов экспериментально реализовано химическое нейроморфное устройство, выполняющее задачу адаптивного поведения.

Степень достоверности и апробация результатов

По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ: из них 4 работы - это тезисы докладов на международных конференциях; а остальные 7 работ – это статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК Минобразования и науки РФ, а также индексируемых базами данных научной периодики Scopus и Web of Science. В процессе работы над диссертацией было получено свидетельство № 2018611678 о гос. регистрации программы ЭВМ «Управление ингибиторной связью между четырьмя БЖ-осцилляторами».

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинарах Центра Нелинейной Химии, а также на международных конференциях: «XXXIV Dynamics Days Europe», Университет Байрота, Германия, 2014 г.; «Нелинейные волны – 2016», Нижний Новгород, Россия; «Gordon Research Conference», Вентура, США, 2017 г.; «10th International Conference "Engineering of Chemical Complexity"», Потсдам, Германия, 2019 г.

Представленные в диссертации результаты получены при выполнении Государственного задания (4.8448.2017/БЧ) и работ по грантам РФФИ (15-07-01726) и РНФ (17-12-01123).

Все эксперименты и теоретические построения проводились лично диссертантом или с его непосредственным участием. Это отражается в том, что в 9 из 11 публикаций диссертант является первым из соавторов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, содержащих литературный обзор, описание методов, результаты работы и выводы, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертация изложена на 117 страницах и содержит 52 рисунка и 2 таблицы. Библиография содержит 180 литературных ссылок.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Реакция Белоусова-Жаботинского

Автоколебания в химических системах в жидкой фазе были впервые обнаружены в 1951 году советским химиком Борисом Павловичем Белоусовым, который проводил исследования цикла Кребса, пытаясь найти его неорганический аналог. В результате одного из экспериментов, а именно окисления лимонной кислоты броматом калия в кислотной среде в присутствии катализатора — ионов церия Ce^{+3} , он обнаружил автоколебания. Течение реакции менялось со временем, что проявлялось периодическим изменением цвета раствора от бесцветного (Ce^{+3}) к жёлтому (Ce^{+4}) и обратно. Однако его открытие было проигнорировано и даже осмеяно научным сообществом того времени. Опубликовать результаты исследований колебательной реакции ему удалось только в сокращённом виде спустя 8 лет в ведомственном малоизвестном «Сборнике рефератов по радиационной медицине» [9].

Позже возможность химических колебаний стала очень привлекательна для ученых, работающих в области математики, физики и биологии. Оказалось, что для анализа проблемы самоорганизации, т.е. возникновения упорядоченных структур в исходно неорганизованной системе, было очень удобно исследовать гомогенные химические осцилляторы.

В 50-е годы активным исследованием колебательных режимов в биохимических реакциях занимался советский ученый Симон Эльевич Шноль. В 1961 году он предложил своему молодому аспиранту кафедры биофизики МГУ им. М.В. Ломоносова Анатолию Жаботинскому заняться изучением механизма реакции Белоусова. Хотя Жаботинский постоянно переписывался с Белоусовым по почте, попытки установить личный контакт оказались безуспешными. Жаботинский провёл подробные исследования реакции, включая её различные варианты, а также составил её первую математическую модель (1964) [22]. Он несколько видоизменил реакцию, заменив лимонную кислоту малоновой [23], а для увеличения контрастности колебаний использовал ферроин, ранее предложенный для применения в качестве катализатора учеником Белоусова А.П. Сафроновым [24]. Работа Жаботинского впервые была представлена миру в 1967 году, и колебательная реакция стала называться реакцией Жаботинского, и только в 70-80-х годах эта реакция стала более известной как реакция «Белоусова - Жаботинского». Основные результаты были изложены в книге Жаботинского «Концентрационные колебания» [25]. Белоусов умер в 1970 году, а в 1980 году Белоусов, Жаботинский, Заикин, Кринский и Иваницкий были удостоены Ленинской премии СССР в знак признания их работы по колебательной реакции. Реакция БЖ была в значительной

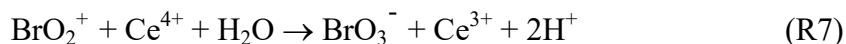
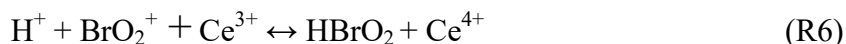
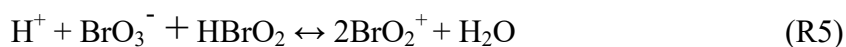
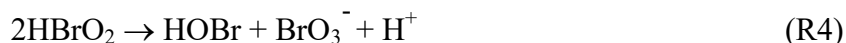
степени представлена западному научному сообществу Артуром Винфри, который встретился с Жаботинским в 1968 году на научном симпозиуме в Праге. Несмотря на присуждение Ленинской премии 1980 года, полные детали открытия реакции БЖ в западном мире не были известны до 1981-83 гг., когда Винфри перевел статьи, присланные ему Жаботинским [26].

За первые годы работы по исследованию распространения химических волн группой Жаботинского были получены основные результаты: периодическое распространение волн от управляемых пейсмейкеров (источник триггерных волн), взаимное уничтожение волн при столкновении, захват одного пейсмейкера другим. Была также обнаружена сильная зависимость устойчивости синфазных по объему колебаний от химического состава системы. [27]. Была исследована возможность внешнего управления ходом реакции Белоусова-Жаботинского. В качестве метода управления было выбрано УФ-индуцированное разложение бромпроизводных малоновой кислоты, сопровождающееся выделением Br^- . Было исследовано влияние интенсивности УФ-излучения на период и амплитуду колебаний. Показано, что воздействие облучения аналогично непрерывному введению в среду Br^- . Затем была осуществлена синхронизация химических автоколебаний периодическим УФ-излучением на трех гармониках собственной частоты [28]. Проводилось исследование по применению фенантролинового и бипиридилового комплекса железа [29] в качестве катализатора колебательной реакции вместо церия. Использование ферроина позволило изучать распространение химических волн в тонком слое раствора. Также появилось предположение, что светочувствительные комплексы ионов рутения могут тоже играть роль катализатора [29]. Такое свойство катализатора может быть использовано в качестве контролирующего воздействия на реакционно-диффузионную среду.

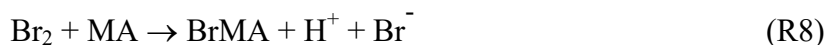
1.2 Механизм и модели БЖ реакции

В ранних экспериментах с БЖ реакцией [30, 31] было отмечено много интересных особенностей, в том числе, синхронизация, вызванная перемешиванием смеси внутри реактора, и наблюдение бегущих волн в неперемешиваемом объеме, но не было описания химического механизма, объясняющего наблюдаемые эффекты. Первым таким химическим механизмом, предложенным для БЖ реакции, был механизм Филда-Кёрёша-Нойеса (ФКН), R1 – R10. Механизм ФКН представляет собой набор из десяти химических реакций, которые демонстрируют многие ключевые особенности БЖ реакции.





Сумма реакций R5 и 2(R6) приводит к автокаталитическому росту $[\text{HBrO}_2]$: $\text{HBrO}_2 \rightarrow 2\text{HBrO}_2$. Поэтому молекула HBrO_2 называется активатором в БЖ реакции. Реакция R4 ограничивает экспоненциальный рост $[\text{HBrO}_2]$. Реакция R2 препятствует автокатализу, поэтому ион Br^- называется ингибитором. Сумма реакций 3(R1) + R2 + R3 приводит к удалению Br^- из системы и образованию Br_2 . Молекулярный бром связывается каким-либо органическим соединением, например, малоновой кислотой (МА):



Роль малоновой и броммалоновой (BrMA) кислот заключается также в восстановлении окисленной формы катализатора – церия:



В реакции R10 образуется ингибитор, поэтому роль BrMA также и в создании обратной связи.

В классической реакции в качестве катализатора выступают ионы церия. Однако еще Белоусов помимо церия использовал комплекс иона железа с фенантролином – ферроин. В качестве катализатора БЖ реакции используют также ионы марганца и комплексы рутения, хрома и кобальта с фенантролином и бипиридином.

Качественно отражая характерные черты БЖ реакции, механизм ФКН слишком сложен для математического анализа. Объединение механизма ФКН с идеями Брюсселятора [32] привело к созданию упрощенной вычислительной модели БЖ реакции, Орегонатора, M1 - M5 [33]. Ее название связано со штатом Орегон, где была создана модель. Орегонатор - это трехкомпонентная модель с пятью реакциями, которая воспроизводит многие ключевые характеристики БЖ реакции, включая поведение предельного цикла.





Выше представлено 5 уравнений Орегонатора, описывающих химические реакции. Переменные БЖ реакции X , Y , Z определяются как концентрации ингибитора, активатора и окисленного катализатора, соответственно. В работе [33] компоненты реакции определены как и в механизме ФКН: $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = \text{Ce}^{4+}$, $A = B = \text{BrO}_3^-$, а f – стехиометрический коэффициент. В этой модели концентрация малоновой кислоты и бромата считается постоянной, поэтому реакции (M1) – (M5) могут находиться в колебательном режиме бесконечно долго.

Несмотря на успех механизма ФКН и модели Орегонатора, эти модели дали лишь приближение к экспериментальным наблюдениям БЖ реакции. Более детальный механизм был дан в модели Gyorgyi-Turanyi-Field (GTF) [34] и дальнейшее его упрощение с последующими моделями GTF [35]. Механизм GTF состоит из 80 химических реакций (42 в упрощенном виде), которые предлагают более точное описание БЖ реакции, чем механизм ФКН. Модели GTF представляют собой трехпеременную модель подобную Орегонатору, но в определенных ситуациях дают более точные прогнозы. Другая группа предложила модель Жаботинского-Бухгольца-Кияткина-Эпстина (англ. сокращенная версия ZBKE) [36] примерно в то же время, что и другая альтернатива Орегонатору. В 2001 году Ричард Филд и его коллеги использовали самые последние эксперименты для создания механизма реакции Марбург-Будапешт-Миссула (MBM) с 48 реакциями [37]. Механизм MBM является лучшим приближением к БЖ реакции. Каждый из этих механизмов добавил дополнительные уровни сложности, чтобы стать еще более подробными приближениями, но на сегодняшний день абсолютный механизм еще не определен. Учитывая относительное увеличение сложности каждой последующей модели по сравнению с повышенной точностью прогнозирования, новые модели используются реже, чем их более старые аналоги. На сегодняшний день механизм ФКН и модель Орегонатор по-прежнему наиболее широко используются в расчетах.

Другой широко используемой моделью БЖ является модель Ванага-Эпстина (VE), опубликованная в 2009 году [20]. Модель VE основана на механизме ФКН и похожа на Орегонатор, но была создана специально для эмульсионных БЖ систем. В дополнение к активатору (бромат, x), ингибитору (бромид, y) и окисленному катализатору (обычно ферриин, z) из Орегонатора, модель VE включает ингибирующую молекулу (бром, u). Включение брома в модель является необходимым, поскольку в эмульсионных системах молекулярный бром Br_2 преимущественно распределяется в масляной фазе, создавая быструю ингибирующую связь. Кроме того, небольшая часть активатора способна проникать в масляную фазу, создавая

сравнительно слабую активирующую связь, а катализатор локализован только в водной фазе. Для БЖ-АОТ (АОТ – обратная микроэмульсия аэрозоля ОТ) микроэмульсии конечным результатом модели VE является система с разделением скоростей диффузии между активатором и ингибитором. Похожие модели описывал Тьюринг в работе «Химическая основа морфогенезиса» [38].

1.3 Связанные БЖ осцилляторы

Использование БЖ реакции в качестве экспериментальной системы для исследования связанных осцилляторов началось в 1975 году с изучения синхронизации двух связанных БЖ осцилляторов [39]. За этим последовали наблюдения хаоса в БЖ реакторах [40] и соответствующий математический анализ [41, 42]. В 1983 году было изучено фотоингибирование БЖ [43], которое стало одной из популярных тем в работах с БЖ реакцией [44]. Далее в 1988 году последовало исследование синхронизации двух связанных через массообмен БЖ осцилляторов с внешним импульсным ингибиторным возмущением одного из них [45]. В 1989 г. в работе по изучению связанных через массообмен почти идентичных БЖ осцилляторов были получены такие режимы синхронизации, как синфаза, противофаза и «фазовая смерть» (прекращение колебаний и переход в стационарное состояние), а катализатор был идентифицирован как главный элемент реакции, влияющий на силу связи [46]. За этой работой последовало теоретическое исследование динамического поведения двух диффузионно связанных БЖ осцилляторов [47]. Было показано, что различные комбинации однородных и неоднородных колебаний, хаоса и стационарных состояний могут сосуществовать в диапазоне параметров, в которых несвязанная система имеет только одно стабильное устойчивое состояние. В 1997 в эксперименте со светочувствительной БЖ реакцией с периодическим резонансным фотовоздействием на распределенную систему впервые наблюдалось превращение вращающейся спиральной волны в лабиринтную картину стоячей волны [48], а соответствующие паттерны были получены при моделировании светочувствительной БЖ реакции. [49]. В 2000 году впервые были обнаружены колебательные кластеры в гомогенной БЖ среде с применением ГООС [50]. Другой группой ученых были получены паттерны синхронизации в пространственно-распределенной светочувствительной БЖ реакции и построены диаграммы их зависимости от применяемой амплитуды и частоты внешнего воздействия [51]. Обнаружены резонансные области, подобные языкам Арнольда.

Использование БЖ реакции для изучения эффектов синхронизации начало выходить на передний план с введением БЖ-АОТ микроэмульсии вода-в-масле [52, 53]. В более поздних

экспериментах были описаны гексагональные фазовые паттерны «мерцающего глаза» в БЖ реакции [54], различные резонансные паттерны при периодическом возмущении на разных частотах [55], теоретическая работа по активаторной и ингибиторной диффузионной связи [56] и управлению резонансными режимами двух связанных БЖ осцилляторов с помощью периодического возмущения одного из них [57]. В 2008 году была представлена работа, где с помощью установки по микрофлюидике создавались БЖ микрокапли размером порядка 100-200 мкм [58]. Одномерный массив помещенных в капилляр капель с ингибиторной диффузионной связью демонстрировал противофазные осцилляции и устойчивые структуры Тьюринга.

В других экспериментальных системах рассматриваются связанные БЖ микрореакторы, в которых катализатор был иммобилизован в микросферах ионообменной смолы или силикогеля (БЖ микросферы), которые помещались в раствор БЖ реакции без катализатора. Эти эксперименты были проведены с осциллирующими цепочками микросфер [59] и в двумерном массиве возбудимых силикагелевых микроосцилляторов, подверженных случайному внешнему шуму [60]. В этих системах с зафиксированными в пространстве микрореакторами осуществляется диффузионная связь с ближайшим соседом как через ингибитор, так и через активатор. Другие эксперименты проводились с микросферами, свободно перемешиваемыми в БЖ растворе без катализатора [61, 62], где была связь «все со всеми» как с ингибиторным, так и с активаторным взаимодействием.

БЖ реакция может использоваться для ряда приложений, включая нейробиологию, поскольку связь осцилляторов является неотъемлемой частью изучения нейронных сетей [63]. Самым ранним применением было использование БЖ для обработки изображений [64]. Далее последовало использование связанных БЖ реакторов для изучения проблемы «связывания» в нейробиологии [65]. К примерам недавнего времени можно отнести: использование БЖ микрокапель в качестве логических устройств [66], использование БЖ реакции для изучения самоорганизации, включая коллективное поведение, в клеточной биологии [67] и в качестве движущей силы полимерных гелей [68–70].

1.4 Импульсная связь БЖ осцилляторов с временной задержкой

Совместное поведение биологических осцилляторов, включая сети нейронов [71], изучалось с использованием простых систем, состоящих из связанных химических осцилляторов. Химические осцилляторы ранее в экспериментальных исследованиях были связаны посредством непрерывного массообмена [72] или электрохимической связи [73, 74]. В

живой природе нейροпередача, как правило, является однонаправленной и осуществляется дискретными импульсами нейротрансмиттеров в синапсах без непрерывного массообмена. Поэтому анализу осцилляторов с импульсной связью уделялось значительное внимание [14, 71, 75–77]. Теоретические исследования показали, что введение временной задержки между триггерным событием и импульсом, порожденным этим событием, может привести к противоречивому поведению [78, 79], например, к синфазной синхронизации в системах с ингибиторной импульсной связью и к противофазным колебаниям с активаторной связью.

Одно из первых экспериментальных исследований импульсно связанных БЖ осцилляторов с временной задержкой было проведено в 2012 г. группой Ванага – Эпстина в университете Брендайза [12]. В эксперименте использовались два идентичных БЖ осциллятора с ферроином в качестве катализатора, работающих в ПРПП. Импульсная связь между реакторами осуществлялась посредством кратковременного ввода раствора ингибитора или активатора из внешнего резервуара в один реактор в ответ на спайк в другом реакторе. Временную разницу между этими моментами определяла задержка τ . Для ингибиторной связи использовался раствор KBr (ионы Br^-), а для активаторной раствор AgNO_3 для понижения концентрации $[\text{Br}^-]$ посредством образования осадка AgBr [80–82]. В результате теоретического и экспериментального исследования было получено новое необычное поведение системы, такое как синфазная синхронизация для ингибиторной связи, быстрые противофазные (FAP) колебания и бёрстинг для активаторной связи, а также различные резонансы (например, 4:5, 1:2, 1:3) для активаторной и ингибиторной связи. Период FAP колебаний определяется временной задержкой τ и приблизительно равен 2τ [12]. Для ингибиторной связи было показано, что с увеличением времени задержки τ или силы связи происходит скачкообразное переключение из противофазного в синфазный режим. Для активаторной связи наблюдалось обратное поведение: синфазные колебания для малой силы связи и при небольшой задержке переходят к быстрым противофазным колебаниям при большой силе связи и относительно большой задержке [12].

Выше рассмотрены примеры с идентичными осцилляторами, однако, симметрия в системе связанных осцилляторов может быть нарушена, например, из-за разных частот осцилляторов. В 2013 г. группа Ванага из Центра Нелинейной Химии БФУ им. И. Канта провела исследование динамики двух импульсно связанных БЖ осцилляторов с разными частотами методом компьютерного счета системы ОДУ (обыкновенных дифференциальных уравнений) [15]. Так же как и для идентичных осцилляторов, для разночастотных были обнаружены различные резонансные режимы. Для резонанса 1:2 при изменении времени задержки τ был найден скачкообразный переход (неравновесный фазовый переход 1-го рода) от одного режима

синхронизации к другому. Отличие режимов друг от друга заключается в различных фазовых сдвигах между осцилляторами. Для активаторной связи был получен режим бёрстинга (пакетная генерация спайков), причем было определено, что количество спайков в одном пакете можно регулировать соотношением собственных частот и временной задержкой τ . Для слабосвязанных осцилляторов была найдена последовательность Фарея [83], наблюдаемая в нелинейных системах.

1.5 Глобальная отрицательная обратная связь в БЖ системе.

Глобальная отрицательная обратная связь (ГООС) является важным инструментом, который природа использует в экологических и климатических системах [84–87], в динамических (в том числе нейронных) сетях, в механизмах регуляторного ответа иммунной системы, в механизмах активации генов [88–94], и даже в социальных системах [95–97]. Подобный подход используется для управления элементарными физическими и химическими системами с хаотической динамикой. Например, в колебательной химической реакции с окислением CO на поверхности монокристалла Pt (110), ГООС может контролировать химическую турбулентность [98]. Хаотические колебательные кластеры были вызваны ГООС в системе электрохимических осцилляторов с ингибиторной связью [99, 100]. Используя уравнение Свифта-Хоэнберга, теоретически было показано, что ГООС может управлять переходами от полос к гексагонам в формировании паттернов [101], к примеру, в структурах Тьюринга.

В химических нелинейных системах (например: реакция Белоусова-Жаботинского (БЖ) [9, 22]), эффект ГООС был изучен в основном в системах, где активаторная диффузионная связь между соседними локальными пространственными элементами является доминирующей, и распространяющиеся триггерные волны имеют вид спиралей.

В университете Брендайза в 2000 году группой Ванага - Эпстина были проведены эксперименты с применением глобальной обратной связи в гомогенной химической системе и по результатам опубликована статья в журнале Nature [50]. Группой изучалось образование паттернов в светочувствительной БЖ реакции в тонком слое силикагеля. Глобальная отрицательная обратная связь осуществлялась с помощью света. Для описания результатов работы введем следующее определение: колебательные кластеры - это наборы пространственных областей, в которых почти все элементы колеблются с одинаковой амплитудой и фазой [102–105]. В простейшем случае химическая система может состоять из двух кластеров, которые колеблются в противофазе и могут занимать несколько

фиксированных пространственных областей. Примеры поведения кластеров в пространственных химических системах редки, но известно, что они напоминают стоячие волны [48, 106–109], за исключением того, что им не хватает характерной длины волны. В данной же работе наблюдались так называемые «локализованные кластеры» - периодические противофазные колебания в одной части среды, в то время как остальная часть была однородной. Также наблюдались постоянные кластеры с фиксированными пространственными доменами, которые периодически колеблются во времени и занимают всю среду, и нерегулярные кластеры без периодичности в пространстве и во времени, причем постоянные кластеры превращаются в нерегулярные кластеры, а затем в локализованные кластеры при увеличении силы ГООС. Дальнейшие исследования позволили обнаружить новые типы кластеров: трехфазные, локализованные нерегулярные и локализованные осциллирующие кластеры [110]. Включая такие ГООС в модель БЖ реакции, можно успешно моделировать и вызывать новые колебательные кластеры.

В 2002 году группа Стефана Мюллера выпустила статью “Переход от локального к глобальному управлению динамикой спиральной волны с обратной связью” [111]. В данной работе исследовалась динамика спиральных волн, вращающихся в тонком слое светочувствительной реакции Белоусова – Жаботинского. Обратная связь осуществлялась равномерным освещением, а интенсивность освещения принималась пропорциональной средней волновой активности, наблюдаемой в круглом домене реакционного слоя. Результаты работы показали, что при увеличении размера домена резко меняются условия стабилизации жестко вращающейся спиральной волны. Таким образом механизм глобальной обратной связи может быть использован в качестве эффективного метода управления динамикой вращающихся спиральных волн.

1.6 Вычислительные архитектуры, разработанные на основе БЖ осцилляторов

За последние 50 лет компьютеры нашли широкое распространение и стали необходимыми для многих аспектов современной жизни. За этот период их вычислительная мощность увеличилась на порядки, но используемая в них архитектура фон Неймана, ограничивает пропускную способность между процессором и памятью. Пропускная способность в современных компьютерах, построенных на бинарных электронных переключателях [112], ограничена пределами технологии изготовления CMOS (комплементарный металло-оксидный полупроводник) и рассеивания мощности [113]. Для уменьшения тепловой нагрузки и увеличения скорости таких компьютеров в последнее время

широко изучается применение оптики [114, 115]. Также предполагается что, решить проблемы, с которыми трудно справиться обычным компьютерам, смогут системы, основанные на квантовых эффектах, за счет увеличения числа кубитов [116, 117], но пока были реализованы лишь единичные экспериментальные системы, исполняющие фиксированные алгоритмы небольшой сложности. Однако природа для вычислений использует параллелизм коллективных сетей [118, 119], создавая системы, способные обрабатывать информацию, несмотря на большое количество шума [120].

Большинство нетрадиционных вычислительных архитектур основаны на системах связанных осцилляторов. Использование, к примеру, химических осцилляторов в таких архитектурах может позволить обойти ограничение по пропускной способности в современных компьютерах, поскольку блок обработки и память объединены и выполняют вычисления посредством химических реакций параллельно.

Нелинейные реакционно-диффузионные среды составляют некоторые из наиболее перспективных вариантов параллельных и распределенных вычислений. Решительный шаг к экспериментальной реализации возможностей обработки информации, присущих этим средам, был сделан Кунертом [64, 121], предложившим использовать светочувствительные реакционно-диффузионные среды типа реакции Белоусова Жаботинского. Далее мы рассмотрим некоторые вычислительные архитектуры, построенные на основе БЖ осцилляторов.

Один из примеров такой реализации демонстрирует решения для нахождения оптимальных путей в лабиринтах. В 1995 г. группой Шоуолтера (Showalter) были проведены экспериментальные исследования распространения волн в сложных лабиринтах с применением возбудимой БЖ реакции [122]. Плоские лабиринты для проведения эксперимента были изготовлены из винилакриловых мембран, насыщенных реакционной БЖ смесью, с такими концентрациями, при которых среда является возбудимой. Однако волны могли воспроизводиться при контакте мембраны с серебряной проволокой. Оптимальные пути определялись посредством сбора информации об изменении положения химической волны во времени. Карты оптимальных путей от каждой точки на плоскости лабиринта до конкретной целевой точки были продемонстрированы как соответствующие поля скоростей химических волн. Таким образом, данные результаты могут быть применены, например, в навигации робота, работающего курьером на большом складе, где можно использовать такую карту в любой точке без необходимости пересчитывать траекторию перемещения в каждом новом месте, чтобы доставить посылку в погрузочный док. Этот метод также может легко приспособлен к изменяющимся лабиринтам, при условии, что масштаб времени для изменений больше, чем время, необходимое для повторного вычисления векторного поля. Кроме того,

метод автоматически позволяет определить, какие двери достаточно широки для посылки, обеспечивая оптимальную траекторию, которая игнорирует любые слишком маленькие двери.

В 2001 группой Рамбиди в России также проводились эксперименты по поиску кратчайших путей в лабиринте с использованием БЖ реакции [123]. В отличие от вышеупомянутых экспериментов группы Шоултера в данной работе использовались не триггерные, а фазовые волны, что увеличивает скорость процедуры нахождения кратчайших путей на один порядок (для лабиринта средней сложности обработка составляет около 5 мин). Реакционно-диффузионная среда представляла собой двухуровневую систему, состоящую из слоя с не перемешивающимися реагентами Белоусова Жаботинского без катализатора и тонкого слоя силикагеля с иммобилизованным светочувствительным катализатором $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Заданная схема лабиринта с начальной и целевой точкой проецировалась в течение короткого промежутка времени на поверхность подложки с помощью проектора, причем яркость освещения была неоднородной и монотонно убывала. После этого из начальной точки распространялась фазовая волна вдоль градиента интенсивности проецируемого фона, который совпадает с направлением пути лабиринта. Процедура поиска кратчайших путей в лабиринте состояла из двух основных этапов. Первым из них было возбуждение фазовой волны в выбранной точке лабиринта и запись последовательных шагов распространения волны через лабиринт. Каждый шаг заканчивается в точке поворота пути, которая далее считается отправной точкой для следующего шага. Изображения лабиринта, соответствующие этим шагам, хранились в памяти компьютера. Вторым этапом была численная обработка этих изображений для определения кратчайшего пути между начальной и целевой точками лабиринта с помощью специальных алгоритмов. Замечательной особенностью предлагаемой техники являлось то, что уровень эффективности становится выше, если увеличивается сложность лабиринта.

Группой Адамацкого изучалась возможность построения гибкой вычислительной структуры, представляющей собой основанный на столкновении химических волн компьютер [124, 125]. Ученые показали, что возможно построить булевый реакционно-диффузионный процессор на реальной химической среде (такой как тонкослойный раствор, гель или пленка с возбудимой БЖ реакцией), которая преобразует данные в результаты предварительно программируемым способом. В их реакционно-диффузионном процессоре данные представлены возмущениями состояния химической среды. Возмущения могут инициировать триггерные или фазовые волны [126], которые перемещаются в среде и взаимодействуют друг с другом, создавая либо стационарные, либо динамические структуры. Было показано, что в тщательно контролируемых условиях компактные волновые фрагменты могут развиваться в

среде, перемещаться и реализовывать логические элементы, когда сталкиваются друг с другом. Среда реализует вычисления без архитектуры, потому что нет заранее определенных стационарных проводов, а траектория фрагмента бегущей волны является мгновенным проводом: почти любая часть пространства среды может использоваться в качестве провода на некоторой стадии вычисления. Для реализации логических элементов, «истина» представлена наличием фрагмента волны, а «ложь» - отсутствием фрагмента волны. Когда два или более волновых фрагмента сталкиваются, они могут сливаться, аннигилировать, генерировать новые волновые фрагменты или, по крайней мере, изменять свои траектории или векторы скорости. Таким образом, значения булевых переменных, представленных фрагментами, изменяются, и вычисление выполняется. Сталкивая фрагменты волны, можно реализовать функционально полный набор логических операций и, таким образом, построить универсальный компьютер без архитектуры в возбудимой БЖ среде.

В 2004 году группа Адамацкого опубликовала работу с первым в истории бортовым химическим котроллером для навигации мобильных роботов с помощью стимулов [127]. Моторизированный робот был оснащен горизонтальной платформой, на которой закреплена чашка Петри с возбудимой БЖ реакцией, и цифровой камерой для записи динамики возбуждения. Чтобы стимулировать робота, оператор добавлял в среду коллоидный раствор серебра. Волновые фронты возбуждения, распространяющиеся в реакторе, несли (в своих асимметричных волновых фронтах) информацию об исходном положении источника стимуляции. А из изображений пространственно-временной динамики возбуждения в химическом реакторе робот извлекал направление к источнику стимуляции и осуществлял вращение и поступательное движение. Управление на основе волн в неупорядоченных средах идеально подходит для аморфных роботизированных архитектур, подобных тем, которые основаны на электроактивирующихся и колеблющихся полимерах [128]. Полученные в данной работе результаты будут полезны в области нетрадиционной робототехники [129].

Учеными из университета Брендайза исследовалась возможность применения БЖ реакции для создания «химического нейрона», который можно использовать для построения процессора на основе булевой или неявной логики [11]. Эксперимент проводился с осциллирующей БЖ реакцией в проточном реакторе с постоянным перемешиванием (ПРПП). Изменения входных переменных для «химического нейрона», осуществлялось в эксперименте посредством изменения объема и момента введения растворов активатора и ингибитора в реактор, а плавные изменения периода осцилляций определялись, как выходной параметр. Применение таких входных и выходных параметров подходит для реализации основных операторов неявной логики. Полученные в экспериментах зависимости периода от введенного

ингибитора и активатора делают колебательную БЖ реакцию химической системой, в которой могут быть реализованы все основные операторы нечеткой логики, И, ИЛИ, НЕ, что позволяет обрабатывать любую другую сложную логическую функцию. Предполагается, что данная нелинейная динамическая система, представленная «химическим нейроном», имеет сходное динамическое поведение с использующими неявную логику биологическими осцилляторами, в частности с пейсмейкерами сердца. Экспериментальные наработки данного исследования являлись хорошим заделом для проведения экспериментов с импульсно связанными БЖ осцилляторами.

Глава 2. Ингибиторная и активаторная импульсная связь двух разночастотных химических осцилляторов с временной задержкой

2.1 Введение

Образование структур в пространственно распределенных системах и динамика связанных осцилляторов относятся к наиболее важным областям нелинейной химии. Исследование связанных химических осцилляторов началось вскоре после открытия реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ), в 70-80-х годах. В этот период времени связь через массообмен между осцилляторами (диффузионная связь) была главным объектом интереса. Позже, импульсная связь в сетях осцилляторов привлекла больше внимания из-за растущего интереса к нейронным сетям, где доминирует импульсная связь. Динамические режимы даже очень небольших сетей, состоящих из 3-х или 4-х осцилляторов, являются чрезвычайно сложными и не изучены полностью. В данной главе изучаются динамические режимы двух разночастотных импульсно связанных БЖ осцилляторов как теоретически, так и экспериментально с помощью обыкновенных дифференциальных уравнений и кривых фазовой переустановки для ингибиторной и активаторной связи. Разработана довольно простая химическая система из двух БЖ осцилляторов, связанных с помощью коротких импульсов (ввода ингибитора/активатора) в одном осцилляторе через τ секунд после того, как произошел спайк в другом осцилляторе. Эта система, в которой силу связи, задержку по времени и периоды БЖ осцилляторов можно легко регулировать, демонстрирует богатую динамику и может служить в качестве инструмента для изучения более сложных сетей импульсно связанных осцилляторов.

2.2 Экспериментальная установка

Для изучения двух разночастотных импульсно связанных БЖ осцилляторов мы используем установку, показанную на Рис. 1. ПРПП R1 и R2 подпитываются растворами M1 (смесь H_2SO_4 и NaBrO_3) и M2 [смесь малоновой кислоты (МА) и ферроина]. Объем каждого реактора составляет $V_0 = 18$ мл. Вакуумные насосы (AsP) используются для поддержания постоянной величины V_0 . Скорость перемешивания r_s магнитной мешалки в реакторах составляет $r_s = 1250$ об/мин; r_s должно быть достаточно большим, чтобы исключить зависимость периода колебаний от скорости перемешивания [130]. Оба ПРПП были закрыты тефлоновой пробкой с несколькими отверстиями, в которые вставлен Pt - электрод и несколько трубок. Время обновления раствора в реакторах близко к 30 мин. ($k_0 = 4.23 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, скорость

обновления раствора в реакторе). Эксперимент проводится при комнатной температуре 22 °C. Начальные концентрации реагентов в ПРПП $[\text{NaBrO}_3]_0 = 0.25 \text{ M}$; $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, и $[\text{ferroin}]_0 = 1 \text{ mM}$. Концентрация H_2SO_4 варьируется в экспериментах в диапазоне 0.1 – 0.3 M.

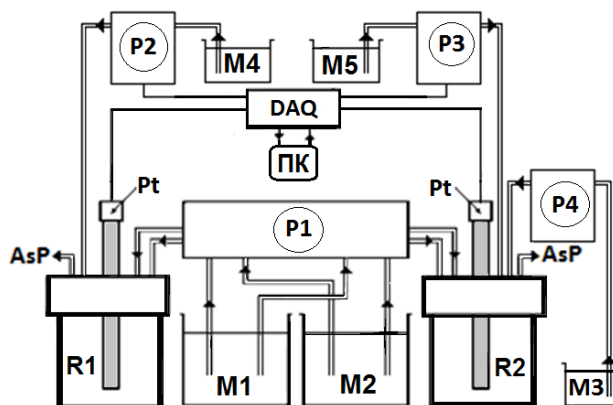


Рис. 1 – Установка для двух импульсно связанных БЖ осцилляторов. R1 и R2 постоянно перемешиваемые реакторы с БЖ реакцией; P1 – P4, перистальтические насосы; Pt, платиновый редокс - электрод; AsP, вакуумный насос; M1 – M5 растворы для БЖ смеси; ПК, персональный компьютер; DAQ, плата сбора данных

Чтобы получить определенный период колебаний в реакторе R2, мы постоянно добавляем к R2 дополнительный раствор H_2SO_4 из резервуара M3 ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ M}$ в M3) с помощью перистальтического насоса P4. Чем больше концентрация H_2SO_4 в реакторе, тем короче период колебаний. Чтобы получить разные по частоте осцилляторы, мы использовали разные концентрации серной кислоты в реакторе R2, изменяя скорость насоса P4. Следует отметить, что ввод жидкости от M3 (с помощью насоса P4) значительно меньше, чем ввод жидкости от M2 (с помощью насоса P1). Следовательно, разбавление других БЖ реагентов в R2 незначительно.

Колебания регистрируются комбинированным Pt-электродом (Cole-Parmer), подключенным к плате сбора данных (DAQ, National Instruments NI USB - 6216), подключенной в свою очередь к ПК. Сбор данных с Pt-электродов (с частотой 4 Гц), управление включением и выключением насоса и временная задержка контролируются программой, написанной в среде LabVIEW [131]. В случае ингибиторной импульсной связи между R1 и R2 установка автоматически вводила раствор бромиды (NaBr) из резервуаров M4 и M5 в реакторы R1 и R2 с помощью перистальтических насосов P2 и P3 соответственно. Ввод небольшого объема раствора бромиды в R1 (R2) начинается после временной задержки τ с момента спайка в реакторе R2 (R1). Поскольку обычный спайк регистрируется как быстрый рост Pt-потенциала E приблизительно с 0.8 В до 1.1 В, мы установили в нашей компьютерной программе пороговое значение $E_{\text{th}} = 1 \text{ В}$, при котором включается перистальтический насос (P2 или P3) на короткий

промежуток времени Δt . Так, если скорость насоса (P2 и P3) равна v_B (скорость ввода, мл/с), а концентрация брома в M4 или M5 равна $[\text{Br}^-]_0$ ($= y_0$), то концентрация введенного брома в ПРПП для одного импульса составляет $y_0 v_B \Delta t / V_0$. Параметры y_0 и v_B могут меняться для управления силой связи $C_{\text{inh}} = y_0 k_B$, где $k_B = v_B / V_0$. Параметр Δt также может меняться. Далее в представленных экспериментах он равен 2 или 5 с.

В случае активаторной импульсной связи между R1 и R2, когда активатор (ионы серебра, которые служат активатором для БЖ реакции [80, 81]) вводится в течение короткого периода времени Δt , эксперименты проводились так же как и в случае ингибиторной связи, но с единственным исключением – растворы брома (в M4 и M5) заменялись растворами AgNO_3 , $[\text{AgNO}_3]_{\text{stock}}$; $C_{\text{act}} = [\text{AgNO}_3]_{\text{stock}} \times v_B / V_0$.

2.3 Уравнения для моделирования

Для моделирования эксперимента используются следующие уравнения с четырьмя переменными, описывающие БЖ реакцию в проточном реакторе [15]:

$$dx_i/dt = -k_1(h)x_i y_i + k_2(h)y_i - 2k_3 x_i^2 + k_4(h)x_i(c_0 - z_i)/(c_0 - z_i + c_{\min}) - k_0 x_i \equiv G(x_i, y_i, z_i), \quad (1)$$

$$dy_i/dt = -k_1(h)x_i y_i - k_2(h)y_i + k_9 v_i z_i - k_0 y_i \equiv F(x_i, y_i, z_i, v_i), \quad (2)$$

$$dz_i/dt = 2k_4(h)x_i(c_0 - z_i)/(c_0 - z_i + c_{\min}) - k_9 v_i z_i - k_{10} z_i \equiv Q(x_i, z_i, v_i), \quad (3)$$

$$dv_i/dt = 2k_1(h)x_i y_i + k_2(h)y_i + k_3 x_i^2 - k_9 v_i z_i - k_{13} v_i - k_0 v_i \equiv W(x_i, y_i, z_i, v_i), \quad (4)$$

где x – это концентрация активатора ($[\text{HBrO}_2]$), $y = [\text{Br}^-]$ (ингибитор), $z = [\text{окисленная форма катализатора}]$, $v = [\text{BrMA}]$ (броммалоновая кислота), c_0 – общая концентрация катализатора (окисленное + восстановленное состояния). Индекс $i = 1, 2$ относит переменные к первому и второму осциллятору соответственно.

Используемые параметры модели: $k_1(h) = k_1' h$, $k_1' = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_2(h) = k_2' h^2 A$, $k_2' = 2 \text{ M}^3 \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_4(h) = k_4' h A$, $k_4' = 42 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_9 = 20 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{10} = k_{10}' [\text{MA}]$, $k_{10}' = 0.05 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{13} = 0.004 \text{ c}^{-1}$, $c_{\min} = (3k_r k_{10} c_0)^{1/2} / k_{\text{red}}$, $k_r = 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{red}} = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_0 = 0.0005 \text{ c}^{-1}$ или $k_0 = 4.23 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (как в эксперименте) (эта маленькая разница в k_0 практически не играет роли). Концентрации: $A \equiv [\text{NaBrO}_3]_0 = 0.25 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$, $c_0 = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}^+] \equiv h$. Для изменения частоты одного из осцилляторов (в нашем случае второго) мы меняем h , который влияет на константы $k_1(h)$, $k_2(h)$, и $k_4(h)$ (чем больше h , тем больше частота), в то время как для другого осциллятора мы держим величину h постоянной (при $h_1 = 0.3 \text{ M}$ период $T_1 = 145 \text{ с}$).

Вывод уравнений (1) - (4) [20] основан на детальном механизме Филда – Кёрёша – Нойеса (ФКН) [132]. Основное различие между уравнением (1) - (4) и моделью Орегонатора (хорошо известная упрощенная версия механизма ФКН [33]) – это

множитель ограничения $(c_0 - z)/(c_0 - z + c_{\min})$, который останавливает автокатализ, если концентрация восстановленного состояния катализатора ($=c_0 - z$) близка к c_0 , так как $c_{\min} \ll c_0$. Кроме того, мы вводим новую переменную v (ур. 4), которая важна для различных режимов связанных осцилляторов.

Для взаимной ингибиторной импульсной связи используются следующие модифицированные уравнения:

$$dy_1/dt = F(x_1, y_1, z_1, v_1) + C_{\text{inh}} \times P(x_2, \tau, \Delta t) \quad (5)$$

$$dy_2/dt = F(x_2, y_2, z_2, v_2) + C_{\text{inh}} \times P(x_1, \tau, \Delta t) \quad (6)$$

Функция $P(x, \tau, \Delta t)$ это прямоугольная функция которая переключается из 0 в 1 после τ секунд с тех пор как произошел резкий спайк x , а после интервала времени Δt переключается обратно в 0 ($\Delta t = 5$ с в данном случае). Концентрация ингибитора, введенного за один импульс, эквивалентна $C_{\text{inh}}\Delta t$.

Для взаимной активаторной импульсной связи с помощью ионов серебра вводятся две новые переменные, $[Ag_1]$ и $[Ag_2]$, а уравнение (5) модифицируем в следующее:

$$dy_1/dt = F(x_1, y_1, z_1, v_1) - k_{\text{diff}}[Ag_1]y_1, \quad (7)$$

$$d[Ag_1]/dt = C_{\text{act}} \times P(x_2, \tau, \Delta t) - k_{\text{diff}}[Ag_1]y_1, \quad (8)$$

где $k_{\text{diff}} = 5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Аналогичные уравнения написаны и для реактора R2, но для больших значений h .

Для интегрирования системы ОДУ использовалась программа FlexPDE [21], в которой временной шаг интегрирования менялся автоматически для поддержания точности счета до 10^{-3} (ERRLIM=1E-3).

2.4 Результаты и анализ

В этой части рассматриваются и сравниваются результаты, полученные в экспериментах и с помощью моделирования.

2.4.1 Ингибиторная связь

Экспериментальные и теоретические результаты для случая ингибиторной связи представлены на Рис. 2, где различные режимы показаны в плоскости $T_2/T_1 - \tau$. Сравнивая экспериментальные данные [Рис. 2(a)] с теоретическими [Рис. 2(b)], можно увидеть, что между теорией и экспериментом есть довольно хорошее согласование: резонансы 1:1, 2:3, 1:2, 1:3, комплексный режим C, и режим OS (когда один осциллятор перестает давать спайки, а другой продолжает осциллировать) имеют место при почти одинаковых T_2/T_1 соотношениях.

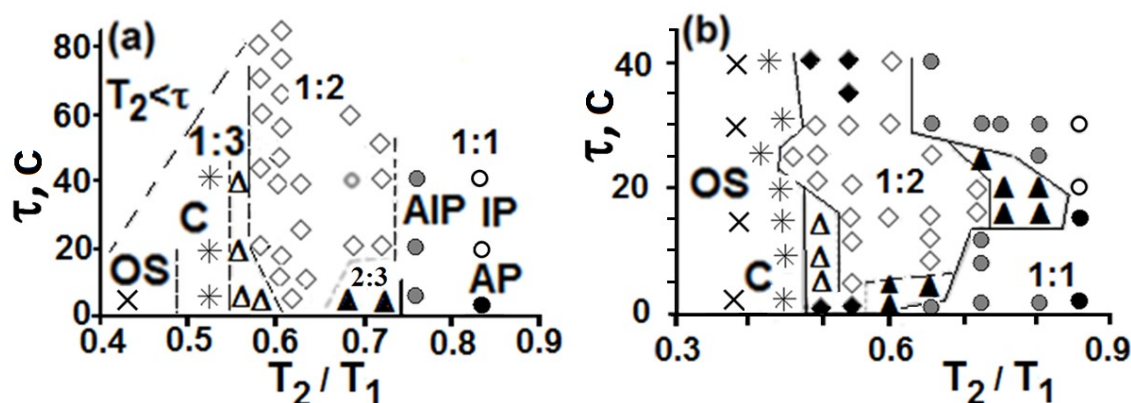


Рис. 2– Диаграммы резонансных режимов для двух импульсно связанных осцилляторов в плоскости $T_2/T_1 - \tau$, где T_2 и T_1 периоды несвязанных осцилляторов, и τ временная задержка; (a) эксперимент, $C_{inh} = 2 \times 10^{-5}$ М/с, $\Delta t = 2$ s, (b) моделирование, $C_{inh} = 5 \times 10^{-5}$ М/с, $\Delta t = 5$ s. Символы: круги означают резонансный режим 1:1, белые круги для IP (синфазных), черные круги для AP (противофазных), и серые круги для AIP (почти синфазных) осцилляций; черные треугольники, 2:3 резонанс, которые пересекаются с 1:1 резонансной областью возле $\tau = 20$ с для Рис. 2(b); белые и черные ромбы, 1:2 резонансы с различной фазой между осцилляторами; белые треугольники, 1:3 резонанс; звезды, сложные резонансы (С область); и крестики (OS область) соответствуют состоянию, когда один осциллятор не активен (амплитуда колебаний крайне мала), в то время как другой колеблется

Для 1:1 резонанса, противофазные осцилляции, наблюдаемые при малом времени задержки τ , преобразуются в синфазные при большем τ , когда $\tau > \tau_{cr}$ (смотреть Рис. 3). Отметим также, что оба стабильных режима, противофазный и синфазный, могут возникать при $\tau < \tau_{cr}$ в зависимости от начальных условий: если $s_0 > \tau$, тогда возникает противофазный, но если $s_0 < \tau$, тогда устанавливается синфазный режим (белые ромбы на Рис. 3), где s_0 начальная разница фаз между соседними спайками осцилляторов 1 и 2. Эта зависимость от начальных условий означает, что вероятность установления синфазного режима повышается с увеличением τ . Период противофазных осцилляций T увеличивается с τ до перехода в синфазный режим. На самом деле, этот переход происходит потому, что период не может увеличиваться бесконечно с ростом τ . Максимальное увеличение в T , ΔT , можно приблизительно оценить, как $k_d^{-1} \times \ln(k_1 C_{inh} \Delta t / k_4)$, где k_d скорость экспоненциального убывания $[Br^-]_{inj}$, которая немного больше чем k_2 , $[Br^-]_{inj} = C_{inh} \Delta t$ концентрация введенного бромиды, k_4/k_1 это критическая концентрация бромиды в которой начинается автокатализ. При выбранных концентрациях и параметрах, ΔT около 40-60 s, что очень хорошо совпадает с наблюдаемой величиной ΔT как в эксперименте, так и в моделировании.

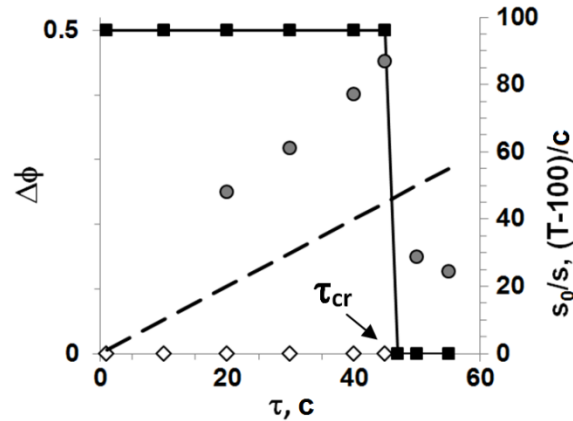


Рис. 3 – Теоретическая зависимость фазового перехода $\Delta\phi$ ($= s/T$, где s – временной интервал между двумя соседними спайками осцилляторов 1 и 2, $s < T/2$) (черные квадраты и белые ромбы) и период осцилляций T (показан как $T - 100$, для удобства, серые круги) в зависимости от τ для ингибиторной импульсной связи двух БЖ осцилляторов для 1:1 резонанса при $h_1 = h_2 = 0.3$ М и $C_{inh} = 2 \times 10^{-5}$ М/с. Противофазные осцилляции ($\Delta\phi = 0.5$) при малом τ переключаются в синфазные осцилляции ($\Delta\phi = 0$) при $\tau = \tau_{cr}$. Черные квадраты отмечают $\Delta\phi$ для симуляций, когда конечный результат симуляции используется в качестве начального условия для следующей точки при большем τ . Белые ромбы отображают результат для начальных условий $\tau > s_0$, где s_0 – начальный фазовый сдвиг, измеренный в секундах. Для пунктирной линии $\tau = s_0$

Почти синфазные осцилляции (AIP – almost-in-phase) происходят вблизи границы области 1:1 резонанса (но все еще внутри резонансного диапазона 1:1) при T_2/T_1 лежащем в диапазоне 0.7 - 0.8. Термин AIP означает здесь, что этот тип синхронизации не соответствует ни синфазным, ни противофазным колебанием. Термин “out-of-phase” также может быть использован. Обе диаграммы на Рис. 2 получены при немного разной силе связи C_{inh} , хотя границы между разными режимами немного смещены. Например, почти вертикальная граница между режимом OS и C-колебаниями находится правее по оси T_2/T_1 при большем C_{inh} . На некоторых границах между различными резонансными режимами наблюдается гистерезис как в эксперименте, так и при моделировании. Например, реализация (возникновение) резонансов 2:3 и 1:1 зависит от начальных условий, если система близка к границе (2:3)/(1:1). Такое же поведение имеет место для резонансов 2:5 и 1:3.

Экспериментальные примеры кинетических кривых для разных резонансов (кроме резонанса 1:2) показаны на Рис. 4. Сложные резонансы [см. Рис. 4(с)] похожи на хаос или «резонансы» 1:N, но с переменным N , при $N \geq 4$.

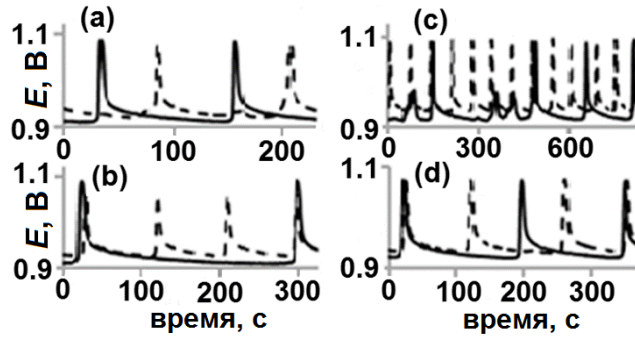


Рис. 4 – Кинетические кривые потенциала E Pt-электрода для разных режимов синхронизации, найденных экспериментально при $C_{inh} = 2 \times 10^{-5}$ М/с. (a) 1:1 режим противофазы при $\tau = 5$ с, $T_2/T_1 = 0.76$, и $T_2 = 95$ с, (b) 1:3 резонанс at $\tau = 20$ с, $T_2/T_1 = 0.56$, и $T_2 = 81$ с; (c) Сложные резонансы при $\tau = 5$ с, $T_2/T_1 = 0.53$, и $T_2 = 78$ с; (d) 2:3 резонанс при $\tau = 5$ с, $T_2/T_1 = 0.67$, и $T_2 = 94$ с

Для 1:2 резонанса в окрестности $T_2/T_1 = 0.6$ изучена зависимость фазовых сдвигов ϕ_1 и ϕ_2 между соседними спайками двух осцилляторов от τ . Необходимые для вычисления фазовых сдвигов $\phi_1 (= s_1/T)$ и $\phi_2 (= s_2/T)$ параметры показаны обозначены на Рис. 5(b), (c) (в общем, интервал изменения ϕ от 0 до 1 или от 0 до -1). Заметим, что $T = T_1'$, где T_1' период (медленного) осциллятора 1, когда он связан с (быстрым) осциллятором 2. Экспериментальные и теоретические зависимости ϕ_1 и ϕ_2 от τ представлены на Рис. 5(a) и (d), соответственно. Мы можем видеть два различных режима синхронизации, определенных фазовыми сдвигами ϕ_1 и ϕ_2 . Один режим с $\phi_1 \approx 0$ (более точно между 0 и -0.2) и $\phi_2 \approx 0.5$, назовем его “0/0.5” режим. Кинетические кривые (экспериментальные и теоретические) соответствующие этому режиму представлены на Рис. 5(c) и (f). Другой режим с $\phi_1 \approx 0.2$ и $\phi_2 \approx 0.7$, назовем “0.2/0.7” режим. На Рис. 5(b) и (e) показаны соответствующие этому режиму кинетические кривые. Сначала резкий переход от “0.2/0.7” к “0/0.5” режиму происходит при малом τ , а потом происходит обратный переход из “0/0.5” в “0.2/0.7” режим при большем τ [см. Рис. 5(a), (d)]. Критические значения τ , при которых происходит этот переход (обозначим их τ_1 и τ_2), зависят от силы связи C_{inh} : чем больше C_{inh} , тем меньше τ_1 и τ_2 . Этот факт означает, что этот фазовый переход может быть вызван также изменением C_{inh} (не только задержкой τ). При довольно большой C_{inh} первый переход при τ_1 (от “0.2/0.7” к “0/0.5” режиму) может исчезнуть полностью. Фазовые переходы от “0.2/0.7” к “0/0.5” режиму и обратно сопровождаются резким изменением периода колебаний, как показано на Рис. 5(d).

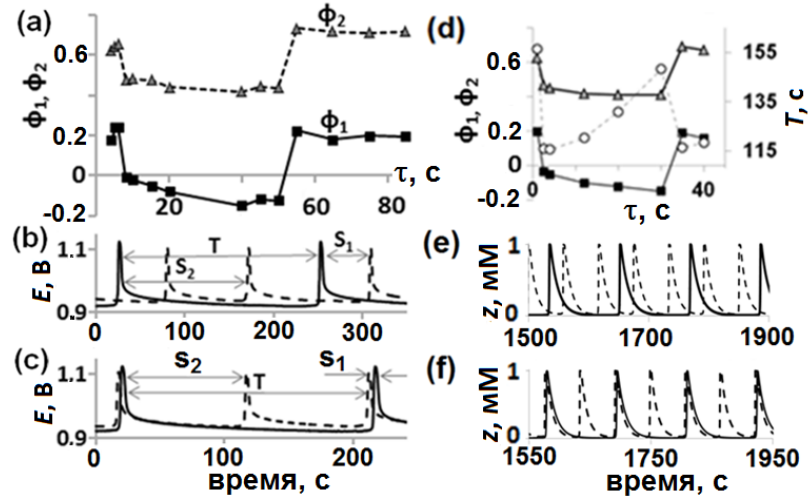


Рис. 5 – Два режима для 1:2 резонанса в эксперименте (a) – (c) и моделировании (d) – (f). Панели (a) и (d), зависимости от фазовых сдвигов $\phi_1 (=s_1/T)$, $\phi_2 (=s_2/T)$, и зависимость совокупного периода T [белые круги (d), вертикальная ось справа] от τ . Панели (b), (c), (e), и (f), кинетические кривые для двух разных режимов резонанса. Параметры: (a) – (c), $C_{inh} = 2 \times 10^{-5}$ М/с, $T_2/T_1 = 0.6$, $T_2 = 90$ с; (b) режим “0.2/0.7” с $\phi_1 = 0.24$ и $\phi_2 = 0.66$ при $\tau = 6$ с; (c) режим “0/0.5” с $\phi_1 = 0$ и $\phi_2 = 0.48$ при $\tau = 8$ с. (d) – (f) $C_{inh} = 5 \times 10^{-5}$ М/с, $h_2 = 0.45$ М и $T_2/T_1 = 0.54$, $\tau =$ (e) 35 с, (f) 3 с

Если соотношение T_2/T_1 отличается от 0.5 более чем на 20%, такой резкий фазовый переход не происходит. Аналогичное поведение имеет место в случае перехода от синфазных к противофазным колебаниям для резонанса 1:1. Если соотношение T_2/T_1 отличается от 1 более чем на 20%, тогда не происходит перехода от синфазы к противофазе [15].

2.4.2 Активаторная связь

На Рис. 6 для случая активаторной связи представлены экспериментальные и теоретические результаты в виде диаграмм резонансов на плоскости $T_2/T_1 - \tau$.

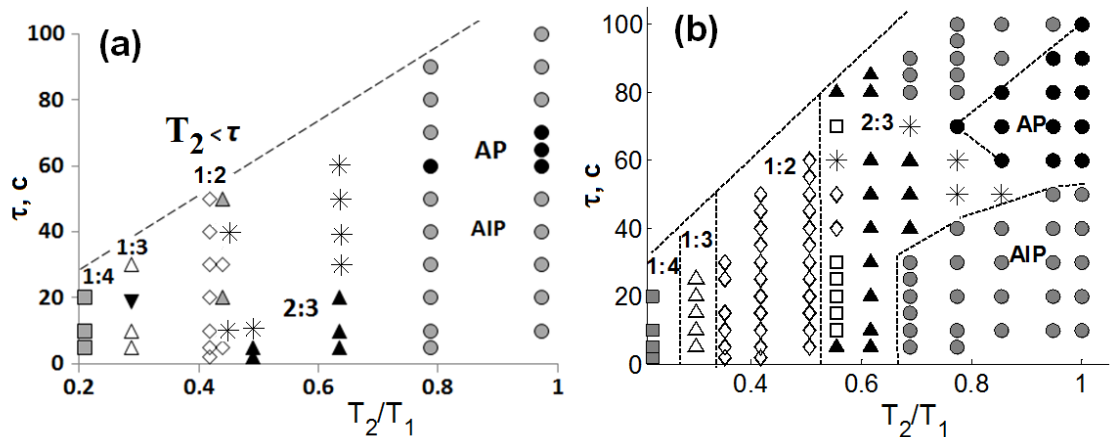


Рис. 6 – Диаграммы резонансов в плоскости $T_2/T_1 - \tau$ для активаторной связи полученные (a) экспериментально при $C_{act} = 3.23 \times 10^{-6}$ М/с и (b) теоретически при $C_{act} = 3.0 \times 10^{-6}$ М/с.

Область резонанса 1:1 состоит из двух суб-областей, называемых “АР” и “АР”. (а) $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{01} = 0.125 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{02}$ меняется от 0.125 до 0.3 M; (б) $h_1 = 0.25 \text{ M}$, h_2 изменяется. Символы: $\blacktriangledown$, резонанс 2:7; серые треугольники (близки к 1:2 резонансу) обозначают 2:5 резонанс. АР означает почти синфазный режим (серые круги) и АР (черные круги) режим противофазы для 1:1 резонанса; белые ромбы, 1:2 резонанс; белые и черные треугольники, белые и серые квадраты означают 1:3, 2:3, 3:5, и 1:4 резонансы, соответственно. Звезды означают более сложные резонансы

В эксперименте [Рис. 6(a)] и симуляциях [Рис. 6(b)] различные резонансные режимы были получены при слабой связи ($C_{\text{act}} < 4.0 \times 10^{-6} \text{ M/c}$). Среди решений можно выделить два основных резонанса: 1:2 и 1:1 [Рис. 6 и Рис. 7(d), (e)], и более сложные резонансы 1:3, 1:4, и 2:3 [см. Рис. 6 и Рис. 7(a)-(c)]. В моделировании, область 1:1 резонанса находится при $T_2/T_1 > 0.69$, в то время как 1:2 резонанс существует при $0.35 \leq T_2/T_1 \leq 0.51$. Резонанс 1:3 и 1:4 возникают при меньшем T_2/T_1 . Сравнивая с экспериментальными данными, можно сделать вывод, что области этих резонансов немного сдвинуты и находятся при меньших значениях T_2/T_1 , чем в симуляциях. В частности, 1:2 резонанс пропадает при $T_2/T_1 \approx 0.45$ [Рис. 6(a)], и область резонанса 1:1 появляется при $T_2/T_1 > 0.78$ [см. Рис. 6(a)]. Экспериментально полученная область резонанса 1:2 на Рис. 6(a) меньше по ширине, чем ее теоретический аналог на Рис. 6(b).

Диаграммы на Рис. 6 указывают также на то, что 1:2, 1:3, и 1:4 резонансы лишь незначительно зависят от временной задержки, но границы более сложных резонансов, таких как 3:5 и 2:3, более чувствительны к τ .

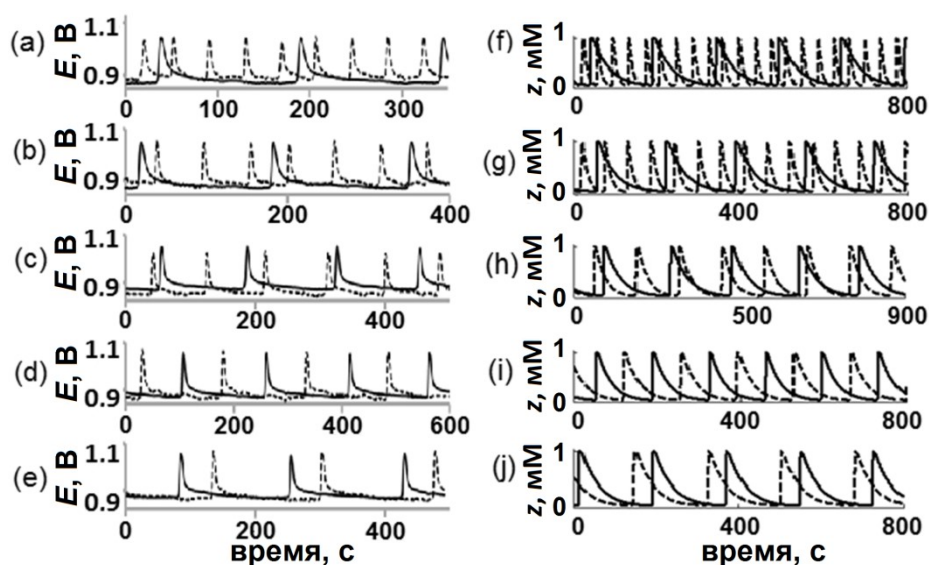


Рис. 7 – Кинетические кривые для различных резонансов найденных экспериментально (левая колонка) при $C_{\text{act}} = 3.23 \times 10^{-6} \text{ M/c}$ и теоретически (правая колонка) при $C_{\text{act}} = 3 \times 10^{-6} \text{ M/c}$ для активаторной связи (через активатор Ag^+) для двух БЖ осцилляторов. Левая колонка: (а) резонанс 1:4, $T_2/T_1 = 0.21$, $\tau = 5 \text{ с}$; (б) резонанс 1:3, $T_2/T_1 = 0.29$, $\tau = 10 \text{ с}$; (в) резонанс 2:3, $T_2/T_1 = 0.64$, $\tau = 20 \text{ с}$; (д) резонанс 1:1, АР- режим, $T_2/T_1 = 0.97$, $\tau = 60 \text{ с}$; (е)

резонанс 1:1, AIP- режим, $T_2/T_1 = 0.97$, $\tau = 40$ с. Правая колонка: (f) резонанс 1:4, $T_2/T_1 = 0.22$, $\tau = 10$ с; (g) резонанс 1:3, $T_2/T_1 = 0.30$, $\tau = 10$ с; (h) резонанс 2:3, $T_2/T_1 = 0.62$, $\tau = 20$ с; (i) резонанс 1:1, AP - режим, $T_2/T_1 = 0.95$, $\tau = 60$ с; (j) резонанс 1:1, AIP- режим, $T_2/T_1 = 0.95$, $\tau = 40$ с

Увеличение временной задержки в области резонанса 1:1 влияет на границу между областями AIP и AP. Типичные кинетические кривые этих двух динамических режимов показаны в Рис. 7(i), (j). AIP ритм трансформируется в AP ритм при $\tau > 50$ с. С дальнейшим ростом τ , AP осцилляции пропадают и режим AIP вновь восстанавливается ($\tau > 70$ с). Как показано на Рис. 6(b), при $T_2/T_1 = 1$, AIP режим заменяется режимом AP при $\tau \geq 50$ с; режим AP остается стабильным при дальнейшем увеличении задержки. Если мы рассматриваем интервал $0.69 < T_2/T_1 < 0.95$, мы можем увидеть, что AIP осцилляции восстанавливаются при большем τ ; также область ритма AP расширяется с увеличением T_2/T_1 . Рассматривая области данных режимов, можно сказать, что экспериментальная и теоретическая диаграммы в плоскости $T_2/T_1 - \tau$ не идентичны, но похожи друг на друга.

Для изучения перехода между AIP и AP колебаниями, мы исследовали зависимость фазового сдвига ($\Delta\phi$) между двумя соседними спайками осцилляторов 1 и 2 от временной задержки при разных силах связи C_{act} (см. Рис. 8). Переход от AIP к AP режиму при «слабой» связи в экспериментах происходит плавно. Моделирование показывает, что область «слабой» связи находится примерно в диапазоне $(2.0 - 4.0) \times 10^{-6}$ М/с. При $C_{act} < 2 \times 10^{-6}$ М/с синхронизация двух осцилляторов отсутствует, если их частоты отличаются более чем на 2-3%. На Рис. 8(b) мы демонстрируем переход от AIP к AP для разных значений C_{act} . При некотором критическом τ_{cr} режим AIP резко сменяется режимом AP (с $\Delta\phi = 0.5$). Моделирование показывает, что τ_{cr} уменьшается с увеличением C_{act} . Рис. 8(b) показывает, что $\tau_{cr}/с = 50, 40$, и 35 at $C_{act}/(М/с) = 4.05 \times 10^{-6}$, 8×10^{-6} , и 1×10^{-5} , соответственно. Резкое увеличение $\Delta\phi$ при τ_{cr} сопровождается резким снижением T [см. Рис. 8(b)].

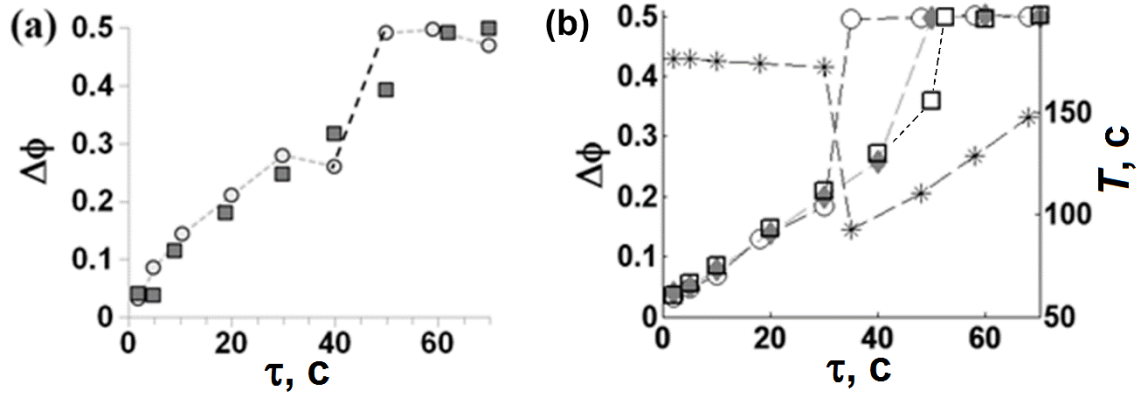


Рис. 8 – Переход от почти синфазных (at $\Delta\phi < 0.35$) к противофазным ($\Delta\phi = 0.5$) колебаниям для активаторной импульсной связи как зависимость фазового сдвига $\Delta\phi$ от временной задержки τ (измеренной в секундах) в (a) эксперименте и (b) симуляциях. (a): $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{01} = [\text{H}_2\text{SO}_4]_{02} = 0.125$ M, собственный период (до связи) $T_0 = 185$ с. $C_{\text{act}}/(\text{M/c}) = 4.67 \times 10^{-6}$ (серые квадраты), 5.39×10^{-6} (белые круги); (b) $C_{\text{act}}/(\text{M/c}) = 4.05 \times 10^{-6}$ (открытые квадраты), 8×10^{-6} (серые ромбы), 1.0×10^{-5} (белые круги); звездочки означают период T осцилляций при $C_{\text{act}} = 1.0 \times 10^{-5}$ M/c (правая ось). $T_0 = 168$ с (без связи), $T_2/T_1 = 0.95$, $h_1 = 0.27$ M, $h_2 = 0.28$ M

Исследованы фазовые переходы в области резонансов 1:2 как экспериментально, так и теоретически (Рис. 9 и Рис. 10). Измерен период осцилляций, T (мы называем T , как T_{12} для резонанса 1:2, чтобы отличать его от $T = T_{11}$ для резонанса 1:1), и фазовый сдвиг s между соседними спайками осцилляторов 1 и 2. Мы называем минимальный сдвиг фаз s , как s_{11} для 1:1 резонанса (максимум s равен $T_{11} - s_{11}$) и два разных сдвига для 1:2 резонанса как s_1 и s_2 . Отрицательный s_1 означает, что соседний спайк осциллятора 2 происходит раньше спайка осциллятора 1, время которого принимается за точку отсчета. Определения величин s_{11} , s_1 , и s_2 проиллюстрированы на Рис. 10(b)-(d). На обоих рисунках Рис. 9(a) (эксперимент) и Рис. 9(b) (симуляции), зависимости T_{12} , s_2 , и s_1 от τ помечены жирными линиями для малого C_{act} (около 3×10^{-6} M/c) и символами для большого C_{act} [около $(5 - 6) \times 10^{-6}$ M/c]. При малом и большом C_{act} , скачки s_2 и T_{12} в симуляциях и резкое изменение уклонов (с изменением знака уклона с отрицательного на положительное) зависимостей s_2 и T_{12} происходит при малом критическом $\tau = \tau_{1\text{cr}}$ (около 10 с для эксперимента и 18 с для симуляций). Отметим, что зависимости s_1 от τ на Рис. 9(a), (b), и Рис. 10(a) являются прямыми линиями с наклоном, равным -1 при любом τ , т.е. $s_1 \cong \tau$. При среднем значении τ , положительный наклон s_2 равен примерно 1, i.e., $s_2 = \tau$. При некотором другом критическом $\tau = \tau_{2\text{cr}}$ [около 30 с, см. Рис. 9(b)], положительный наклон s_2 становится отрицательным и равным -1. При большем C_{act} ($= 10^{-5}$ M/c) [см. Рис. 10(a)], резкий скачок и изменение в наклонах s_2 и T_{12} более выражены.

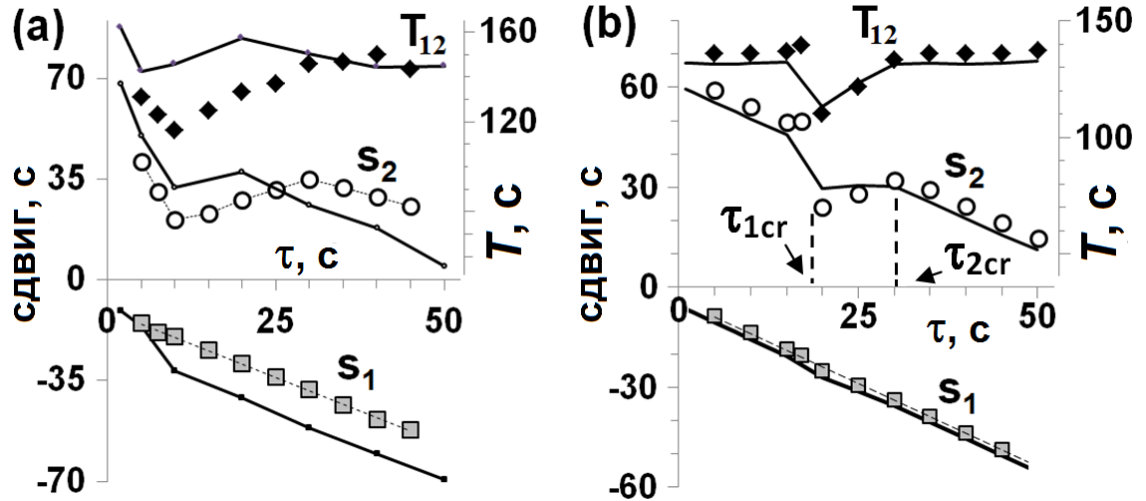


Рис. 9 – Зависимости динамических режимов (периоды T_{12} и сдвиги между соседними спайками s_1, s_2) двух разночастотных БЖ осцилляторов, связанных через импульсный ввод Ag^+ от τ для 1:2 резонанса при различных C_{act} . (а) Эксперимент при $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{01} = 0.125 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{02} = 0.1875 \text{ M}$ ($T_2/T_1 = 0.37$), $C_{\text{act}} = 5.39 \times 10^{-6} \text{ M/c}$ (символы), и $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{01} = 0.125 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{02} = 0.175 \text{ M}$ ($T_2/T_1 = 0.48$), $C_{\text{act}} = 3.23 \times 10^{-6} \text{ M/c}$ (жирные линии). (б) Теоретические зависимости при силе связи $C_{\text{act}} = 3 \times 10^{-6}$ (жирные линии) и $6 \times 10^{-6} \text{ M/c}$ (символы, черные ромбы для T_{12} , белые круги s_2 и серые квадраты для s_1) при $h_1 = 0.3 \text{ M}$ ($T_1 = 146.6 \text{ c}$) и $h_2 = 0.5 \text{ M}$ ($T_2 = 66 \text{ c}$)

Все скачки или резкие изменения наклонов s_2 и T_{12} сопровождаются изменениями в форме кинетических кривых, т.е. в динамике системы. При малом τ , 1:2 резонанс имеет типичную форму, показанную на Рис. 10(b): только один импульс (из трех за период) сгенерированный быстрым осциллятором 2 сразу вызывает спайк в медленном осцилляторе 1. Период T_{12} почти равен T_1 , хотя на несколько секунд меньше. При среднем значении τ ($\tau_{1cr} < \tau < \tau_{2cr}$), 1:2 резонанс имеет типичную форму, показанную на Рис. 10(c), которая может быть охарактеризована следующим соотношением: $-s_1 \cong s_2 \cong \tau$. Этот резонанс 1:2 также может быть охарактеризован тем, что два импульса (из трех за период), генерируемые как быстрым, так и медленным осцилляторами, вызывают спайки в осцилляторе-партнере сразу. Период T_{12} растет линейно с τ . И наконец при большом τ ($\tau > \tau_{2cr}$), кинетика резонанса 1:2 принимает ту же форму, что и при малых τ , в котором только один импульс (из трех за период), генерируемый быстрым осциллятором 2, немедленно вызывает спайк медленного осциллятора 1; $T_{12} \cong T_1$, $-s_1 \cong \tau$.

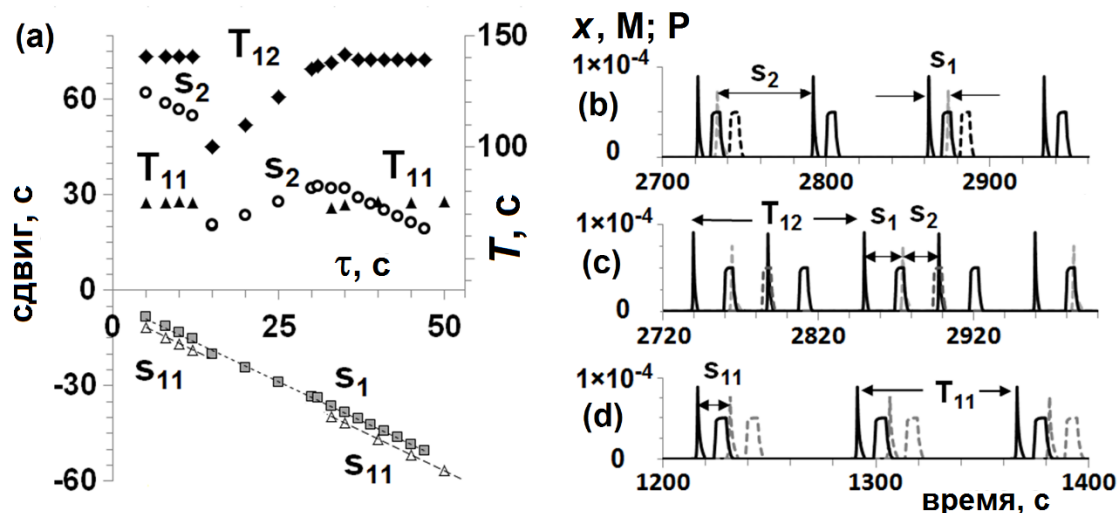


Рис. 10 – (а) Теоретические зависимости периода осцилляций T_{12} (для резонанса 1:2, черные ромбы) и T_{11} (для резонанса 1:1, черные треугольники) (правая ось), как сдвиг между соседними спайками осцилляторов, s_{11} (белые треугольники), s_1 (серые квадраты), и s_2 (белые круги) от временной задержки τ при $C_{\text{act}} = 1 \times 10^{-5}$ М/с. (b-d) Типичная кинетика для активаторов x_1 и x_2 и соответствующих импульсов P при $C_{\text{act}} = 1 \times 10^{-5}$ М/с для (b) 1:2 резонанс при $\tau = 8$ с, (c) 1:2 резонанс при $\tau = 20$ с, и (d) 1:1 резонанс при $\tau = 8$ с. Резкие спайки активатора x отмечены жирными черными и серыми пунктирными линиями для “быстрого” ($h_2 = 0.5$ М) и “медленного” ($h_1 = 0.3$ М) осцилляторов, соответственно; короткие импульсы, генерируемые этими осцилляторами ($P(x_2, \tau, \Delta t)/5000$, $P(x_1, \tau, \Delta t)/5000$) помечены таким же стилем; P безразмерная переменная

В дополнение к двум типам резонанса 1:2, при большом C_{act} ($= 10^{-5}$ М/с), мы наблюдаем биритмичность между резонансами 1:1 и 1:2 [см. Рис. 10(a)] для малого τ ($\tau < \tau_{1\text{cr}}$) и большого τ ($\tau > \tau_{2\text{cr}}$). Резонанс 1:1 имеет форму, показанную на Рис. 10(d); импульс, генерируемый быстрым осциллятором 2, сразу вызывает спайк в медленном осцилляторе 1. Сдвиг s_{11} почти равен τ . Отметим, что период T_{11} колебаний для резонанса 1:1 равен 75 с, что больше периода T_2 ($= 66$ с) для невозмущенного (нативного) осциллятора 2. Возникает резонный вопрос: почему у осциллятора 2 нет второго спайка за интервал времени 75 с. Ответ, вероятно, заключается в усредненной концентрации ν (BrMA), $\langle \nu \rangle$, за весь период колебаний. Меньшая $\langle \nu \rangle$ делает период больше. Для нативных колебаний $\langle \nu_2 \rangle = 0.00294$ М, в то время как для резонанса 1:1, $\langle \nu_2 \rangle = 0.00228$ М и, следовательно, период T_{11} должен быть больше, чем T_2 .

2.4.3 Кривая переустановки фаз

Кривая переустановки фаз (КПФ) это зависимость фазового сдвига $\Delta\phi$ осциллятора от момента времени, а именно фазы, в которую осциллятор подвергается короткому одиночному импульсу определенной интенсивности [133]. Момент возмущения выражается в единицах фазы ϕ предельного цикла как, например, $\phi = \tau/T_0$, то есть мы имеем классическую зависимость

фазового сдвига от фазы возмущения. Прямое применение КПФ к осцилляторам с импульсной связью требует модификации КПФ, так как отклик осциллятора на второе, третье и т. д. возмущение зависит от количества и времени предыдущих возмущений. Тем не менее, КПФ могут быть полезны, особенно в случаях, когда интенсивность возмущения не очень велика. Мы измеряем $\Delta\phi$ как $\Delta\phi_1 = (T_1 - T_0)/T_0$, где T_0 собственный период невозмущенного осциллятора, и T_1 период осциллятора после первого возмущения. Мы также вводим фазовый сдвиг $\Delta\phi_{\text{end}} = (T_{\text{end}} - T_0)/T_0$, где T_{end} - период устойчивых колебаний, если БЖ осциллятор возмущен на каждом предельном цикле в определенное время, а именно через τ секунд после спайка. После большого числа возмущений период T становится нечувствительным к возмущениям, и мы обозначаем его $T = T_{\text{end}}$ для этого предельного случая. Если T изменяется во время ряда возмущений, то в общем случае T_0 следует заменить на T в определении фазы возмущения $\phi = \tau/T$.

В эксперименте и моделировании (с использованием уравнений 1-4) мы организовали импульсную обратную связь с задержкой таким образом, чтобы возмущение осциллятора 1 (Br^- или Ag^+) происходило через τ секунд после спайка в том же осцилляторе 1. В случае ингибиторного возмущения, уравнение (5) изменяется следующим образом:

$$dy_1/dt = F(x_1, y_1, z_1, v_1) + C_{\text{inh}} \times P(x_1, \tau, \Delta t) \quad (9)$$

Для возмущения ионами серебра, ур. (8) принимает форму:

$$d[\text{Ag}_1]/dt = C_{\text{act}} \times P(x_1, \tau, \Delta t) - k_{\text{diff}}[\text{Ag}_1]y_1 \quad (10)$$

КПФ, зависимости $\Delta\phi$ относительно фазы возмущения ϕ , полученные для ингибиторных и активаторных возмущений показаны на Рис. 11. Как видно из Рис. 11, экспериментально полученная КПФ похожа на соответствующую теоретическую КПФ. Помимо КПФ зависимость $\Delta\phi_{\text{end}}$ от фазы ϕ показана на Рис. 11 белыми квадратами. Как видно, эти зависимости аналогичны соответствующим КПФ, хотя и слегка смещены.

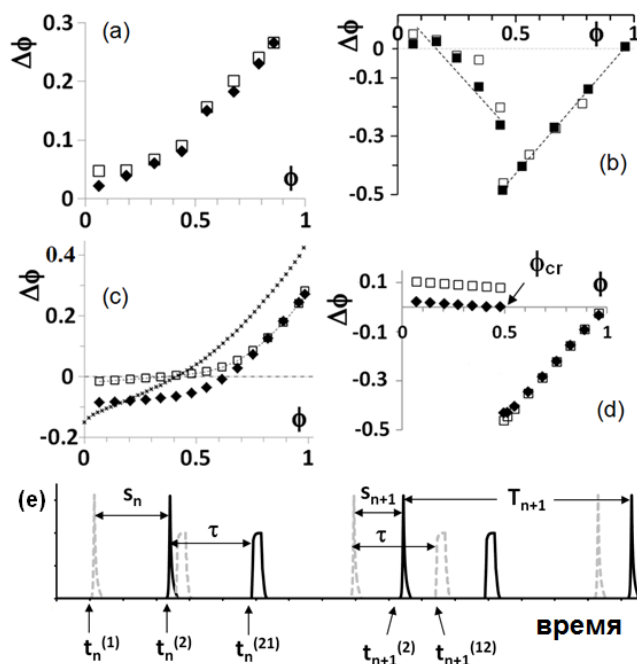


Рис. 11 – (a) – (d) КПФ (фазовый сдвиг $\Delta\phi$ относительно фазы возмущения ϕ) для осциллятора наблюдаемая в эксперименте, (a) и (b), и в моделировании, (c) и (d). (a), (c) ингибиторной возмущение; (b), (d) активаторное возмущение. (a) $C_{inh} = 4.54 \times 10^{-6}$ М/с, (b) $C_{act} = 5.39 \times 10^{-6}$ М/с. (c) $C_{inh} = 1 \times 10^{-5}$ М/с (ромбы и квадраты) и $C_{inh} = 1 \times 10^{-4}$ М/с (крестики); (d) $C_{act} = 1 \times 10^{-5}$ М/с; ϕ_{cr} является критической фазой, при которой КПФ имеет разрыв. Концентрации и параметры: $[H_2SO_4]/M =$ (a) 0.2, (b) 0.125, $T_0/c =$ (a) 81, (b) 151; (c) и (d), $h = 0.3$ М, $T_0 = 146$ с. (e) Иллюстрации к обозначениям $t_n^{(1)}$, $t_n^{(2)}$, $t_n^{(21)}$, $t_n^{(12)}$, T_n , и S_n (см. текст) для случая ингибиторной связи при $s_n < \tau$. Резкие спайки БЖ осцилляторов (осциллятор 1, серая пунктирная линия; осциллятор 2, черная жирная линия) и соответствующие зубчатые импульсы, генерируемые этими осцилляторами, отмечены одинаковыми стилями линий

Ингибиторные и активаторные КПФ существенно различаются. Для ингибиторной КПФ, полученной в эксперименте [Рис. 11(a)], сдвиг $\Delta\phi$ является положительным, в то время как для соответствующей КПФ, наблюдаемой в моделировании [Рис. 11(c)], сдвиг $\Delta\phi$ отрицательный при малом ϕ , это означает, что введение Br^- приводит к сокращению периода колебаний вместо ожидаемого удлинения периода. Это происходит из-за небольшого увеличения $[BrMA]$ и завышения значения выражения $k_9 v_i z_i$ в ур. (2) и (3) что приводит к сокращению времени превращения окисленного состояния катализатора (ferriin, z) в восстановленное (ferroin). В основном это время определяет период релаксационных колебаний в БЖ реакции. Для активирующего возмущения [Рис. 11(b) и (d)], положительные значения $\Delta\phi$ при малых ϕ имеют то же объяснение, но из-за уменьшения $[BrMA]$, так как Ag^+ удаляет Br^- из БЖ реакции.

Ингибиторная КПФ является непрерывной функцией ϕ и имеет положительный наклон в каждой точке. Активаторная КПФ - это разрывная функция ϕ с критической точкой ϕ_{cr} , в которой КПФ имеет разрыв. При $\phi < \phi_{cr}$, КПФ имеет небольшой отрицательный наклон, в то

время как при $\phi > \phi_{cr}$ наклон положительный с касательной, равной почти единице. Эта ветвь КПФ (при $\phi > \phi_{cr}$) указывает на то, что спайк БЖ реакции начинается сразу после возмущающего импульса.

Рассмотрим разницу между положительным и отрицательным уклоном КПФ. Предположим, что осциллятор 1 имеет спайк в момент времени $t_n^{(1)}$ (где n - нумерация спайка), а следующий спайк осциллятора 2 (после $t_n^{(1)}$) (который для простоты имеет тот же период невозмущенных колебаний T_0) происходит через s_n секунд, при $t_n^{(2)}, t_n^{(2)} - t_n^{(1)} = s_n$ [см. Рис. 11(е) для иллюстрации]. Предположим, что $s_n < T_n/2$ (в противном случае можно изменить нумерацию осцилляторов). Каждый спайк генерирует возмущение другого осциллятора через τ секунд после него (при условии, что $\tau < T_n$). Таким образом, осцилляторы 2 и 1 будут возбуждены в моменты $t_n^{(1)} + \tau \equiv t_n^{(12)}$ и $t_n^{(2)} + \tau \equiv t_n^{(21)}$, соответственно, $t_n^{(21)} - t_n^{(12)} = s_n$. Вычислим фазы возмущения осцилляторов 2 и 1, $\phi_n^{(2)}$ и $\phi_n^{(1)}$ при условии, что ожидаемый период колебаний равен T_n : $\phi_n^{(2)} = (t_n^{(12)} - t_n^{(2)})/T_n = (\tau - s_n)/T_n$ и $\phi_n^{(1)} = (t_n^{(21)} - t_n^{(1)})/T_n = (\tau + s_n)/T_n$. Для условия $s_n < \tau$, $\phi_n^{(2)}$ и $\phi_n^{(1)}$ положительны и $\phi_n^{(2)} < \phi_n^{(1)}$. Для положительно наклонной КПФ (ингибиторное возмущение) последнее соотношение означает, что $\Delta\phi_n^{(2)} < \Delta\phi_n^{(1)}$, $T_n(1 + \Delta\phi_n^{(2)}) = T_{n+1}^{(2)} < T_{n+1}^{(1)} = T_n(1 + \Delta\phi_n^{(1)})$, и $s_{n+1} < s_n$ или, другими словами, два соседних спайка осцилляторов 1 и 2 приближаются друг к другу, что в итоге приводит к синфазным колебаниям. Именно эта ситуация показана на Рис. 11(е). Для отрицательно наклонной КПФ (активаторная связь, левая ветвь при $\phi < \phi_{cr}$) соотношение $\phi_n^{(2)} < \phi_n^{(1)}$ приводит к противоположному неравенству $s_n < s_{n+1}$ или, другими словами, два соседних спайка осцилляторов 1 и 2 расходятся. После нескольких периодов колебаний условие $s_n < \tau$ должно нарушаться при росте s_n .

Для условия $\tau < s_n$ выполняется неравенство $t_n^{(12)} < t_n^{(2)}$, и возмущение, генерируемое первым осциллятором в $t_n^{(12)}$, сместит момент $t_n^{(2)}$ на величину $T_n\Delta\phi_n^{(2)}$, где $\Delta\phi_n^{(2)}$ вычисляется из КПФ при $\phi_n^{(2)} = (T_n + \tau - s_n)/T_n$. Отметим, что $\phi_n^{(2)} > \phi_n^{(1)} = (\tau + s_n)/T_n$, поскольку $s_n < T_n/2$. Для ингибиторной связи (КПФ с положительным наклоном) это приводит к увеличению s_n с ростом n и, в результате, к противофазным колебаниям (когда $s_n = T_n/2$). Для активаторной связи, когда τ только немного меньше, чем s_n , фаза $\phi_n^{(2)}$ близка к единице, и, следовательно, работает положительно наклонная ветвь КПФ. Это означает, что спайк осциллятора 2 начинается сразу после возмущения при $t_n^{(12)} \approx t_n^{(2)}$ и $s_n \approx \tau$. Если τ настолько велико, что $2\tau/T_n > \phi_{cr}$, то оба спайка осцилляторов 1 и 2 начинаются сразу после соответствующего возмущающего импульса и $T_n \approx 2\tau$. Этот режим называется FAP (быстрая противофаза), так как колебания могут быть действительно быстрыми при довольно малых τ , тогда как предыдущий режим с $s_n \approx \tau$ и $T_n > 2\tau$ (при меньшем τ , когда $2\tau/T_n < \phi_{cr}$) называется AIP (почти синфаза).

Используя КПФ, путем обыкновенных вычислений получены практически все динамические режимы, найденные экспериментально для резонанса 1:1. Поскольку период колебаний T становится нечувствительным к возмущению после длинного ряда возмущений, приведенные выше письменные результаты и выводы следует проверять, как правило, путем решения соответствующих ОДУ. Однако некоторые особенности не могут быть объяснены КПФ, например, переход от противофазных к синфазным колебаниям для ингибиторной связи при $\tau = \tau_{cr}$ (см. Рис. 3). Этот переход зависит от способности периода T_0 БЖ осциллятора удлиняться за счет введения ингибитора. Это удлинение $\Delta T (= T - T_0)$ зависит от τ и C_{inh} [12], ΔT растет с τ и имеет некоторый предел [см. Рис. 3 и Рис. 5(d)], который зависит от химических реакций и их скоростей. Если τ (при определенном C_{inh}) достигает некоторого критического значения, выше которого ΔT больше не может расти, происходит переход от AP к колебаниям IP.

С другой стороны, переход от AIP колебаний к FAP для активаторной связи легко объясняется зависимостью ϕ_{cr} от C_{act} , показанной на Рис. 12. Выше или справа от этой кривой мы имеем FAP колебания, тогда как режим AIP находится ниже или слева от этой кривой. Очень похожая зависимость τ_{cr} ($\phi_{cr} = \tau_{cr}/T$) от $[Ag]_{inj}$ (где $[Ag]_{inj} = C_{act} \times \Delta t$ - концентрация введенного количества ионов серебра) была получена экспериментально ранее [12].

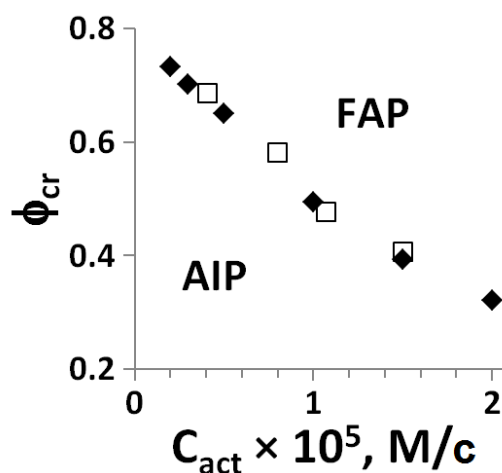


Рис. 12 – Зависимость критической фазы ϕ_{cr} (черные ромбы) от интенсивности возмущения C_{act} для КПФ, показанной на Рис. 11(d). При $C_{act} > 2 \times 10^{-5}$ М/с происходит бёрстинг. Белые квадраты отмечают зависимость $2\tau_{cr}/T$ от C_{act} , полученную из данных, показанных на Рис. 8(b), и дополнительных данных, рассчитанных для $C_{act} = 1.5 \times 10^{-5}$ М/с

Зависимость ϕ_{cr} от C_{act} (показанная на Рис. 12) имеет связь с зависимостью τ_{cr} от C_{act} , где τ_{cr} получается из данных, показанных на Рис. 8(b), и позволяет получить критические значения τ , при котором происходит переход от AIP ритма к FAP. Спайк осциллятора 1 генерирует

возмущение в осцилляторе 2 за τ секунд. Это возмущение немедленно вызывает спайк осциллятора 2, как и должно быть для режима АР. Осциллятор 2, в свою очередь, генерирует возмущение осциллятора 1 через те же τ секунд. Оказывается, осциллятор 1 возмущает себя за 2τ секунд. Если $2\tau/T$ равно ϕ_{cr} , при котором КПФ имеет разрыв, то должен произойти переход от АР колебаний к FAP и, следовательно, $2\tau_{cr}/T = \phi_{cr}$. Из Рис. 12 видно, что критическая фаза ϕ_{cr} , полученная из КПФ, и выражение $2\tau_{cr}/T$, полученное из данных, показанных на Рис. 8(b), полностью совпадают.

2.5 Выводы

Экспериментально подтверждены результаты, найденные численно для двух разночастотных осцилляторов, взаимно связанных короткими импульсами, генерируемыми через τ секунд после спайка в одном из осцилляторов и введением ингибитора или активатора в другой осциллятор, т.е. (i) получены теоретически предсказанные резонансы для ингибиторной и активаторной связи; (ii) для активаторной связи существуют быстрые противофазные (FAP) колебания, почти синфазные (АР) колебания и набор простых и сложных резонансов, таких как 2:3, 1:2, 2:5, и 1:3; (iii) для ингибиторной связи мы обнаружили новый тип фазового перехода для резонанса 1:2 между так называемыми режимами “0.2/0.7” и “0/0.5”. Кроме того, мы обнаружили биритмичность для ингибиторной связи: сосуществование синфазных и противофазных колебаний при одинаковых параметрах для резонанса 1:1. Если начальный временной сдвиг s_0 между двумя ближайшими спайками осцилляторов 1 и 2 меньше, чем временная задержка τ , то мы получаем синфазные колебания, а режим АР устанавливается, если $s_0 > \tau$. Для довольно сильной активаторной связи также была обнаружена биритмичность между резонансом 1:2 и резонансом 1:1 в определенных диапазонах временной задержки.

Получены как экспериментально, так и теоретически кривые переустановки фаз (КПФ) для ингибиторного и активаторного импульсного возмущения. С их помощью объяснены различные режимы импульсно связанных осцилляторов для случая резонанса 1:1. В общем, также возможно применение КПФ к различным $n:m$ –резонансам [134]. Анализ динамических режимов осцилляторов с импульсной связью с использованием КПФ-подобных кривых является простым и значительно менее трудоемким, чем решение уравнений ОДУ. Поэтому этот метод может быть использован в будущем для анализа большого числа осцилляторов с импульсной связью [6]. Результаты, полученные с использованием КПФ, имеют общий характер и могут быть применимы к любым химическим, биологическим и физическим осцилляторам с аналогичными формами КПФ.

Глава 3. «Инверсная» ингибиторная связь

3.1 Введение

В данной главе описывается возможность использования ингибирующего сигнала для установления импульсной связи активаторного типа между двумя БЖ осцилляторами. В качестве ингибирующего интермедиата мы используем бромид, раствор которого постоянно вводится в два реактора таким образом, что колебания не подавляются, а находятся в устойчивом состоянии. На Рис. 13 показано как организована импульсная связь. Если БЖ спайк происходит в одном реакторе (например, спайк x_1 на Рис. 13), то компьютер прерывает введение раствора бромида в другой реактор [представлен кривой $(1 - P_1)$ на Рис. 13] после временной задержки τ в течение короткого периода времени Δt . Мы называем такой тип связи – «инверсная» связь.

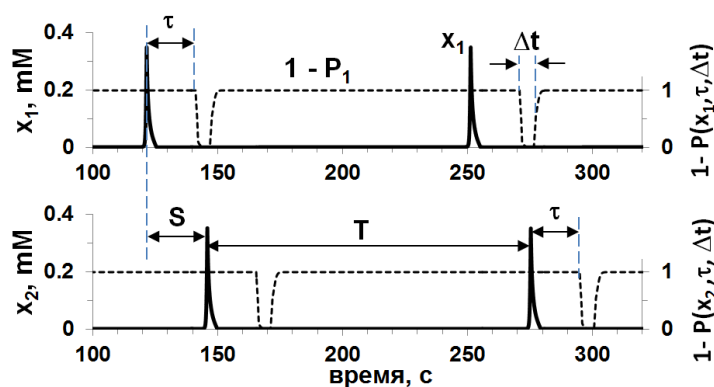


Рис. 13 – Кинетические кривые x_1 и x_2 для двух импульсно связанных осцилляторов в случае резонанса 1:1 с полным периодом T . S - временной сдвиг между соседними спайками осцилляторов 1 и 2. Почти прямоугольная функция $P(x_1, \tau, \Delta t)$ (правая ось) обозначается как P_1 . Функция P переключается с 0 на 1 через τ секунд, после того как происходит резкий спайк x , а затем переключается обратно на 0 через время Δt

Покажем, что такой тип связи через ингибитор эквивалентен активаторной связи. Для этого были проанализированы различные синхронные и резонансные режимы двух взаимно связанных осцилляторов и проведено сравнение с соответствующими типичными режимами, найденными для ингибиторной и активаторной импульсной связи [15, 135]. Например, почти синфазные колебания наблюдаются при небольшой временной задержке τ , а противофазные колебания при большой временной задержке τ для резонанса 1:1 в случае активаторной связи, в то время как в случае ингибиторной связи противофазные колебания при малых τ переключаются в синфазные колебания при больших τ . Также проанализирована кривая переустановки фаз (КПФ) [4]. Так как

формы КПФ для известных ингибиторной и активаторной связей сильно отличаются [135], то сравнивая форму КПФ для «инверсной» связи с двумя известными формами связи, можно определить, к какому классу связей она принадлежит.

3.2 Экспериментальная установка

Для приготовления растворов использовались следующие химические вещества аналитического класса: H_2SO_4 (94%, Reactiv), NaBrO_3 ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), малоновая кислота (МА) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), ферроин (0,025 M, Panreac), NaBr ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich).

Для изучения двух разночастотных БЖ осцилляторов, связанных импульсами через ингибитор с задержкой по времени (задержка между спайком в одном осцилляторе и возмущением другого осциллятора) мы используем установку, показанную на Рис. 14, которая аналогична используемой установке в предыдущей главе. Поэтому далее будут кратко объяснены основные принципы ее функционирования.

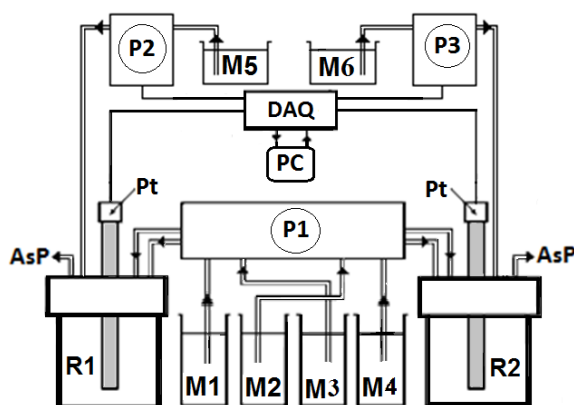


Рис. 14 – Установка для двух импульсно связанных БЖ-осцилляторов. R1 и R2 представляют собой непрерывно перемешиваемые резервуарные реакторы с БЖ реакцией; P1, P2 и P3 - перистальтические насосы; Pt, платиновый (редокс) электрод; AsP, аспираторный насос; M1 - M4 - смеси химических БЖ веществ; M5 и M6 - два раствора бромидов; ПК, персональный компьютер; DAQ, плата сбора данных

ПРПП R1 и R2 питаются растворами M1, M2 [смесь H_2SO_4 и NaBrO_3] и M3, M4 [смесь малоновой кислоты (МА) и ферроина]. Чтобы получить разные частоты колебаний BZ в реакторах R1 и R2, используются разные концентрации H_2SO_4 в растворах M1 и M2, в то время как другие входные концентрации NaBrO_3 , МА и ферроина одинаковы в реакторах R1 и R2. Объем каждого реактора составляет $V_0 = 18$ мл. Вакуумные насосы (AsP) (Cole-Parmer 35031-10) используются для контроля V_0 . Скорость перемешивания магнитной мешалкой (Vernier Stir Station) в реакторах

составляет около 1250 об/мин. Очень важно интенсивно перемешивать БЖ растворы, чтобы получить воспроизводимые данные [130, 136]. Оба ПРПП закрыты тефлоновыми пробками с несколькими отверстиями, в которые вставлен Pt-электрод и несколько трубок. Время полного обновления реакционной смеси k_0^{-1} близко к 40 мин ($k_0 = 4.23 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Помимо втока H_2SO_4 , NaBrO_3 , МА и ферроина, реакторы R1 и R2 наполняются бромидными растворами M5 и M6, соответственно, со скоростью k_B , которая примерно на один порядок меньше k_0 . Эксперимент проводится при температуре окружающей среды 22 °C. В разных экспериментах мы используем разные начальные концентрации реагентов в ПРПП, но регулярные периодические колебания поддерживаются во всех случаях. В большинстве случаев концентрации варьируются в следующих диапазонах: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = (0.12 - 0.5) \text{ M}$, $[\text{NaBrO}_3]_0 = (0.2 - 0.3) \text{ M}$; $[\text{MA}]_0 = (0.1 - 0.2) \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = (0.7 - 4) \text{ mM}$, и $[\text{ferroin}]_0 = 1 \text{ mM}$, где субиндекс «0» означает концентрацию втока в реактор.

Колебания регистрировались комбинированным Pt-электродом, подключенным к плате сбора данных (DAQ, National Instruments NI USB-6216), соединенной с ПК. Ингибитор Br^- непрерывно вводится в реакторы R1 и R2 с помощью перистальтических насосов P2 и P3 (Gilson, MiniPuls 3), но когда происходит спайк в реакторе R2 (R1), мы прекращаем введение ингибитора в реактор R1 (R2) после задержки τ и на время Δt , тем самым осуществляя «инверсную» импульсную связь. Временной интервал Δt равен 5 или 10 с, однако в некоторых экспериментах он может быть немного меньше 5 с. Время задержки τ всегда меньше периода самого быстрого осциллятора. Динамические синхронные режимы, полученные для такого типа связи, сравниваются с результатами для ингибиторной и активаторной импульсной связи, полученными в предыдущей работе [135].

Поскольку обычно БЖ спайк регистрируется как быстрый рост Pt-потенциала E примерно от 0.9 В до 1.1 В, мы устанавливаем в компьютерной программе пороговое значение $E_{\text{th}} = 1 \text{ В}$, при превышении которого начинается отсчет задержки τ , а после нее включается перистальтический насос (P2 или P3) на короткое время Δt . Если скорость насосов P2 и P3 равна u_B мл/с, а концентрация бромидов в M5 или M6 равна $[\text{Br}^-]_s (= y_s)$, то для одного импульса в случае обычной ингибиторной связи изменение концентрации бромидов равно $y_s k_B \Delta t$, где $k_B = u_B/V_0$. В случае нашей «инверсной» ингибиторной импульсной связи та же концентрация $y_s k_B \Delta t$ не поступает в реактор в течение времени Δt . Параметры y_s , k_B , и Δt могут быть изменены для управления силой связи.

Сбор данных с Pt-электродов (с частотой 4 Гц), включение и выключение насосов P2 и P3, время задержки τ и время импульса Δt контролируются программой LabVIEW.

Чтобы получить экспериментально КПФ для используемого возмущения, мы организовали эксперимент таким образом, чтобы возмущение осциллятора 1 (которое останавливает ввод Br^- в реактор 1 на время Δt) происходило после τ секунд с момента спайка в том же осцилляторе 1.

3.3 Уравнения для моделирования

Для моделирования БЖ реакции в изолированном реакторе [без связи с другим реактором и без дополнительного притока бромидов ($= y$)] как и в предыдущей главе 2 мы используем модель с 4 переменными (уравнения (1) - (4)) [15].

Для двунаправленной «инверсной» ингибиторной связи мы исследуем следующие уравнения для реактора 1:

$$dx_1/dt = G(x_1, y_1, z_1) - k_B[1 - P(x_2, \tau, \Delta t)]x_1 \quad (11)$$

$$dy_1/dt = F(x_1, y_1, z_1, v_1) - k_B[1 - P(x_2, \tau, \Delta t)](y_1 - y_{s1}) \quad (12)$$

$$dz_1/dt = H(x_1, z_1, v_1) \quad (13)$$

$$dv_1/dt = W(x_1, y_1, z_1, v_1) - k_B[1 - P(x_2, \tau, \Delta t)]v_1 \quad (14)$$

где нижний индекс 1 относится к переменным первого осциллятора. Функция $P(x, \tau, \Delta t)$ представляет собой прямоугольную функцию, описанную в подписях к Рис. 13. Стоит обратить внимание, что в эксперименте мы измеряем потенциал Pt-электрода, который наиболее чувствителен к изменениям в соотношении $z/(c_0 - z)$. Для более точного моделирования экспериментальных данных прямоугольную функцию $P(x, \tau, \Delta t)$, вероятно, следует заменить на функцию $P(z/(c_0 - z), \tau, \Delta t)$. Однако резкий спайк переменной x и быстрые изменения $z/(c_0 - z)$ начинаются почти одновременно при выбранных концентрациях БЖ реагентов. Поэтому для нашего случая нет существенного различия между функциями $P(x, \tau, \Delta t)$ и $P(z/(c_0 - z), \tau, \Delta t)$. Это утверждение было проверено в наших предыдущих работах [15, 135].

Также отметим, что ур. (13) может быть записано в форме, аналогичной ур. (11) или (14), то есть с условиями втока:

$$dz_1/dt = H(x_1, z_1, v_1) - k_B[1 - P(x_2, \tau, \Delta t)]z_1 - k_0z_1 + k_0c_0 \quad (13')$$

Однако для довольно малых скоростей втока (константы k_0 и k_B намного меньше, чем T^{-1} , где T - период БЖ колебаний), все параметры потоков почти не играют никакой роли в ур. (13'), и можно принять во внимание только тот факт, что общая концентрация c_0 двух форм катализатора (восстановленного и окисленного) является постоянной величиной. В этом случае, уравнения (13) будут достаточно.

Подстрочный индекс 2 относится к переменным для второго осциллятора. Уравнения, аналогичные ур. (11) - (14) написаны для реактора R2, но для различной (большей или равной) концентрации h , которая влияет на константы $k_1(h)$, $k_2(h)$ и $k_4(h)$, и более высокие концентрации y_{s2} в некоторых случаях. Обычно справедливо следующее неравенство: $k_0 \gg k_B$. Мы представляем здесь только ключевое уравнение для dy_2/dt :

$$dy_2/dt = F(x_2, y_2, z_2, v_2) - k_B[1 - P(x_1, \tau, \Delta t)](y_2 - y_{s2}) \quad (15)$$

Используемые параметры модели: $k_1(h) = k_1'h$, $k_1' = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_2(h) = k_2'h^2A$, $k_2' = 2 \text{ M}^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 3000 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_4(h) = k_4'hA$, $k_4' = 42 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_9 = 20 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{10} = k_{10}'[MA]$, $k_{10}' = 0.05 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{13} = 0.004 \text{ c}^{-1}$, $c_{\min} = (3k_r k_{10} c_0)^{1/2}/k_{\text{red}}$, $k_r = 2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{red}} = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Наиболее часто используемые при моделировании концентрации: $A \equiv [\text{NaBrO}_3]_0 = 0.25 \text{ M}$, $[MA] = 0.1 \text{ M}$, $c_0 = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 0.0005 \text{ c}^{-1}$ [разница между $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ и $k_0 = 4.23 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ (экспериментальное значение) почти не играет роли], $[\text{H}^+] \equiv h$ ($h_1 = 0.3 \text{ M}$, что дает период $T_1 = 145 \text{ s}$).

Для получения теоретической кривой фазового отклика мы модифицировали ур. (11) - (14), заменяя $P(x_2, \tau, \Delta t)$ на $P(x_1, \tau, \Delta t)$, поскольку в этом случае мы исследуем только один осциллятор, и импульс P , индуцированный скачком x_1 , применяется к тому же осциллятору. Сдвиг фазы $\Delta\phi$ измеряется как $\Delta\phi^{(1)} = (T^{(1)} - T_0)/T_0$, где T_0 – нативный период невозмущенного БЖ осциллятора, а $T^{(1)}$ период колебаний после первого возмущения осциллятора. Также мы введем конечный фазовый сдвиг $\Delta\phi_{\text{end}} = (T_{\text{end}} - T_0)/T_0$, где T_{end} – период устойчивых колебаний, если БЖ осциллятор возмущается после каждого спайка активатора (= быстрый автокаталитический рост активатора HBrO_2) в определенное время, а именно спустя τ секунд после спайка. Обратите внимание, что обычно сдвиг фазы для ингибиторных (активаторных) возмущений интерпретируется как сдвиг фазы назад (вперед) во времени, поэтому знак $\Delta\phi$ для ингибиторных (активаторных) возмущений обычно отрицательный (положительный). Наше определение $\Delta\phi^{(1)}$ дает противоположные знаки, поскольку $T^{(1)} > (<) T_0$ для ингибиторных (активаторных) возмущений.

Для решения ОДУ мы используем программное обеспечение FlexPDE (PDE Solutions Inc.) [21].

3.4 Результаты и анализ

Мы проводим наши эксперименты и компьютерное моделирование при разных концентрациях H_2SO_4 и Br^- и при разных k_B , чтобы получить разные частоты двух связанных БЖ осцилляторов и менять силу связи. В одном случае мы пытаемся

поддерживать колебательную БЖ реакцию вблизи бифуркации Хопфа. В этом случае мы изменяем одновременно $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ и $[\text{Br}^-]_s$ таким образом, что реакция БЖ близка к кривой 1 на Рис. 15, оставаясь в колебательной области параметрической плоскости. Зависимость периода колебаний T от h для этого случая представлена кривой 3 на Рис. 15. В другом случае мы сохраняем постоянной $[\text{Br}^-]_s$ и меняем только $[\text{H}_2\text{SO}_4]$. Зависимость T от h для этого случая представлена кривой 2 на Рис. 15. Эти данные будут полезны для наших экспериментов.

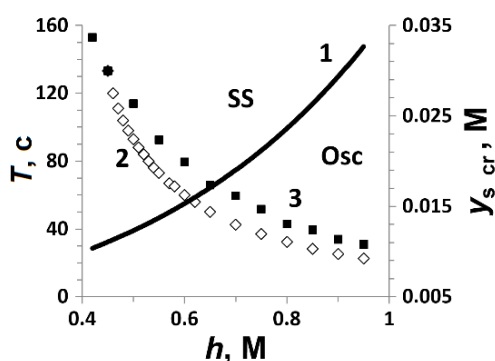


Рис. 15 – Граница между стационарным состоянием (SS) и колебательными (Osc) областями (кривая 1) и зависимости периода T одиночного БЖ осциллятора, описываемого моделью (11) - (14) [при $P(x, \tau, \Delta t) = 0$] от концентрации протонов h (кривые 2 и 3). Кривая 1 - это зависимость $y_s = y_{s_cr}$ (правая вертикальная ось) от h , где y_{s_cr} соответствует бифуркации Хопфа. Кривая 3 соответствует случаю, когда колебательная система (11) - (14) близка к кривой 1. Кривая 2 соответствует случаю, когда период колебаний изменяется путем изменения h только при постоянной $y_s (= 10^{-2} \text{ M})$. Другие параметры: $A = 0.25 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$, $c_0 = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_B = 10^{-4} \text{ c}^{-1}$

3.4.1 Кривая переустановки фаз

Поскольку кривая переустановки фаз (КПФ) является характеристикой для различных типов связи, мы сначала исследуем КПФ для нашей «инверсной» ингибиторной связи. Результаты исследования представлены на Рис. 16 и Рис. 17 (иллюстрация важных зависимостей). Мы измеряем $\Delta\phi^{(1)}$ и $\Delta\phi_{\text{end}}$. Если $T = T_{\text{end}}$ (после большого числа возмущений), то период T становится нечувствительным к возмущениям [см. Рис. 17(a)]. Фаза возмущения ϕ определяется как $\phi = \tau/T_0$. Экспериментальная КПФ показана на Рис. 16(a). При малых значениях ϕ и $\Delta\phi^{(1)}$, и $\Delta\phi_{\text{end}}$ практически не зависят от ϕ и близки к нулю, т. е. БЖ реакция практически нечувствительна к прерыванию втока бромидов при малых значениях ϕ . На некотором среднем уровне $\phi = \phi_{\text{cr}}$ (около $\phi = 0.5$), хорошо виден резкий разрыв функций $\Delta\phi^{(1)}$ и $\Delta\phi_{\text{end}}$: $\Delta\phi$ становится отрицательным и монотонно стремится к 0 при $\phi = 1$. При ϕ чуть

меньшем, чем ϕ_{cr} наблюдаются большие отклонения в T (для $T^{(1)}$ и T_{end}), и мы не можем найти надежные данные для $\Delta\phi^{(1)}$ и $\Delta\phi_{end}$.

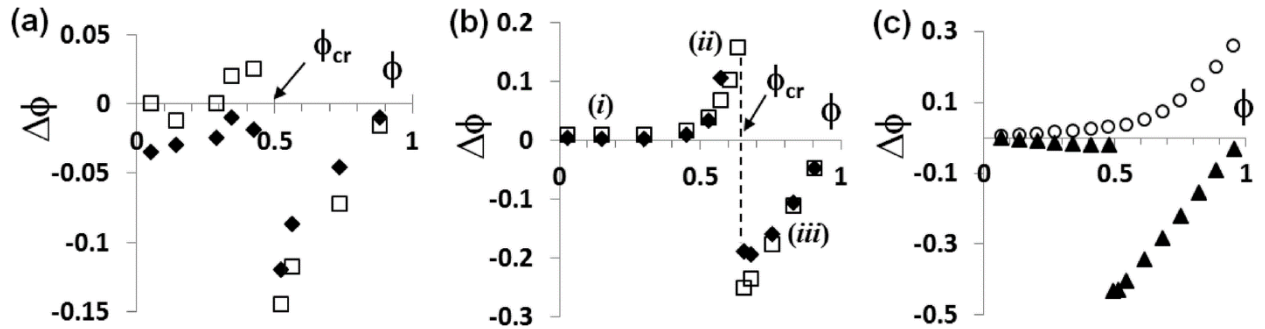


Рис. 16 – (a) Экспериментально полученная кривая переустановки фаз (КПФ) для БЖ осциллятора с инверсным ингибиторным импульсным возмущением; $[\text{BrO}_3^-] = 0.25 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.35 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{ferroin}] = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 4.23 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_B = 5.87 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $[\text{Br}^-]_s = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, ($T_0 = 68 \text{ c}$), $\Delta t = 10 \text{ c}$. (b) КПФ полученная теоретически для инверсного ингибиторного импульсного возмущения с использованием уравнения (11) - (14) с $P(x_1, \tau, \Delta t)$ при параметрах: $A = 0.3 \text{ M}$, $h_1 = 0.5 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.2 \text{ M}$, $c_0 = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_B = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $y_s = 3 \times 10^{-2} \text{ M}$; $T_0 = 66 \text{ s}$; $\Delta t = 5 \text{ s}$. Черные ромбы означают $\Delta\phi = \Delta\phi^{(1)} = (T^{(1)} - T_0)/T_0$; белые квадраты $(T_N - T_0)/T_0$ в (a) и $(T_{end} - T_0)/T_0$ в (b), где $T^{(1)}$ первый период после импульсного возмущения и $T_N = T^{(n)}$ при $n = 10$; $T_{end} = T^{(n)}$ при $n \rightarrow \infty$; области (i), (ii), и (iii) объяснены в тексте. (c) Типичные ингибиторная КПФ (белые кружки) и активаторная КПФ (черные треугольники), обнаруженные ранее в работе [135] для БЖ осциллятора

Теоретически полученная КПФ для «инверсного» ингибиторного возмущения показана на Рис. 16(b). Здесь можно наблюдать три типичные области: (i) область при малых значениях ϕ , где $\Delta\phi^{(1)}$ и $\Delta\phi_{end}$ почти равны нулю ($\phi < 0.4$); (ii) область $0.4 < \phi < \phi_{cr}$, где $\Delta\phi^{(1)}$ и $\Delta\phi_{end}$ растут почти экспоненциально с ϕ ; (iii) область $\phi_{cr} < \phi < 1$, где отрицательные $\Delta\phi^{(1)}$ и $\Delta\phi_{end}$ растут почти линейно с ϕ , стремясь к 0 при $\phi = 1$. Области (i) и (iii) аналогичны экспериментально полученной зависимости на Рис. 16(a). Область (ii) соответствует экспериментальной области больших отклонений T .

Зависимость разности $(T^{(n+1)} - T^{(n)})$ от n [см. Рис. 17(a)] показывает, что $T^{(n)}$ становится практически нечувствительным к n примерно при $n > 10$. Поэтому выбрано $n = 10$ (см. подписи к Рис. 16) для оценки значения T_N , которое почти равно теоретическому значению $T_{end} = T^{(n)}$ при $n \rightarrow \infty$. Зависимости $(T^{(n+1)} - T^{(n)})$ от n имеют разные формы в разных областях (i), (ii) и (iii).

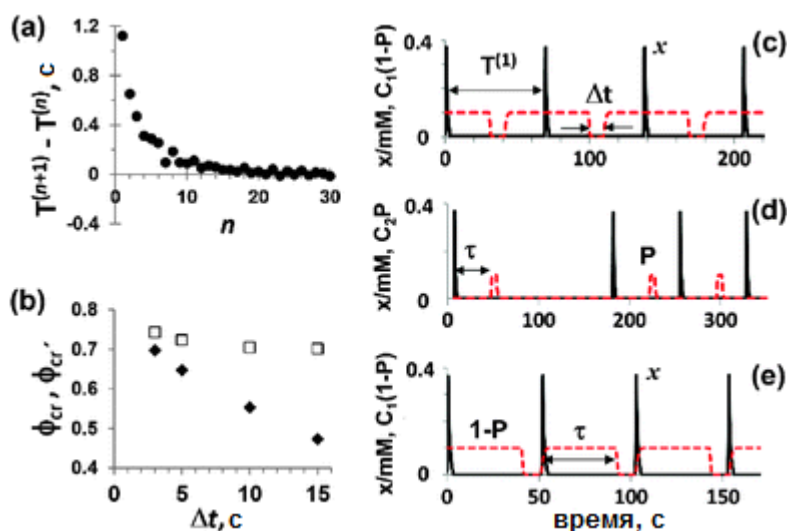


Рис. 17 – (а) Зависимость $T^{(n+1)} - T^{(n)}$ от номера возмущений n в случае компьютерного эксперимента с КПФ [представленного на Рис. 16(b)] при $\tau = 43.5$ с [область (iii) на Рис. 16(b)]. (б) Зависимость ϕ_{cr} (черные ромбы) и $\phi_{cr}' = \phi_{cr} + \phi_{\Delta t}$ (белые квадраты) от временного интервала Δt , используемого в функции $P(x_1, \tau, \Delta t)$, где $\phi_{\Delta t} = \Delta t/T_0$. (с) - (е) Кинетика $x_1(t)$ (черные острые спайки) и функции $C_1[1 - P(x_1, \tau, \Delta t)]$ или $C_2P(x_1, \tau, \Delta t)$ (красная пунктирная линия) при $\Delta t = 10$ с [для (с) и (е)], 5 с [для d] и $\tau = 30$ с [для (с)], 40 с [для (d) и (е)], где $C_1 (=10^{-4})$ и $C_2 (=10^{-4})$ - произвольные коэффициенты, которые используются для отображения функций $[1 - P(x_1, \tau, \Delta t)]$ и $P(x_1, \tau, \Delta t)$ вместе с кинетикой $x(t)$. Все параметры такие же, как на Рис. 16(b)

Типичная кинетика для этих трех областей показана на Рис. 17(с) - (е). Графические определения $T^{(1)}$, τ и Δt также проиллюстрированы на этих трех панелях Рис. 17. Области (i) и (iii) имеют довольно простые объяснения. В области (i) БЖ реакция нечувствительна к небольшому изменению поступающего $[Br^-]$, поскольку концентрация внутреннего Br^- на этой стадии БЖ реакции довольно велика. В области (iii) БЖ реакция очень чувствительна к инверсному импульсу брома: этот импульс инициирует следующий спайк, и период $T^{(1)}$ короче, чем T_0 . Приблизительно $T^{(1)} = \tau + \Delta t$.

Область (ii), когда $0.4 < \phi < \phi_{cr}$, является наиболее трудной для понимания. Период $T^{(1)}$ на Рис. 17(d) может быть в два-три раза больше, чем T_0 . Такое большое увеличение периода T наблюдалось в экспериментах с БЖ реакцией, помещенной в водные микрокапельки, отделенные в капилляре масляными зазорами, а также в соответствующем моделировании [137–139]. Значительное увеличение T не имеет известного объяснения. Здесь предложена возможная интерпретация этого явления. На Рис. 16(c), приведены типичные КПФ для импульсной ингибиторной и импульсной активаторной связи найденные ранее [140]. Если сравнить Рис. 16(a) и (с), можно заметить, что КПФ для инверсной ингибиторной связи аналогична КПФ для активаторной связи. Тем не менее, можно увидеть некоторое различие для диапазона ϕ , близкого и меньшего, чем ϕ_{cr} . Чтобы исследовать эту возможную разницу, нужно

рассмотреть инверсный импульс $(1 - P)$ как комбинацию двух фронтов: первого (который имеет активирующий характер, так как вток ингибитора остановлен), и второго (который имеет ингибирующий характер, так как вток ингибитора восстанавливается). Первый фронт приводит систему в состояние, когда ингибитор y очень близок к критической концентрации $y_{cr} = k_4(h)/k_1(h)$, при которой начинается автокатализ. Это состояние эквивалентно состоянию с фазой $\phi \cong 1$ для невозмущенного осциллятора, где БЖ реакция наиболее чувствительна к ингибиторному возмущению [см. ингибиторную КПФ на Рис. 16(c)]. Если короткий ингибирующий импульс вызывает сдвиг фазы $\Delta\phi$ около 0.3 в случае как на Рис. 16(c), то постоянный вток бромидов (второй фронт) способен значительно сдвинуть фазу ϕ , и мы получим период $T^{(1)} = 2T_0$ или даже $3T_0$ (что дает $\Delta\phi = 1-2$).

В завершении данного параграфа рассмотрим Рис. 17(b), где зависимость ϕ_{cr} от Δt (в этом случае Δt служит параметром, который может регулировать силу связи) представлена в виде почти прямой линии с отрицательным уклоном. На первый взгляд, это означает, что сила связи между двумя осцилляторами увеличивается с ростом Δt . Однако, кинетика на Рис. 17(e) указывает на то, что спайки начинаются в конце инверсного импульса. Введем для области (iii) значение $\phi_{cr}' = \phi_{cr} + \phi_{\Delta t} = 1 - \Delta\phi$, где $\phi_{\Delta t} = \Delta t/T_0$, и рассмотрим ϕ_{cr}' как меру (в некотором смысле) силы связи. Действительно, в случае активаторной связи увеличение силы связи должно уменьшать ϕ_{cr}' или эквивалентно увеличивать $\Delta\phi$. Тем не менее, Рис. 17(b) указывает на то, что зависимость ϕ_{cr}' от Δt (открытые квадраты) является почти горизонтальной линией. Этот факт означает, что увеличение Δt не может изменить $\Delta\phi$ и, следовательно, у нас нет какого-либо перестраиваемого параметра, который мог бы привести к значительному увеличению силы связи.

3.4.2 Резонанс 1:1

В КПФ, представленных на Рис. 16, предполагается, что импульсная связь с инверсным ингибиторным импульсом аналогична активаторной связи. Чтобы проверить это предположение более тщательно, был проанализирован резонанс 1:1 при различных задержках времени τ . Для ингибиторной связи два осциллятора синхронизируются противофазно при малых значениях τ и синфазно при больших значениях τ [12]. При активаторной связи поведение совершенно противоположное: почти синфазные колебания при малых значениях τ и противофазные колебания при больших значениях τ . Чтобы охарактеризовать термины «почти синфазный» и «противофазный» более количественно, введем фазовый сдвиг $\Delta\phi \equiv S/T$, где S

(см. Рис. 13) - сдвиг по времени между соседними спайками двух осцилляторов, а T - это период двух осцилляторов, синхронизированных в режиме резонанса 1:1.

На Рис. 18 мы демонстрируем наши экспериментальные данные как для слабой активаторной связи (белые ромбы), так и для инверсной ингибиторной связи (черные квадраты). Как видно, обе зависимости $\Delta\phi$ от фазы ϕ ($= \tau/T$) очень похожи друг на друга: при малых τ $\Delta\phi$ растет линейно с τ/T , достигает значения 0.5 (противофазное колебание), а затем уменьшается. Этот результат подтверждает гипотезу о том, что инверсные ингибиторные импульсы приводят к активаторной связи.

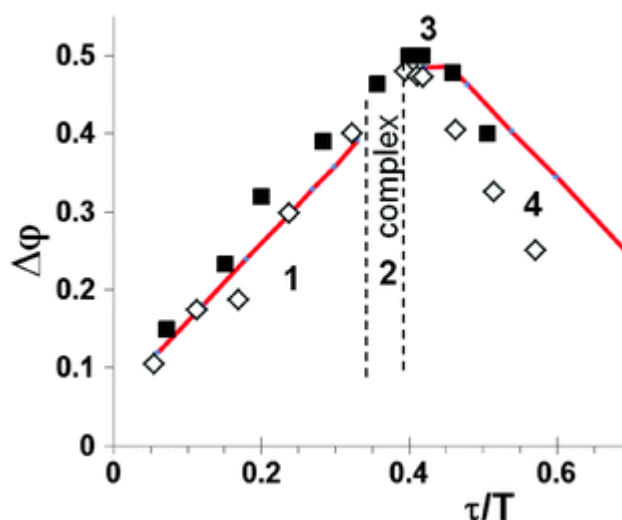


Рис. 18 – Экспериментальные зависимости $\Delta\phi$ от τ/T для резонанса 1:1 для импульсной активаторной (белые ромбы) и «инверсной» ингибиторной связи (черные квадраты). Параметры: $[\text{NaBrO}_3] = 0.25 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{ferroin}] = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 0.000423 \text{ c}^{-1}$, $\Delta t = 5 \text{ c}$. Для активаторной связи (via Ag^+): $[\text{H}_2\text{SO}_4]_1 = 0.125 \text{ M}$ ($T_2 \cong 179 \text{ c}$), $T_2/T_1 = 0.97$, $C_{\text{act}} = k_B [\text{AgNO}_3]_{\text{stock}} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ M c}^{-1}$. Для инверсной ингибиторной связи: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_1 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_2 = 0.21 \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_{1s} = [\text{Br}^-]_{2s} = 0.005 \text{ M}$, $k_B = 6.46 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ ($T_2 \cong 155 \text{ c}$), $T_2/T_1 = 0.91$. Жирной красной наклонной линией отмечена теоретическая зависимость фазового сдвига ϕ от τ/T для резонанса 1:1 для «инверсной» импульсной ингибиторной связи. Параметры: $h_1 = 0.3 \text{ M}$ ($T_1 = 177 \text{ c}$), $h_2 = 0.31 \text{ M}$ ($T_2 = 167 \text{ c}$), $T_2/T_1 = 0.943$, $A = 0.25 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$, $c_0 = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_B = 7 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $y_{s1} = y_{s2} = 5 \text{ mM}$, $\Delta t = 5 \text{ c}$.

Для более тщательного исследования зависимости $\Delta\phi$ от τ/T (без экспериментальных флуктуаций) было проведено компьютерное моделирование, результат которого представлен на том же Рис. 18 красными наклонными линиями. Сравнивая экспериментальные и теоретические результаты, можно сказать, что они очень похожи, за исключением узкой области непосредственно перед тем, как значение $\Delta\phi$ достигает 0.5 (отделена двумя вертикальными пунктирными линиями), где теоретическая зависимость $\Delta\phi$ от τ/T имеет сложное поведение (которое зависит на соотношении T_2/T_1 , где T_2 и T_1 - периоды несвязанных БЖ осцилляторов 2 и 1 соответственно). Можно выделить четыре области в зависимости $\Delta\phi$ от τ/T : область 1 при

малых τ , где $\Delta\phi$ растет линейно с τ ; узкая область 2, где $\Delta\phi$ может быть независимой от τ/T или даже вообще не может быть определена; область 3, когда $\Delta\phi = 0.5$ (противофазные колебания); и область 4, в которой $\Delta\phi$ уменьшается почти линейно с ростом τ/T . Типичные кинетические кривые для этих областей показаны на Рис. 19.

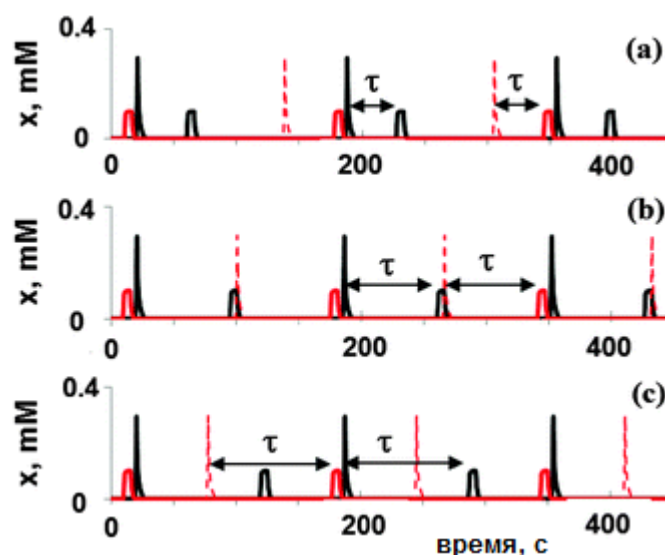


Рис. 19 – Типичная x -кинетика для 3 различных режимов резонанса 1:1 для двух БЖ осцилляторов, связанных импульсной инверсной ингибиторной связью. (а) Область 1 (сдвиг $S \cong \tau$), $\tau = 40$ с; (б) область 3 (быстрая противофаза, $T \cong 2\tau$), $\tau = 75$ с; (с) область 4, ($T - \tau - \Delta t < S < T - \tau$), $\tau = 100$ с. Жирные черные и пунктирные красные спайки x -кинетики предназначены для x_1 и x_2 -кинетики соответственно; маленькие прямоугольные импульсы (отмечены тем же цветом, что и соответствующие x -кривые) являются функциями $C_N \times P(x_1, \tau, \Delta t)$ и $C_N \times P(x_2, \tau, \Delta t)$ при $\Delta t = 5$ s, где C_N произвольный коэффициент ($=10^{-4}$), который используется, чтобы сделать эти функции видимыми вместе с кинетикой $x(t)$. Параметры те же, что и на Рис. 18 для теоретической зависимости

Область 1 [соответствующая кинетическая кривая показана на Рис. 19(а)] характеризуется тем, что временной сдвиг S между соседними спайками двух осцилляторов равен τ . Только один импульс, индуцированный «быстрым» осциллятором 2 (отмеченный красной пунктирной линией), сразу вызывает спайк в осцилляторе 1 [что соответствует области (iii) КПФ, показанной на Рис. 16(б)], в то время как импульс, индуцированный осциллятором 1 (жирные линии) не влияет на осциллятор 2 [что соответствует области (i) КПФ].

Область 2 характеризуется тем, что (а) ни один импульс не вызывает спайк сразу, (б) нет резонанса 1:1 (если отношение T_2/T_1 не очень близко к 1). Временная задержка τ для этой области соответствует узкой области (ii) КПФ, показанной на Рис. 16(б).

Область 3 [соответствующая кинетическая кривая показана на Рис. 19(б)] с $\Delta\phi = 0.5$ характеризуется тем, что каждый импульс немедленно вызывает спайк. Период колебаний $T \cong$

2 τ . Мы называем этот тип противофазных колебаний быстрой противофазой (FAP). Период T колебаний FAP растет линейно с ростом τ .

Область 4 [см. Рис. 19(с)] аналогична области 1, поскольку единственный импульс, генерируемый осциллятором 2 (отмечен красной пунктирной линией), сразу вызывает спайк в осцилляторе 1. Более длительный временной сдвиг между двумя соседними спайками, равен τ , в то время как кратчайший сдвиг $S \cong T - \tau$ или $S \cong T - \tau - \Delta t$ (спайк может начаться в начале или в конце импульса, в зависимости от τ).

3.4.3 Другие резонансы

Хотя сила связи для обратной ингибиторной связи не очень велика, её достаточно, чтобы получить различные режимы синхронизации, которые рассматриваются как резонансы, показанные на Рис. 20. Экспериментальный [Рис. 20(а)] и теоретический [Рис. 20(б)] результаты очень похожи. Глядя на Рис. 20, отметим две вещи. Сначала мы наблюдаем резонанс 1:4. Для относительно сильной импульсной связи [15] резонанс 1:4 не наблюдается, поскольку эта область занята областью резонанса 1:3. Во-вторых, существует много сложных режимов (например, резонансы 2:5, 3:4 и другие), которые расположены между относительно простыми и узкими резонансами, такими как 1:1, 2:3, 1:2, 1:3 и 1:4. (несколько экспериментальных примеров этих резонансов представлены на Рис. 21). Этот факт является еще одним свидетельством того, что наша связь не очень сильна.

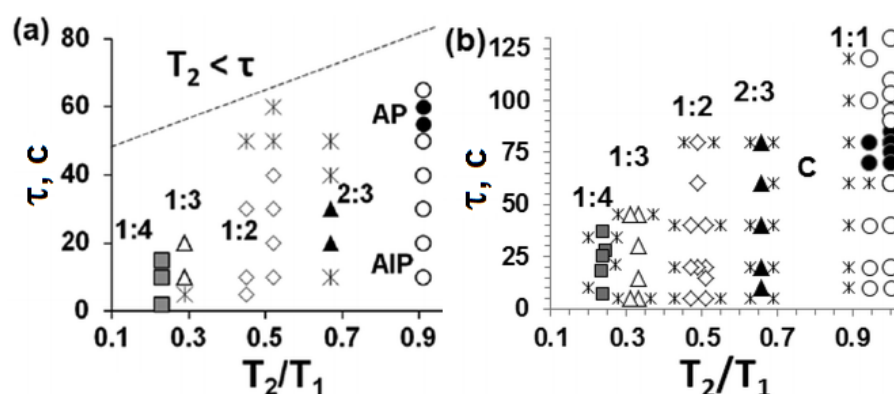


Рис. 20 – (а) Экспериментальная и (б) смоделированная диаграммы для резонансов в плоскости $T_2/T_1 - \tau$. Белые и черные кружки обозначают почти синфазную (AIP) и противофазную (AP) синхронизацию 1:1 соответственно; белые ромбы, резонанс 1:2; черные треугольники, резонанс 2:3; белые треугольники, резонанс 1:3; серые квадраты, резонанс 1:4; и звездочки обозначают более сложные режимы. Параметры для (а): $[\text{NaBrO}_3] = 0.25 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{ferroin}] = 1 \text{ mM}$, $k_0 = 0.00043 \text{ c}^{-1}$, $\Delta t = 5 \text{ c}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_1 = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_{1s} = 0.005 \text{ M}$, ($T_1 \cong 170 \text{ c}$). Для различных концентраций $[\text{H}_2\text{SO}_4]_2$ (введение в реактор 2) различные концентрации бромидов в резервуаре М6, $[\text{Br}^-]_{2s}$ или k_b используются для поддержания

колебательной БЖ реакции вблизи границы между областью колебаний и SS при выбранных соотношениях T_2/T_1 . Соответствующие параметры $[\text{H}_2\text{SO}_4]_2$ (М), $[\text{Br}^-]_{2s}$ (М), и k_B (с^{-1}) равно 0.5, 0.03, и 7×10^{-5} для $T_2/T_1 = 0.23$; 0.4, 0.02, и 7×10^{-5} для $T_2/T_1 = 0.29$; 0.3, 0.01, и 7×10^{-5} для $T_2/T_1 = 0.45$; 0.3, 0.01, и 3.8×10^{-5} для $T_2/T_1 = 0.52$; 0.25, 0.005, и 3.8×10^{-5} для $T_2/T_1 = 0.67$; 0.22, 0.005 М, и 7×10^{-5} для $T_2/T_1 = 0.91$. Параметры для (b): уравнения (5) - (8) с $h_1 = 0.3$ М, $A = 0.25$ М, $[\text{MA}] = 0.1$ М, $c_0 = 1$ мМ, $k_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_B = 7 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $y_{s1} = y_{s2} = 5$ мМ; $T_0 = 177$ с; h_2 является переменной

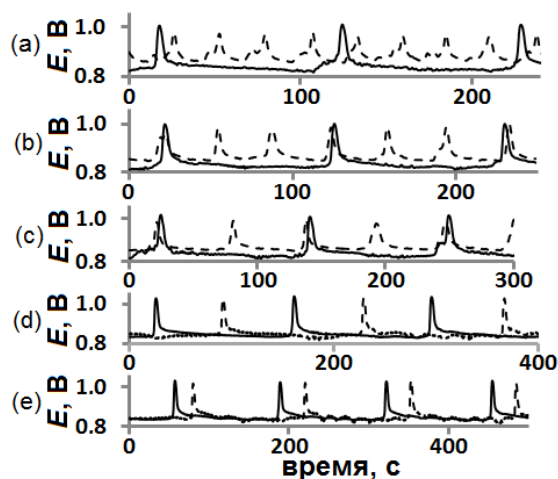


Рис. 21 – Экспериментально полученные кинетические кривые для различных характерных резонансов: (a) 1:4, (b) 1:3, (c) 1:2, (d) 1:1, противофаза, (e) 1:1, AIP или почти в фазе. Условия такие же, как на Рис. 20(a) при $k_B = 0.00007 \text{ с}^{-1}$; $\tau \text{ с}^{-1} =$ (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 55, (e) 20

3.5 Выводы

Мы ввели новый тип связи, когда два реактора соединены инверсными ингибиторными импульсами, что дает активаторный тип связи. Временная задержка τ между спайком в одном реакторе и произведенным импульсом в другом реакторе важна для типа синхронизации: например, для резонанса 1:1 при малых τ наблюдаются почти синфазные колебания, противофазные колебания для среднего τ и снова тенденция к почти синфазным колебаниям при больших τ (обратите внимание, что $\tau < T$). Кривая переустановки фаз для инверсного ингибиторного возмущения очень похожа на КПФ для активаторного импульсного возмущения, за исключением довольно узкого диапазона ϕ ($= \tau/T$), где обнаруживается ингибирующая природа инверсного импульса.

Этот тип связи имеет один недостаток: мы не можем увеличить (по крайней мере в широком диапазоне) силу связи, если это необходимо. В результате, если мы имеем довольно слабую связь (как у нас на самом деле в нашем БЖ-случае), то мы не можем найти режимы бёрстинга, в то время как обычные колебания AP и AIP обнаруживаются для резонанса 1:1. Сила связи и различные синхронные режимы практически не зависят от исходных

концентраций реагентов, таких как $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ и $[\text{Br}^-]$, и от скорости ввода бромида, $k_{\text{В}}$ (в изученном нами диапазоне).

В области ϕ , где имеет место ингибирующая природа инверсного импульса [область (ii) на Рис. 16(b)], мы обнаружили аномально большое увеличение $T^{(1)}$ после импульсного возмущения [см. Рис. 17(d)]. Механизм этого увеличения может быть применен для интерпретации очень большого увеличения периода T некоторых БЖ капель в капилляре [137–139]. Это увеличение T приводит к переходу осциллятора из одной группы в другую синфазно осциллирующих кластеров, что напоминают гетероклинические переходы [141, 142]. Свет определенной интенсивности и длины волны может подавлять БЖ-колебания при использовании катализатора $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ [143], поэтому инверсная ингибиторная импульсная связь может применяться для установления активаторной связи дальнего действия между БЖ-капельками, если свет (вместо бромида) используется для возмущения. Этот тип связи можно применять для настройки силы связи в ансамбле БЖ микроосцилляторов, которые можно использовать для разработки химического компьютера.

Глава 4. Глобальная отрицательная обратная связь в одномерном массиве ингибиторно связанных химических осцилляторов

4.1 Введение

Несколько лет назад была представлена новая экспериментальная система, так называемые БЖ-микрокапли [58]. В этой системе все реагенты БЖ реакции, т. е. бромат, малоновая кислота, серная кислота и катализатор [обычно ферроин или $\text{Ru}(\text{bpy})_3$] включаются в монодисперсные водные микрокапельки (МК), которые производятся в микрогидродинамическом устройстве и разделяются масляной фазой. Гидрофобный интермедиат БЖ реакции, такой как Br_2 , может диффундировать между водными МК и масляной фазой и служить посредником между МК. Эта система была тщательно изучена в Университете Брэндайза [66, 137, 138, 144–147]. Динамика ансамблей МК с БЖ реакцией также изучалась ранее в нескольких научных группах [18, 148–150].

Однако влияние ГООС на локально связанные БЖ МК с ингибиторной связью еще не изучено. Какова роль ГООС в этом случае? В данной главе представлено экспериментальное и теоретическое исследование одномерной системы связанных БЖ МК, взаимодействующих локально через ингибирующую диффузионную связь [58] и глобально через ГООС [151].

Для реализации экспериментов был использован светочувствительный катализатор БЖ реакции, $\text{Ru}(\text{bpy})_3$, в дополнение к другому катализатору, ферроину. Использование двух катализаторов с разными длинами волн их максимального поглощения позволяет применять отрицательную обратную связь посредством освещения системы на одной длине волны, а именно на 450 нм, где спектр $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ имеет максимум, и регистрировать динамику системы на другой длине при 510 нм, где спектр ферроина имеет максимум.

4.2 Экспериментальные методы

МК готовятся в специальном стеклянном чипе (Dolomite Junction Chip 3000158 с X-переходом) путем смешивания гидрофобного раствора фторированного масла (FC 40) с фторированным поверхностно-активным веществом (Pico-SurfTM 1) (оба от Dolomite Microfluidics, UK) и водного БЖ раствора [152]. Для перекачивания гидрофобных и гидрофильных жидкостей в этот чип используется два насоса высокого давления (Mitos P-Pump от Dolomite Microfluidics, Великобритания). Капли сначала собираются в отдельный резервуар,

а затем всасываются в стеклянный капилляр с выбранным внутренним диаметром (d_{in}), который во всех экспериментах равен 125 мкм. Оба конца капилляра закрыты самодельными пробками. Если капилляр недостаточно герметичен, в процессе БЖ реакции появляются пузырьки газа и движутся к концу капилляра с более низким давлением, что также приводит к движению капель и нарушает химическую динамику [146].

Для анализа и записи динамики БЖ МК в капилляре используется стереомикроскоп (Olympus), оснащенный CCD-видеокамерой (см. Рис. 22). Анализирующий зеленый свет от светодиодов (LL) проходит через интерференционный фильтр (IF 510) с полосой пропускания $\Delta\lambda$, равной 10 нм, на длине волны $\lambda_{max} = 510$ нм, на которой ферроин имеет наибольшее поглощение. Второй фильтр IF 510 расположен перед камерой, чтобы защитить ее от рассеянного актиничного света. Камера делает снимки с интервалом в 1 с. Компьютер, подключенный к камере, записывает эти снимки и позволяет измерять интенсивность проходящего зеленого света в каждом пикселе с помощью программы написанной в среде LabVIEW [131]. Это измерение позволяет программе посчитать число N_{ex} БЖ капель в возбужденном (= окисленном) состоянии. Цикл ГООС осуществляется посредством той же программы, которая контролирует интенсивность I актинического синего света от светодиода (LED) путем регулирования напряжения U_{adc} , подаваемого на этот светодиод в режиме реального времени (через DAQ NI USB-6216), делая интенсивность света I пропорциональной N_{ex} . При выбранных концентрациях БЖ реагентов, освещение капель, которые содержат $Ru(bpy)_3$ в дополнение к ферроину, ингибирует или даже подавляет колебания, если интенсивность I достаточно велика. Актиничный синий свет освещает капли в капилляре равномерно.

Интенсивность I актинического света, прошедшего через интерференционный фильтр IF 450 с полосой пропускания $\Delta\lambda$, равной 50 нм, при $\lambda_{max} = 450$ нм выражается как

$$I = g_e k N_{ex} / N, \quad (16)$$

где g_e - безразмерный коэффициент ГООС, субиндекс «e» означает, что коэффициент g_e используется в экспериментах. Аналогичный коэффициент g используется в компьютерном моделировании.

Коэффициент k выбирается таким образом, чтобы максимальная интенсивность I_{max} достигалась при $g_e N_{ex} / N = 1$, где $N = 15$, N - количество БЖ капель, используемых во всех экспериментах. Для измерения интенсивности падающего света использовался цифровой люксометр Extech EA30, а его фотодатчик помещался на место капилляра. Измерения показывают, что $I_{max} = 23.9$ лк. Вместе с соотношением $g_e N_{ex} / N = 1$ при $I = I_{max}$ это означает, что $k = 23.9$ лк.

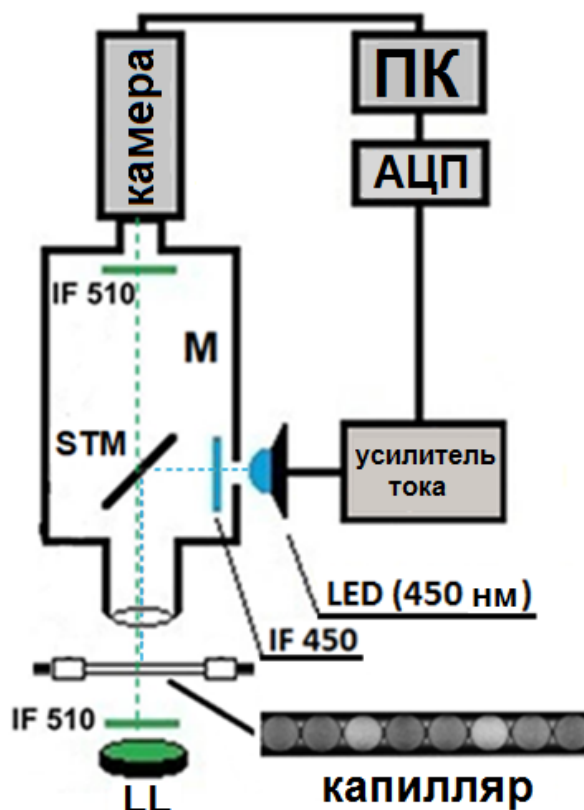


Рис. 22 – Установка для исследования динамики БЖ капель в капилляре. М, микроскоп; ПК, персональный компьютер; АЦП, аналого-цифровой преобразователь (NI USB-6216), IF 510 и IF 450, интерференционные фильтры с максимальной длиной волны 510 нм и 450 нм соответственно; STM, полупрозрачное зеркало; LED (450 нм) – светодиодный источник актиничного света; LL, светодиодный источник света для анализа

Интенсивность света I , измеренную в единицах лм/м^2 , можно преобразовать в радиометрические единицы, Вт/м^2 , I_R . Это преобразование необходимо для вычисления интенсивности актиничного света в единицах $\text{моль/(л}\times\text{с)}$. Для этого мы используем функцию яркости $V(\lambda)$ (или функцию относительного отклика) Extech EA30 со следующими параметрами: $V(\lambda_{555}) = 1$ и $V(\lambda_{450}) \cong 0.026$, где $\lambda_{555} = 555$ нм и $\lambda_{450} = 450$ нм; функция V практически постоянна в диапазоне от 425 нм до 475 нм (диапазон фильтра IF 450). Зная, что 683 люкс равно приблизительно 1 Вт/м^2 при $\lambda = 555$ нм, мы можем написать, что $I_R = (I/T_R)/V(\lambda_{450})$, где $T_R = 683$ лк/Вт.

Во всех экспериментах начальные концентрации БЖ реагентов в МК следующие: $[\text{MA}] = 0.4$ М; $[\text{Feroin}] = 3$ мМ; $[\text{Ru}(\text{bpy})_3] = 1.2$ мМ; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.08$ М; $[\text{NaBrO}_3] = 0.3$ М. Концентрация фторированного поверхностно-активного вещества PicoSurf™ 1 (Dolomite Microfluidics) составляет 0.25% (объемный процент) во фторированном масле FC-40 (Dolomite Microfluidics).

4.3 Уравнения для моделирования

Для моделирования колебания в БЖ каплях, мы исследуем следующую базовую модель Ванага-Эпстина (VE) с 4 переменными [20]:

$$dx_i/dt = X(x_i, y_i, z_i) \quad (17)$$

$$dy_i/dt = Y(x_i, y_i, z_i, u_i) + g(c_0 - z_i)z_{av}, \quad (18)$$

$$dz_i/dt = Z(x_i, z_i) + g(c_0 - z_i)z_{av}, \quad (19)$$

$$du_i/dt = U(x_i, y_i, u_i) + k_f(u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}), \quad (20)$$

где $z_{av} = \sum_{i=1}^N (z_i)/N$; $N = 15$; $i = 1, 2, \dots, 15$; для $i = 1$, $u_{i-1} = 0$ и для $i = 15$, $u_{i+1} = 0$; g это коэффициент ГООС, размерность $g \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $X(x_i, y_i, z_i) = -k_1 x_i y_i + k_2 y_i - 2k_3 x_i^2 + k_4 x_i (c_0 - z_i)/(c_0 - z_i + c_{\min})$, $Y(x_i, y_i, z_i, u_i) = -3k_1 x_i y_i - 2k_2 y_i - k_3 x_i^2 + k_7 u_i + k_9 z_i$, $Z(x_i, z_i) = 2k_4 x_i (c_0 - z_i)/(c_0 - z_i + c_{\min}) - k_9 z_i - k_{10} z_i$, $U(x_i, y_i, u_i) = 2k_1 x_i y_i + k_2 y_i + k_3 x_i^2 - k_7 u_i$; где $x = [\text{HBrO}_2]$, $y = [\text{Br}^-]$, $z = [\text{окисленная форма катализатора}]$, $u = [\text{Br}_2]$ (маслорастворимый компонент), [восстановленная форма катализатора] = red , $red + z = c_0$, $A = [\text{BrO}_3^-] = 0.3 \text{ М}$, $h \equiv [\text{H}^+] = 0.16 \text{ М}$, [малоновая кислота] = $[\text{MA}] = 0.65 \text{ М}$; k_f (размерность с^{-1}) коэффициент локальной диффузионной связи. Параметры h , A , и $[\text{MA}]$ включены в константы k_i ; $k_1 = k_1' h$, $k_1' = 2 \times 10^{-6} \text{ М}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = k_2' h^2 A$, $k_2' = 2 \text{ М}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_3 = 3000 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_4 = k_4' h A$, $k_4' = 42 \text{ М}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_7 = k_7' [\text{MA}]$, $k_7' = 29 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_9' = 0.1 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_9 = k_9' [\text{MA}]$, $k_{10} = k_{10}' [\text{MA}]$, $k_{10}' = 0.05 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $c_{\min} = [2k_r(k_9 + k_{10})c_0]^{1/2}/k_{\text{red}}$, $k_r = 2 \times 10^8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{red}} = 5 \times 10^6 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $c_0 = 3 \text{ млМ}$. Поскольку $k_f \cong D/d^2$, где D коэффициент диффузии малых молекул в масляной и водной фазе, $D \cong 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, и d диаметр капель ($d \cong 100 \text{ мкм}$), мы используем $k_f = 0.1 \text{ с}^{-1}$ в наших симуляциях.

Член $g(c_0 - z_i)z_{av}$ в ур. (18) и (19) представляет ГООС. При довольно больших значениях g , член $g(c_0 - z_i)z_{av}$ в ур. (18) становится настолько большим, что колебания подавляются во всех БЖ каплях. В этом случае мы используем усеченное значение z_{av} в выражении ГООС: z_{av} заменяется на $Z_T = (z_{av} - T_h)H(z_{av} - T_h)$, где $H(a)$ функция Хевисайда. Порог T_h (около $c_0/30$) позволяет отделить возбужденные БЖ капли от тех, в которых концентрация окисленного катализатора z незначительно возрастает под воздействием света. При малых или умеренных g нет заметной разницы между z_{av} и Z_T .

Для моделирования немного отличающейся частоты f_i БЖ осцилляторов [138] и проверки влияния этой небольшой (но неизбежной) частотной дисперсии на коллективную динамику одномерного массива связанных микроосцилляторов в условиях глобальной

отрицательной обратной связи, мы используем немного разные значения h для разных БЖ осцилляторов. Зависимость частоты f БЖ колебаний от малого параметра ε [$h = h_0(1 \pm \varepsilon)$, $h_0 = 0.16$ М], является линейной: $(f - f_0)/f_0 = 1.796\varepsilon$. В экспериментах с частотной дисперсией мы используем $|\varepsilon|$ меньше 0.03 и исследуем более или менее Гауссово распределение h_i для пятнадцати осцилляторов (статистики недостаточно, чтобы говорить об истинном распределении Гаусса). Пространственное распределение БЖ осцилляторов с различными значениями f_i является случайным. Зачастую мы используем следующие значения h_i : $h_1 = h_0$, $h_2 = 0.98h_0$, $h_3 = 1.02h_0$, $h_4 = h_0$, $h_5 = 0.97h_0$, $h_6 = 1.03h_0$, $h_7 = h_0$, $h_8 = 0.99h_0$, $h_9 = 0.98h_0$, $h_{10} = 0.97h_0$, $h_{11} = 1.01h_0$, $h_{12} = 1.02h_0$, $h_{13} = 1.03h_0$, $h_{14} = 0.99h_0$, $h_{15} = h_0$. В тех случаях, когда мы исследуем другие распределения частот, последние показаны на соответствующих рисунках. Чтобы оценить усредненное отклонение f_i от f_0 , мы вычисляем стандартное отклонение $\sigma_f = [(\sum_i (100(f_i - f_0)/f_0)^2)/(N - 1)]^{1/2}$.

Чтобы проверить влияние конкретной модели (17) - (20) на общий результат, мы используем другую, но похожую 5-переменную модель БЖ реакции, в которой добавлена 5-я переменная v ($= [\text{BrMA}]$) и постоянная k_9 заменяется на переменную $k_9''v$ [12]:

$$dx_i/dt = X(x_i, y_i, z_i) \quad (21)$$

$$dy_i/dt = Y(x_i, y_i, z_i, u_i, v_i) + g(c_0 - z_i)z_{av}, \quad (22)$$

$$dz_i/dt = Z(x_i, z_i, v_i) + g(c_0 - z_i)z_{av}, \quad (23)$$

$$du_i/dt = U(x_i, y_i, u_i) + k_f(u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}) \quad (24)$$

$$dv_i/dt = V(z_i, u_i, v_i) \quad (25)$$

где $X(x_i, y_i, z_i) = -k_1x_iy_i + k_2y_i - 2k_3x_i^2 + k_4x_i(c_0 - z_i)/(c_0 - z_i + c_{\min})$, $Y(x_i, y_i, z_i, u_i, v_i) = -3k_1x_iy_i - 2k_2y_i - k_3x_i^2 + k_7u_i + k_9''v_i z_i$, $Z(x_i, z_i, v_i) = 2k_4x_i(c_0 - z_i)/(c_0 - z_i + c_{\min}) - k_9''v_i z_i - k_{10}z_i$, $U(x_i, y_i, u_i) = 2k_1x_iy_i + k_2y_i + k_3x_i^2 - k_7u_i$, $V(z_i, u_i, v_i) = k_7u_i - k_9''v_i z_i - k_{13}v_i$, where $k_9'' = 20 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ и $k_{13} = 0.004 \text{ c}^{-1}$. Все остальные константы такие же, как в модели (17)-(20), кроме $c_{\min} = (3k_f k_{10} c_0)^{1/2}/k_{\text{red}}$. Модель (21)-(25) более “эластична” чем модель (17)-(20). Например, особенность эластичности проявляется в том, что ингибирующий член $g(c_0 - z_i)z_{av}$ в ур. (26) должен быть значительно больше, чем в ур. (22), для подавления колебаний.

В наших симуляциях мы используем программный пакет FlexPDE [21] с ошибкой счета (ERRLIM) 5.0×10^{-3} для каждой переменной. FlexPDE автоматически применяет модифицированный итерационный процесс Ньютона-Рафсона для решения нелинейных систем. Для расчета наибольшего показателя Ляпунова мы используем программное обеспечение Python, в котором реализован надежный алгоритм, разработанный Розенштейном, Коллинзом и Лукой [153].

Для сравнения экспериментального коэффициента g_e в ур. (16) с теоретическим коэффициентом g используемым в ур. (22), интенсивность света $I_R(\text{W/m}^2)$ должна быть, во-первых, переведена в единицы моль/(Л×с), где моль/Л $\equiv$ М (мы применим последнюю величину как C_1) и, во-вторых, следует принимать во внимание только ту часть падающего света, которая поглощается БЖ каплей и участвует в производстве ионов бромида. Поглощенная часть C_1 равна $C_1 (1 - 10^{-Abs})$, where $Abs = \varepsilon_{450} \times 2R_d \times c_0$, $\varepsilon_{450} \cong 11000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [ε_{450} это коэффициент экстинкции $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ at $\lambda = 450 \text{ nm}$], $R_d = 125 \text{ мкм}$ (радиус водных МК), c_0 концентрация $\text{Ru}(\text{bpy})_3$. Часть поглощенного света, которая производит ионы Br^- равна $C_1 (1 - 10^{-Abs})\phi$, где ϕ квантовый выход фотохимической реакции возбужденного состояния иона рутения с BrMA ; $\phi = 0.5$. Таким образом, может быть установлено следующее соотношение между I_R и C_1 :

$$C_1(1 - 10^{-Abs})\phi = I_R/(E_{hv}N_A) \times S_d/V_d, \quad (26)$$

где $E_{hv} = hc/\lambda$, c скорость света, h постоянная Планка, N_A число Авогадро, S_d и V_d площадь среза ($=\pi R_d^2$) объем МК ($4\pi R_d^3/3$), соответственно. Отметим, что площадь S_d и соответствующий оптический путь $2R_d$ определяются не точно из-за сферической формы капли и отражения света на изогнутых поверхностях МК.

Зная C_1 , мы можем найти соотношение между g_e и g . Для начала, ур. (16) должно быть записано в следующей форме: $C_1 = g_e k_m N_{ex}/N$, где новый коэффициент k_m имеет размерность М/с выражается как

$$k_m = (T_R^{-1}/V(\lambda_{450}))(S_d/V_d)/((E_{hv}N_A)(1 - 10^{-Abs})\phi). \quad (27)$$

Теперь мы можем сравнить $g_e k_m N_{ex}/N$ и $g(c_0 - z_i)z_{av}$ в ур. (22). если $N_{ex}/N \cong z_{av}/c_0$ и $c_0 \gg z_i$, тогда

$$g_e \cong g c_0^2 / k_m. \quad (28)$$

Оказывается, что значение c_0^2/k_m лежит в диапазоне между 0.1 и 0.4 (в единицах М × с) для наших параметров модели.

4.4 Экспериментальные результаты

При нулевых и малых коэффициентах ГООС g_e пространственно-временной график выглядит лестница с некоторым наклоном, измеряемым в единицах мкм/с (см. Рис. 23). Никаких кластеров, то есть групп синфазных осцилляторов, не наблюдается. Такое поведение наблюдается до $g_e < 0.29$. Следует отметить, что все БЖ капли находятся в колебательном состоянии.

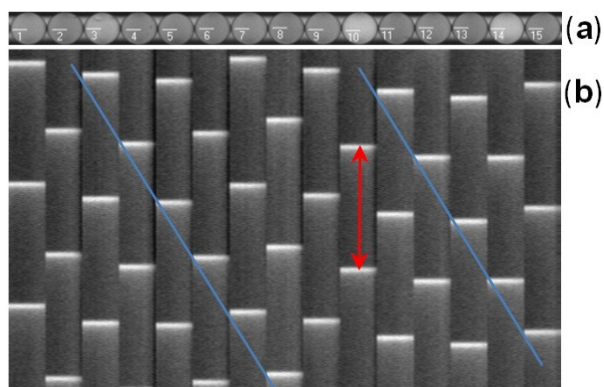


Рис. 23 – (а) Массив БЖ микрокапель в 1D капилляре. (б) Пространственно-временной график динамики БЖ МК при ГООС с коэффициентом $g_e = 0.11$. Общий размер пространственно-временного графика равен $1875 \text{ мкм} \times 424 \text{ с}$. Короткие горизонтальные линии обозначают спайки для каждого из 15 МК. Средний диаметр d капель составляет 125 мкм. Красной стрелкой обозначен средний период колебаний, $T_0 = 159 \text{ с}$. Наклон синей линии характеризует «скорости» распространения спайка, 1.68 мкм/с . Некоторые капли на снимке (а) выглядят светлее, поскольку они находятся в окисленном состоянии катализатора, другие выглядят темнее, поскольку они соответствуют восстановленному состоянию катализатора. Белые штрихи в каплях с порядковыми номерами (от 1 до 15) отображают область считывания изображения, чтобы записывать состояние капель

При большем, но все еще относительно небольшом g_e ($0.3 < g_e < 0.6$) возникают кластеры. На Рис. 24 видно шесть кластеров, отмеченных горизонтальными пунктирными линиями разного цвета. Со временем, когда концентрации БЖ реагентов и периоды колебаний незначительно меняются, некоторые кластеры могут стать нестабильными. На Рис. 24 оранжевый кластер (с каплями #5 и 14) разбит, а его капля #5 переходит к синему кластеру, а капля #14 - к желтому кластеру. Наконец, 6-кластерный режим преобразуется в 5-кластерный режим.

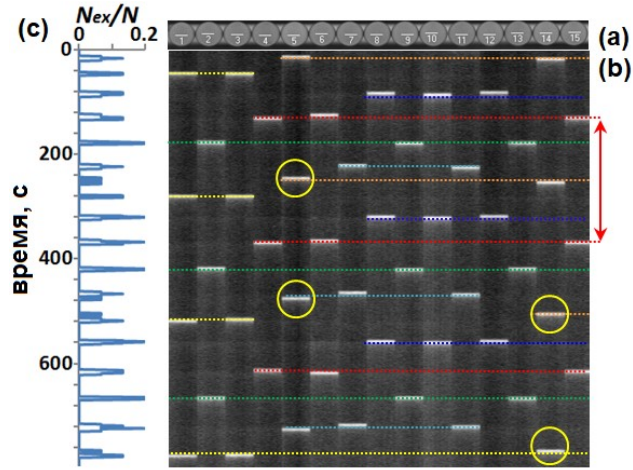


Рис. 24 – (а) Массив БЖ микрокапель в 1D капилляре. (б) Пространственно-временной график динамики БЖ МК при ГООС с коэффициентом $g_e = 0.57$. (с) Соответствующая зависимость числа возбужденных капель (измеряется как N_{ex}/N , где $N = 15$) от времени. Общий размер пространственно-временного графика равен $1875 \text{ мкм} \times 796 \text{ с}$. Красной вертикальной стрелкой отмечен средний период T всех шести кластеров, $T = 237 \text{ с}$. Каждый кластер отмечен пунктирными линиями разного цвета: оранжевый кластер состоит из капель #5 и 14; желтый, 1 и 3; темно-синий, 8, 10 и 12; красный, 4, 6 и 15; зеленый, 2, 9 и 13; синие, 7 и 11. Желтые кружки отмечают капли, которые переходят из одного кластера в другой (см. текст). Средний период T получившихся 5 кластеров, $T = 257 \text{ с}$

При g_e ($0.6 \leq g_e \leq 1.1$) наблюдается хаотическое поведение. Типичный пример такого хаотического поведения показан на Рис. 25 для $g_e = 0.65$. На Рис. 25(б) видно, что кластеры возникают в разных пространственных областях. Эти кластеры не являются стабильными и не имеют воспроизводимого периода. Соответствующая зависимость N_{ex}/N , показанная на Рис. 25(с), является аperiodической.

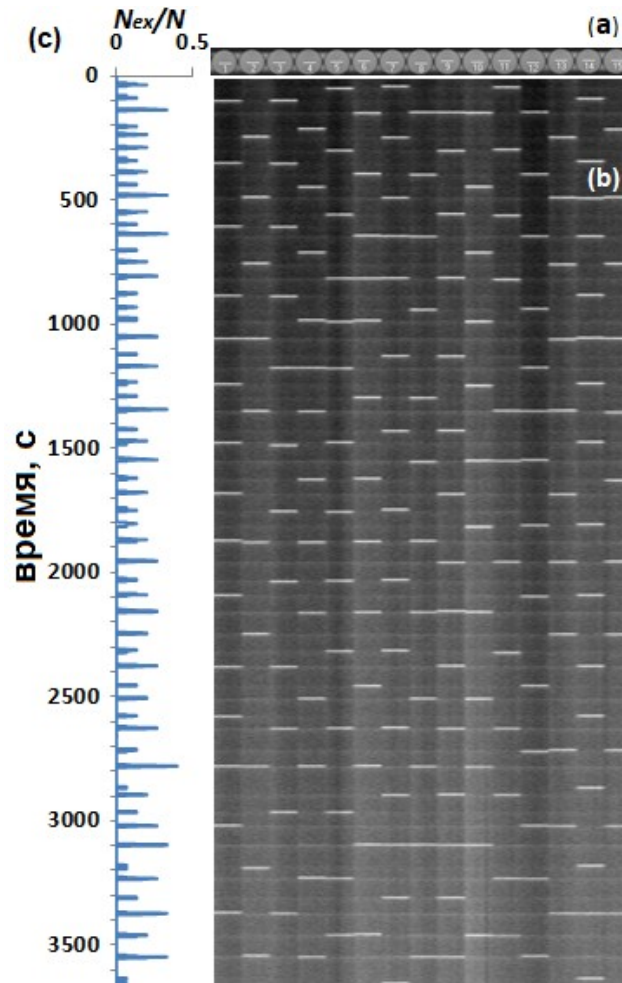


Рис. 25 – Пространственно-временной график (b) динамики массива БЖ МК в 1D капилляре (a) и соответствующая зависимость числа возбужденных капель (измеряется как N_{ex}/N , где $N = 15$) от времени (c) при ГООС с коэффициентом $g_e = 0.65$. Общий размер пространственно-временного графика (b) равен $1875 \text{ мкм} \times 3662 \text{ с}$

Динамика отдельных осцилляторов также является апериодической. Чтобы продемонстрировать это, мы представляем на Рис. 26 зависимости следующего межспайкового интервала T_{n+1} от предыдущего T_n для двух произвольных БЖ капель, кинетика которых представлена на Рис. 25(b). Такие зависимости с облачной формой и довольно большой дисперсией характерны для хаотической динамики.

При еще большем g_e ($1.2 < g_e$) динамика резко меняется. На Рис. 27 показаны два графика пространства-времени для четырех кластеров с похожей динамикой. Кластеры на Рис. 27 выглядят очень постоянными. Временные интервалы между спайками в зависимости N_{ex}/N от времени [Рис. 27(c)] почти одинаковы. Отдельные капли могут переходить в другие кластеры, но общая динамика кластеров остается неизменной. Кластеры на Рис. 24 не столь регулярны: временные интервалы между последовательными спайками в зависимости N_{ex}/N от

времени [Рис. 24(с)] разные. Кроме того, синфазная синхронизация капель в кластерах на Рис. 24(с) не так хороша, как синхронизация капель в кластерах при больших значениях g_c (Рис. 27).

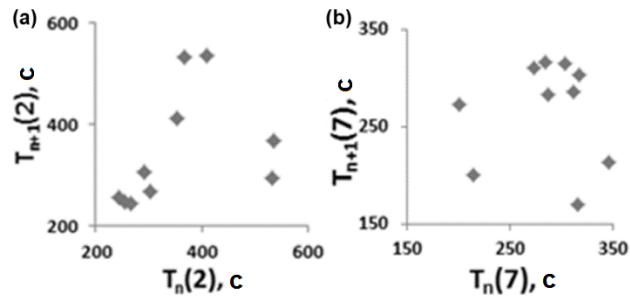


Рис. 26 – Зависимости следующего интервала между спайками $T_{n+1}(k)$ от предыдущего $T_n(k)$, где $T_n(k)$ – временной интервал между двумя последовательными спайками $n + 1$ и n для k -го БЖ осциллятора (из данные Рис. 25)

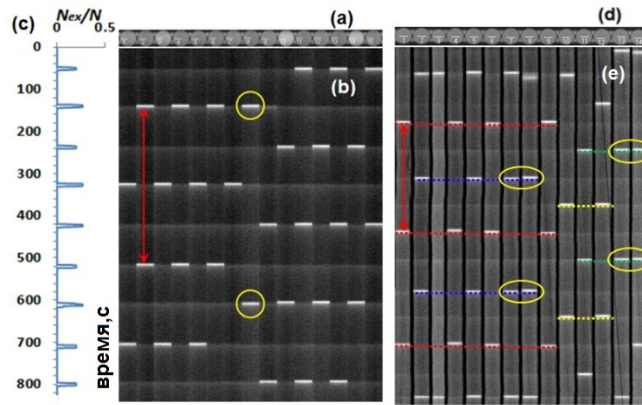


Рис. 27 – Пространственно-временные графики для одномерных массивов БЖ МК с коэффициентом ГООС $g_c =$ (а-с) 1.25, (d), (е) 1.6. Общий размер пространственно-временного графика равен (b) 125×15 мкм $\times$ 846 с, (е) 125×14 мкм $\times$ 1088 с. Красные вертикальные стрелки отмечают средний период T кластеров; $T =$ (а-с) 374 с, (d), (е) 350 с. Разноцветные пунктирные линии в (е) обозначают разные кластеры. Красный кластер состоит из капель #1,4,6,9; зеленый, #11,13,14; темно-синий, #2,5,7,8; желтый, #10,12. Соседние капли состоящие в одном кластере отмечены желтыми овалами

Кластеры на Рис. 27(b) состоят из капель с четными или нечетными номерами индексов. Например, первый кластер состоит из капель #11, 13 и 15; второй кластер, капли #2, 4, 6 и 8; третий кластер, капли #10, 12 и 14, которые примыкают к каплям первого кластера, четвертый кластер, капли #1, 3, 5 и 7, которые примыкают к каплям второго кластера. Можно сказать, что кластеры 2 и 4 образуют первую группу противофазных кластеров, а кластеры 1 и 3 образуют вторую группу противофазных кластеров. Есть капли на границе между этими двумя группами кластеров, которые перемещаются из одного кластера в другой. Например, капля #8 в Рис. 27(b) переходит из второго кластера в третий (отмечен желтым кружком). Период таких пограничных капель больше, чем период T кластеров.

Пространственно-временной график на Рис. 27(е) демонстрирует, что некоторые соседние капли дают одновременные (= синфазные) спайки (отмеченные желтыми овалами), несмотря на ингибирующую локальную связь. Следует отметить, что при $g_e > 1.8$ возникают кластеры, которые состоят из двух (или даже более) соседних капель. Аналогичное поведение наблюдалось в других работах [145]. В целом динамику кластеров на Рис. 27 можно назвать обычной 4-кластерной модой, когда все (или почти все) капли колеблются, и когда каждый кластер колеблется только один раз за глобальный период T .

На Рис. 28 представлен другой интересный регулярный режим с тремя кластерами, когда все капли колеблются и когда каждый кластер колеблется один раз за глобальный период T . В этом режиме с 3 кластерами все кластеры имеют существенно различное количество капель: красный кластер имеет четыре БЖ капли, зеленый кластер две, а синий кластер семь капель. Самый большой синий кластер появляется после самого маленького зеленого кластера, так как ингибирующий эффект зеленого кластера минимален. Поскольку интенсивность света I , которая подавляет колебания, пропорциональна количеству капель, временной интервал между зелеными и синими кластерами меньше, чем между синими и красными.

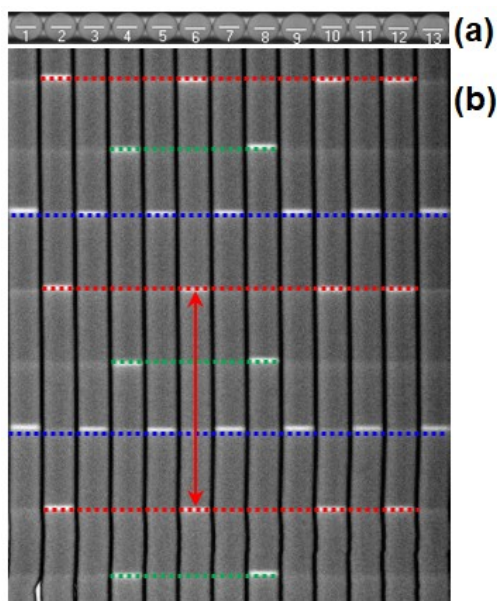


Рис. 28 – Пространственно-временной график (b) БЖ МК в 1D капилляре (a) с коэффициентом ГООС $g_e = 1.35$. Общий размер пространственно-временного графика в (b) равен $1625 \text{ мкм} \times 685 \text{ с}$. Красной вертикальной стрелкой отмечен период кластеров $T = 268 \text{ с}$. Каждый кластер отмечен пунктирной линией разного цвета: красный кластер состоит из капель #2, 6, 10 и 12; зеленый, 4 и 8; темно-синий, 1, 3, 5, 7, 9, 11 и 13

При дальнейшем увеличении g_e (около $g_e = 2$) появляется новый тип кластеров (см. Рис. 29). Их можно охарактеризовать двумя признаками: во-первых, некоторые капли перестают колебаться, а во-вторых, разные кластеры имеют разные (но множественные) периоды.

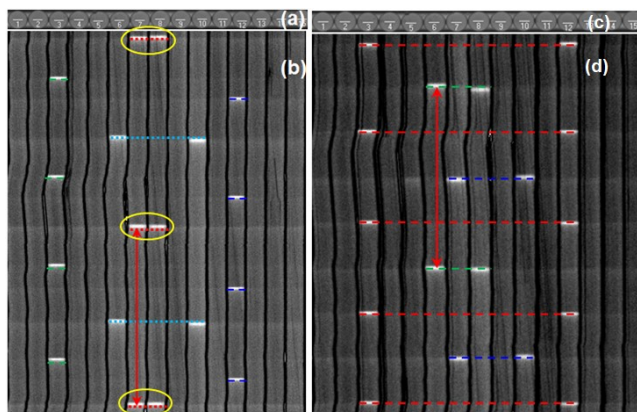


Рис. 29 – Пространственно-временной график (b), (d) БЖ МК в 1D капилляре (a), (c) с коэффициентом ГООС $g_e =$ (b) 1.9, (d) 2.1. Общий размер пространственно-временных графиков равен (b) $1875 \text{ мкм} \times 807 \text{ с}$, (d) $1875 \text{ мкм} \times 674 \text{ с}$. Красные вертикальные стрелки обозначают общий период $T =$ (b) 398 с, (d) 318 с. Период капли #3 в (b), $T_3 = T/2$. Кластеры отмечены горизонтальными пунктирными линиями. На (b) красный кластер (с желтым овалом) состоит из капель #7 и 8; синий кластер, капли #6 и 10; два других кластера являются синглтонами: капелька #3 и капелька #12. Красный кластер в желтом овале состоит из двух соседних капель. На (d) красный кластер состоит из капель #3 и 12; зеленый кластер, капли #6 и 8; синий, 7 и 10

Такие кластеры можно назвать комплексными, аналогичными комплексным модам осцилляторов с импульсной связью [13]. Эти кластеры также относятся к кластерам локализованного типа, поскольку многие капли вообще не дают спайки. На Рис. 29(b) представлены четыре кластера, причем период красного и синего кластеров в два раза больше, чем период одиночных кластеров (капли #3 и 12). На Рис. 29(d) можно заметить три кластера: период зеленого, а также синего кластера в два раза больше, чем период красного кластера.

При еще большем g_e ($= 4.5$) наблюдаются двухфазные локализованные колебательные кластеры, состоящие из небольшого количества (например, трех) капелек с множеством подавленных капель (не показано).

При очень большом $g_e = 15$ интенсивность света достигает своего максимального значения $I_{\max}$, когда только одна капля находится в возбужденном (= окисленном) состоянии. При этом g_e наблюдаются двухфазные кластеры синглета и/или дублета [см. Рис. 30(a), (b)]. Синглет [красный кластер на Рис. 30(b)] состоит из капли #4, а второй кластер (зеленый) состоит из разного количества капель: капля #12, 11, а иногда и 2. Все другие капли подавляются при таком большом g_e . В целом, когда наступает время для спайки, любая капля может “зажечься”, но обычно только одна конкретная капля дает спайк, например, #4 в настоящем примере. Можно предположить, что эта капля имеет естественный период, который меньше периодов других капель, возможно, из-за небольшой разницы в диаметре капли,

которая может влиять на константу диффузии k_f . Но все капли выглядят одинаково через микроскоп.

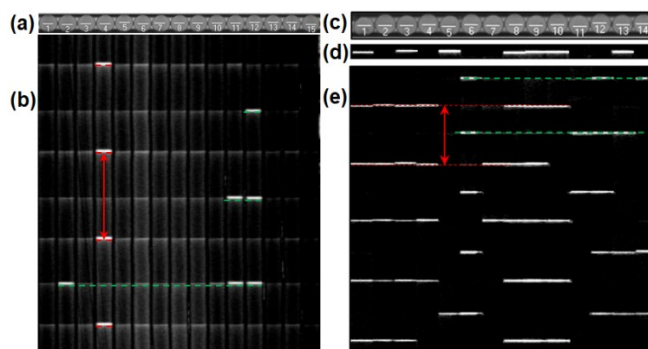


Рис. 30 – Динамика МК БЖ в 1D капилляре при коэффициенте ГООС $g_e = 15$ (a), (b) и 5 (c) - (e). Панели (a) и (c) представляют МК БЖ в виде 1D капилляра, панель (d) - это начальные условия при $g_e = 2$ для кластеров, наблюдаемых при $g_e = 5$ [панель (e)]. Панели (b) и (e) представляют собой пространственно-временной график при $g_e = 15$ (b) и 5 (e). Общий размер пространственно-временных графиков в (b) и (e) равен $1875 \text{ мкм} \times 810 \text{ с}$ и $1750 \text{ мкм} \times 1021 \text{ с}$ соответственно. Красные вертикальные стрелки отмечают период $T = 223 \text{ с}$ (b) и 212 с (e). Кластеры отмечены горизонтальными пунктирными линиями разных цветов. «Красные» и «зеленые» кластеры чередуются

Также были проведены эксперименты, чтобы проверить, могут ли кластеры запоминать начальные условия при достаточно большом g_e . Для этого мы подготовили специальные начальные условия в виде двухфазных кластеров. Это можно осуществить путем освещения капель через пространственную маску, но мы подготовили начальные условия при малых значениях g_e (в идеале при $g_e = 0$), чтобы исключить влияние ГООС на начальные условия. Когда появились двухфазные кластеры, мы переключили коэффициент g_e на большие значения. Пример таких экспериментов показан на Рис. 30. На Рис. 30(d) показано начальное условие в виде одного кластера (до переключения g_e с 2 на 5). На Рис. 30(e) показана пространственно-временная зависимость при $g_e = 5$. Видно, что «красный» кластер напоминает исходное состояние, хотя и не полностью совпадает. Например, капли #2 и 4 не присутствуют в исходном кластере на Рис. 30(d), но присутствуют в «красном» кластере. Также видно, что «красный» и «зеленый» кластеры не являются полностью стабильными: некоторые капли постоянно уходят и присоединяются к ним. Таким образом, эти кластеры колеблются вокруг некоторых пространственных местоположений, которые определяются начальными условиями. В некотором смысле, приближительная, не идеальная память может быть создана ГООС при достаточно большом коэффициенте g_e .

Можно вкратце подвести итоги эксперимента. При малых значениях $g_e < 0.29$ доминирует локальная ингибирующая связь, что приводит к лестничным паттернам. При $0.3 < g_e < 0.6$

появляются многофазные кластеры, такие как 5-6 кластеров с удаленными МК БЖ, которые не могут связываться локально. При $0.6 \leq g_e \leq 1.1$ наблюдаются хаотические кластеры. При $1.2 < g_e < 1.8$ снова появляются регулярные, в основном 4-фазные кластеры; также наблюдаются трехфазные кластеры. При $1.8 < g_e$ часто наблюдаются сложные кластеры с разными, но множественными периодами колебаний. В этих кластерах есть множество полностью подавленных капель. При достаточно большом g_e (например, $g_e = 5$) кластеры могут запомнить начальные двухфазные условия. При очень большом g_e ($= 15$) обнаруживаются двухфазные небольшие кластеры, например, синглеты.

4.5 Теоретические результаты

Пытаясь объяснить экспериментальную зависимость динамики одномерного массива с локально (и ингибиторно) связанными МК БЖ от коэффициента ГООС, было проведено интенсивное моделирование с 15-ю БЖ осцилляторами (как в эксперименте) с использованием двух аналогичных моделей (17)-(20) и (21)-(25) с малой частотной дисперсией БЖ осцилляторов и без нее. Поскольку результаты, полученные с помощью модели (21)-(25), аналогичны результатам для модели (17)-(20) [за исключением того, что аналогичные паттерны наблюдаются при больших значениях коэффициента g для модели (21)-(25)], мы в основном представляем паттерны, найденные для модели (17)-(20). Во всех симуляциях $k_f = 0.1 \text{ с}^{-1}$.

При $g = 0$ (или $g < 0.2 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$) лестничные паттерны (см. Рис. 31) наблюдаются при различных начальных условиях и с различными частотными дисперсиями (включая нулевую дисперсию, то есть идентичные осцилляторы). Пространственно-временной график на Рис. 31(с) аналогичен экспериментальному на Рис. 23: кластеры не наблюдаются. Лестничные структуры показывают, что доминирует локальная диффузионная связь, поскольку корреляция между соседними осцилляторами очевидна и синфазная синхронизация между удаленными осцилляторами отсутствует.

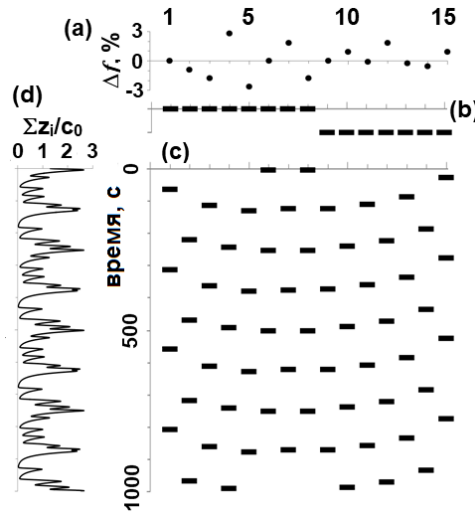


Рис. 31– Паттерны 15 связанных БЖ осцилляторов, описанных уравнениями (17)-(20) при $g = 0$; $k_f = 0.1 \text{ с}^{-1}$. (a) Дисперсия частоты (называемая “ $\Delta f, \%$ ”) показана как зависимость $100(f_i - f_0)/f_0$ от индекса i (от 1 до 15). (b) Начальные условия. (c) Пространственно-временной график для 15 БЖ осцилляторов; короткие горизонтальные черные полосы изображают спайки осцилляторов. (d) Зависимость $\sum z_i/c_0$ от времени. Глобальный период паттернов $T = 248 \text{ с}$. Собственный период одиночного изолированного БЖ осциллятора $T_0 = 210.4 \text{ с}$

При $g = 0.2 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ первые кластеры с синфазной синхронизацией удаленных осцилляторов начинают появляться из лестничных паттернов. При $g = 0.3\text{-}0.5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ кластеры более выражены. На Рис. 32 показана типичная кластерная динамика для БЖ осцилляторов без (a) - (c) и с (d) - (f) частотной дисперсией для однородных начальных условий. Как видно, для одинаковых осцилляторов [Рис. 32(a) - (c)], кластеры выглядят более регулярными с большим числом (5 или 6) осцилляторов в кластере. На самом деле, если исключить граничные осцилляторы #1 и 15, которые имеют несколько разные условия связи (также, как и осцилляторы #2 и 14), то наблюдаются только два противофазных кластера с четными и нечетными осцилляторами.

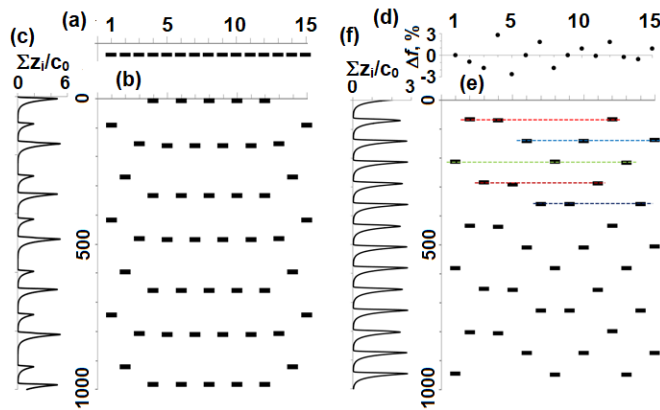


Рис. 32 – Паттерны 15 связанных БЖ осцилляторов, описанных уравнениями (17)-(20) при $g = 0.4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; (a) - (c), левая часть, идентичные осцилляторы; (d) - (f), правая часть,

осцилляторы с частотным разбросом, показанным на (d). Однородные начальные условия, представленные в (a), одинаковы для одинаковых и неодинаковых осцилляторов. В (b) режиме четырехфазного кластера (2, 6, 2, 5), $T = 326$ с (числа в скобках означают количество капель в последовательных кластерах). В (e) режиме пятифазного кластера (3, 3, 3, 3, 3), $T = 366$ с. Горизонтальные цветные пунктирные линии в (e) выделяют пять кластеров. Локальные максимумы $\sum z_i/c_0$ примерно равны числу осцилляторов в кластерах

С другой стороны, если начальным условием является случайное распределение фаз, то кластеры с одинаковыми осцилляторами очень похожи на кластеры с частотной дисперсией [Рис. 32(d) - (f)]. Последние похожи на экспериментально найденные кластеры, показанные на Рис. 24.

В диапазоне g от 0.5 до $0.9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ общий период T колебательных кластеров начинает экспоненциально увеличиваться, как показано на Рис. 33(a). В этом диапазоне g появляется ряд различных и сложных кластеров, которые похожи на кластеры, показанные на Рис. 34, за исключением того, что они являются периодическими. Сравнивая паттерны для идентичных и почти идентичных осцилляторов, мы можем сделать вывод, что идентичные осцилляторы создают довольно регулярные кластеры, подобные тем, которые показаны на Рис. 32 (b), в то время как частотная дисперсия способствует появлению более сложных моделей при одном и том же g (например, $g = 0.5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$) и одинаковых начальных условий.

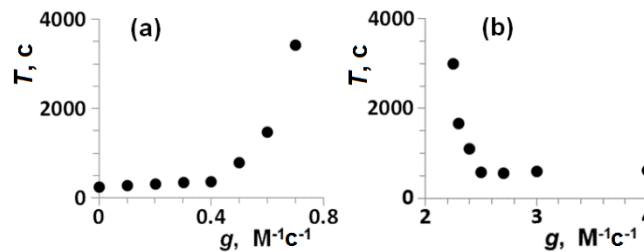


Рис. 33 – Зависимости суммарного периода T колебательных кластеров от g для 15 почти идентичных связанных БЖ осцилляторов [описывается уравнениями. (17)-(20)] до (a) и после (b) области хаоса. Дисперсия частоты такая же, как на Рис. 31(a)

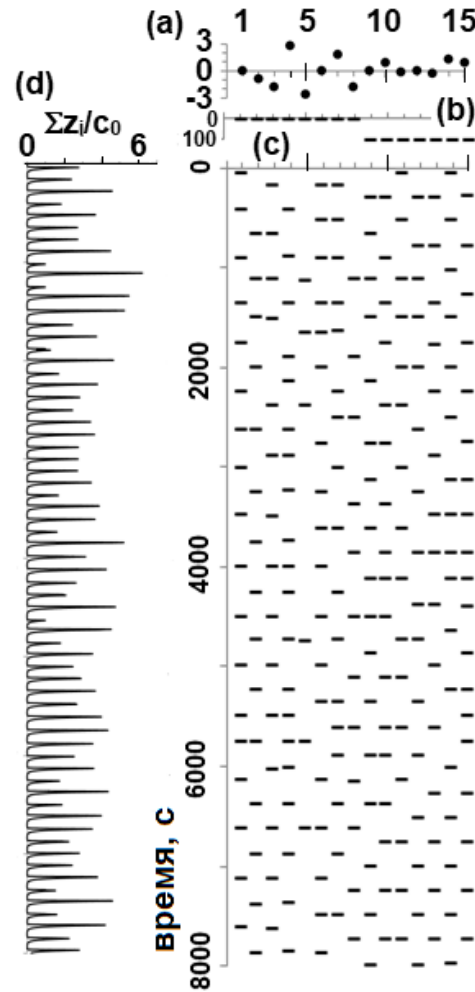


Рис. 34 – Хаотические паттерны 15 связанных БЖ осцилляторов, описанные ур. (17)-(20) при $g = 2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$; (а) частотная дисперсия в виде зависимости $100(f_i - f_0)/f_0$ от индекса i . (б) начальное распределение фаз осцилляторов (= начальные условия) в виде двух противофазных кластеров. (с) пространственно-временной график; (д) Зависимость $\Sigma z_i/c_0$ от времени

В диапазоне g от 1 до $2.2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ возникают хаотические кластеры. Пример такого хаотического поведения показан на Рис. 34. Как видно, зависимость $\Sigma z_i/c_0$ от времени на Рис. 34(d) является непериодической. Чтобы подтвердить хаотичность динамики, на Рис. 35 представлены три зависимости следующих межспайковых интервалов $T_{n+1}(i)$ от предыдущих $T_n(i)$ для трех осцилляторов с индексами $i = 3, 4$ и 6 . Сравнивая Рис. 35 с Рис. 26, мы видим аналогичные облачные зависимости. Наибольший показатель Ляпунова λ_1 , полученный из зависимостей $\Sigma z_i/c_0$ от времени для хаотических кластеров, найденных при разных g , положителен. Например, $\lambda_1 = 0.0519, 0.0663$ и 0.067 при $g = 2.0, 1.9$ и 1.8 соответственно. Обратите внимание, что $\lambda_1 = 0.0216$ для экспериментально найденных хаотических кластеров, показанных на Рис. 25. Анализ пространственно-временного графика на Рис. 34 (с) показывает,

что чем больше частота БЖ осциллятора, тем больше число спайков за длительный период времени.

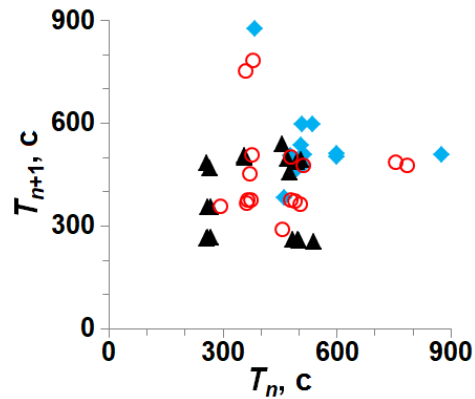


Рис. 35 – Зависимости следующего межспайкового интервала T_{n+1} от предыдущего T_n для трех осцилляторов с индексами $i = 3$ (синие ромбы), 4 (черные треугольники) и 6 (красные круги) по данным Рис. 34.

При дальнейшем увеличении g , когда $g > 2.2 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, хаотическая динамика преобразуется в периодическую кластерную динамику, аналогичную той, которая наблюдалась до «хаотического диапазона». На Рис. 33(b) мы показываем, что общий период T уменьшается с ростом g и достигает минимума при $g \cong 2.5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. При $g > 2 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ разница между разными моделями становится более выраженной. На экспериментальном Рис. 27(b) продемонстрирован довольно чёткий 4-кластерный паттерн, кластеры которого состоят из чётных и нечётных капель. Эта закономерность проявляется в эксперименте при $g_e (= 1.25)$ сразу после хаотической области ($0.6 \leq g_e \leq 1.1$). Модель (21) - (24) не дает такого типа паттернов (хотя наблюдаются аналогичные паттерны), но модель (25) - (29) дает. На Рис. 36(a), (b) представлены паттерны, соответствующие экспериментальным на Рис. 27(b). Такие рисунки получаются в диапазоне g от 1 до 4 и при разных начальных условиях. Как и в эксперименте, в диапазоне g сразу после хаотической области все осцилляторы дают спайки и группируются в кластеры с одинаковым периодом T . Мы называем такие кластеры регулярными.

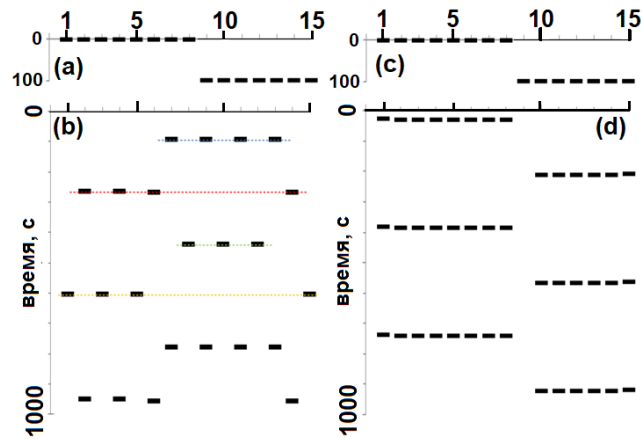


Рис. 36 – Паттерны 15 идентичных, связанных БЖ осцилляторов при $g = 4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; (а), (б) 4-кластерный паттерн (4,4,3,4) получен в модели с 5 переменными (21)-(25), $T = 686 \text{ с}$; (с), (d) 2-кластерный рисунок (8,6) получен в модели (17) - (20), $T = 355 \text{ с}$; (а) и (с) - начальные условия; (б) и (d), пространственно-временные графики

В эксперименте (см. Рис. 29) при дальнейшем увеличении g_e колебания в некоторых БЖ каплях полностью подавляются, в то время как некоторые осциллирующие БЖ капли образуют кластеры с разными периодами, скажем, T_1 и T_2 , так что $T_2/T_1 = 2$ Соотношение $T_2/T_1 = 3$ также возможно. Поэтому мы продолжаем увеличивать g в наших моделях, используя более простую модель (21) - (24). На Рис. 36(с), (d) мы представляем паттерны, найденные при $g = 4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для идентичных осцилляторов. Мы никогда не наблюдали таких регулярных закономерностей в эксперименте (по крайней мере, в этом диапазоне силы ГООС). Поэтому этот результат заставляет нас вводить малую частотную дисперсию во все дальнейшие расчеты с моделью (17)-(20). Но результат, показанный на Рис. 36(с), (d), демонстрирует замечательное и решающее изменение в соотношении между локальной отталкивающей и глобальной обратной связью. В диапазоне g ниже хаотической области ($g < 0.8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$) соседние БЖ капли (осцилляторы) никогда не дают синфазных спайков из-за доминирования локального ингибирующего взаимодействия. В диапазоне g выше хаотической области ($g > 2-3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$) соседние БЖ осцилляторы дают очень выраженные синфазные спайки из-за доминирования ГООС, как на Рис. 36(d). Таким образом, локальная ингибирующая связь преодолевается ГООС.

Рис. 37 демонстрирует, что различные пространственные распределения частот сильно влияют на картины кластеров даже при тех же начальных условиях, что и на Рис. 36(с). Мы наблюдаем аналогичный эффект частотных распределений для различных g и начальных условий, например, однородных. Обратите внимание, что кластеры формируются осцилляторами, которые имеют довольно близкие собственные частоты. Например, на Рис. 37(b) капли #3 и 6 (3-й кластер) имеют близкие естественные периоды $T_{03} = 203 \text{ с}$ и $T_{06} = 199 \text{ с}$. Капли с небольшими частотами подавляются (#2, 5, 8, 9, 10 и 15). Кластеры на Рис. 37

имеющие разные периоды (как в эксперименте, показанном на Рис. 29), отмечены вертикальными двухконечными стрелками. На Рис. 37(b) глобальный период T (красная стрелка) в три раза больше интервала между спайками для 3-го кластера (синяя стрелка) и в 1.5 раза больше интервала между спайками для одиночного 2-го кластера (осциллятор #13) (зелёная стрелка). На Рис. 37(d) глобальный период T , который равен периоду 1-го кластера (красная стрелка), в два раза больше, чем период 2-го кластера, состоящего из капель #4 и 7, последние капли имеют самые большие частоты. Небольшая разница в собственных частотах (например, 2-4%) приводит к двукратной или даже трехкратной разнице частот кластеров при ГООС в определенном диапазоне g . Кластерные паттерны с разными частотами мы называем сложными колебательными паттернами.

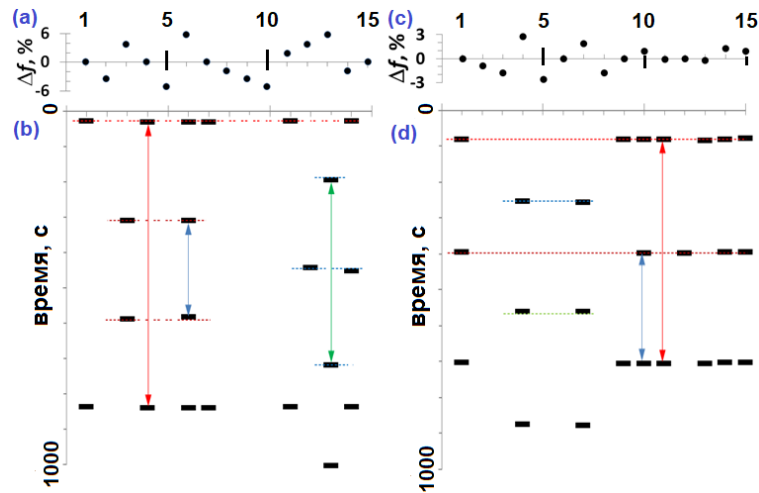


Рис. 37 – Паттерны 15 почти идентичных связанных БЖ осцилляторов, описанных моделью (17) - (20) при $g = 4 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и различных частотных распределениях. Панели (a) и (c) представляют собой «пространственные» распределения частот, панели (b) и (d) представляют собой соответствующие графики пространства-времени. Стандартное отклонение $\sigma_f =$ (a) 3.58, (c) 1.42. Начальные условия, как на Рис. 36(a), (c). Период T , отмеченный красными стрелками, равен (b) 811 с и (d) 622 с. Горизонтальными пунктирными цветными линиями отмечены кластеры. В (b): 6-кластерная структура (6, 1, 2, 2, 2, 1); в (d) 4-кластерная (7, 2, 5, 2)

Наряду с частотным распределением начальные условия также влияют на структуру кластеров. Можно констатировать, что комбинация начальных условий и пространственного распределения частот очень важна для кластерных паттернов при достаточно больших g .

При $g > 9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ паттерны упрощаются, и можно наблюдать в основном двухфазные кластеры с одинаковым периодом T [см. Рис. 38(a), (b)]. При очень большом g ($= 40 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$) даже 1-кластерный паттерн является стабильным (см. Рис. 38(c), (d)). В диапазоне g , где обнаружены двухфазные кластеры, может быть реализована своего рода «двухбитная» память, подобная той, которая была обнаружена в эксперименте [см. Рис. 30(c) - (e)].

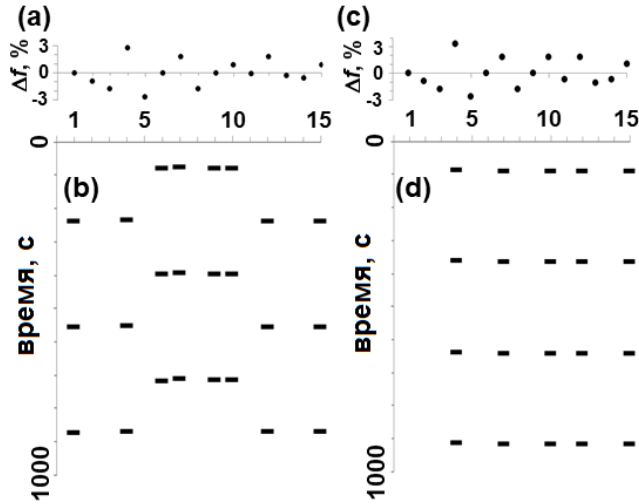


Рис. 38 – Паттерны 15 почти идентичных связанных БЖ осцилляторов, описанных моделью (17)-(20) для однородного начального условия при g ($\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$) = (a), (b) 10 и (c), (d) 40; стандартное отклонение σ_f = (a), (b) 1.47, (c), (d) 1.66; T/c = (b) 318, (d) 276. (b) 2-кластерный паттерн (4, 4), (d) один кластерный паттерн (5). Для обоих прогонов $T_h = 10^{-4} \text{ M}$

Распределения пространственной частоты, $\sigma_f \equiv 100 (f_i - f_0)/f_0$ (%), одинаковы для всех вариантов.

Давайте рассмотрим начальный паттерн (= начальные условия), который состоит из двух противофазных кластеров, показанных на Рис. 39(a): кластер 1 состоит из капель #1 - 4 и 9 - 12, а кластер 2 состоит из капель #5 - 8 и 13 - 15. Нас интересует влияние различных значений стандартного отклонения $\sigma_f = [(\sum_i (100(f_i - f_0)/f_0)^2)/14]^{1/2}$ на конечные паттерны при постоянном коэффициенте g ($= 10 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$) и при том же пространственном распределении частот, показанном на Рис. 39(c), (e) и (g). Для этого «постоянного» распределения частот отношения $(f_i - f_0)/(f_j - f_0)$ не изменяются с σ_f для любой пары индексов i и j . При $\sigma_f = 0$ (идентичные осцилляторы) [см. Рис. 39(b)], окончательный рисунок полностью совпадает с исходным. При $\sigma_f = 0.71$ [Рис. 39(d)], мы можем видеть три «ошибки»: капли #3, 5 и 13 перестают колебаться. При $\sigma_f = 1.47$ [Рис. 39(f)], число ошибок равно 7 (фазы капель #2, 3, 5, 8, 11, 12 и 13 не совпадают с фазами капель в исходной схеме), но в общем, конечный паттерн напоминает исходный. Паттерн на Рис. 39(f) похож на экспериментальный на Рис. 30(c) - (e). При $\sigma_f = 2.69$ [Рис. 39(h)], очень трудно найти какое-либо сходство между конечным и начальным паттернами. Этот компьютерный эксперимент демонстрирует, что «двухбитная» память возможна только в том случае, когда частотная дисперсия составляет менее 2-3% ($\sigma_f < 1.0 - 1.5$). Эта «двухразрядная» память похожа на «положительные» и «отрицательные» колебательные изображения, обнаруженные в пространственно-распределенной колебательной БЖ реакции [64].

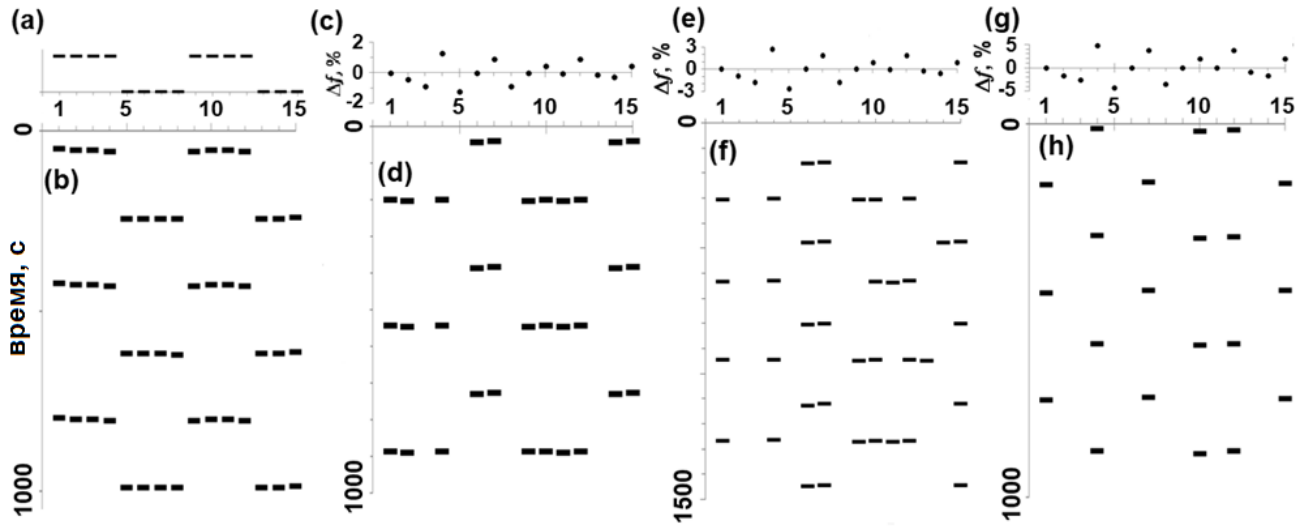


Рис. 39 – Зависимость паттернов кластеров, найденных в ур. (17)-(20) от стандартного отклонения σ_f для одинаковых начальных условий [показано в (a)] при $g = 10 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $T_h = 10^{-4} \text{ М}$, (a) (b) $\sigma_f = 0$ (идентичные осцилляторы), $T = 374 \text{ с}$, 2-Cl (8, 7), (c) (d) $\sigma_f = 0,71$, $T = 342 \text{ с}$, 2-Cl (4,7); (e) (f) $\sigma_f = 1,47$, $T = 1286 \text{ с}$, 8-Cl (3,6,3,6,3,5,4,5); (g) (h) $\sigma_f = 2,69$, $T = 288 \text{ с}$, 2-Cl (3, 3)

В таблице 1 мы суммируем диапазоны g и соответствующие закономерности, найденные в модели (17) - (20).

Таблица 1. Кластеры и другие закономерности, найденные в модели (17) - (20) с $k_f = 0.1 \text{ с}^{-1}$ при различных коэффициентах g глобальной отрицательной обратной связи.

$g, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	Паттерны и их символы	Иллюстрации
0.0 – 0.3	Лестничные паттерны, S*	Рис. 31
0.3 – 0.5	Регулярные 5-6 фазные кластеры, R(5-6)	Рис. 32
0.5 - 0.9	Периодические кластеры с большим периодом T	Рис. 33(a)
1.0 – 2.2	Хаотические кластеры, Ch	Рис. 34
2.2 – 2.5	Периодические кластеры с большим периодом T	Рис. 33(b)
2.5 - 4.0	Регулярные 3-4 фазные кластеры, R(3-4)	Рис. 36
4.0 – 9.0	Сложные кластерные паттерны, C	Рис. 37
9.0 - 30	Малые двухфазные кластеры, Sm2ph	Рис. 38(b)
> 35	Однофазные кластеры, 1ph	Рис. 38(d)

4.6 Выводы

Суммирование экспериментальных и теоретических (расчетных) результатов показано на Рис. 40. Для сравнения эксперимента с расчетами используется нормализованный теоретический коэффициент gc_0^2/k_m , который должен быть достаточно близок к

экспериментальному коэффициенту ГООС g_e . Экспериментальный результат представлен символами, а теоретический - областями, ограниченными вертикальными пунктирными линиями. Как видно, совпадение эксперимента с теорией довольно хорошее. При росте g_e (или gc_0^2/k_m) обнаруживается следующая последовательность паттернов: лестничные (S^*), многофазные регулярные колебательные кластеры [R (5-6)] с пятью или шестью (или даже более) кластерами, затем хаотические колебательные кластеры (Ch), затем регулярные четырех- или трехфазные колебательные кластеры [R (3-4)], затем сложные колебательные кластеры, затем малые двухфазные кластеры (Sm2ph), где «малые» означает, что многие БЖ капли полностью подавляются, и количество оставшихся колебательных БЖ капель мало (по сравнению с общим числом $N = 15$), и, наконец, однофазные колебательные кластеры (1ph), которые обнаруживаются только в моделировании при очень большом коэффициенте g .

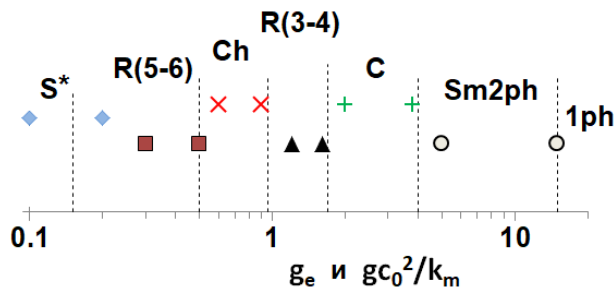


Рис. 40 – Зависимость структуры 1D кластеров от коэффициента ГООС при $k_f = 0.1 \text{ с}^{-1}$. Вертикальные пунктирные линии обозначают границы между различными типами паттернов, найденных в симуляциях: лестничные (S^*); многофазные регулярные кластеры [R (5-6)]; хаотические кластеры (Ch); трех- или четырехфазные регулярные кластеры [R (3-4)]; сложные кластеры (C); малые двухфазные кластеры (Sm2ph) и однофазные малые кластеры (1ph). Символы представляют экспериментальные паттерны: ромбы, лестничные; квадраты, регулярные кластеры R (5-6); кресты, хаотические кластеры; треугольники, трех- или четырехфазные регулярные кластеры R (3-4); плюсы, сложные кластеры; кольца, малые 2-фазные кластеры. Коэффициент c_0^2/k_m выбран равным 0.4

Первый переход от S^* -паттернов к R (5-6) колебательным кластерам указывает на то, что глобальная отрицательная обратная связь создает кластеры. Затем мы видим переход к хаотическим кластерам при большем g_e ($g_e \cong 0.55$) и затем возврат к регулярным колебательным кластерам [R (3-4)] (при $g_e \cong 1$). Появление хаотических кластеров между регулярными кластерами R (5-6) и R (3-4) не совсем ясно. Но можно предположить, что конкуренция между локальной ингибирующей связью и ГООС приводит к этому хаотическому поведению. Левее хаотической области доминирует локальная ингибирующая связь. Над хаотической областью ГООС преодолевает «отталкивающий» эффект локальной связи. Можно предположить, что при большем k_f , что соответствует меньшим БЖ каплям в эксперименте, диапазон хаотической

динамики начинается при большем g_e . Отметим также, что динамика БЖ МК может резко измениться при достаточно большом k_f , например, могут появиться стационарные структуры Тьюринга.

Переход от регулярных кластеров к сложным кластерам (при $g_e \cong 1.8$), когда разные БЖ-капли имеют разные (но множественные) периоды, происходит из-за небольших (2-3%) различий в естественных периодах изолированных осцилляторов. Аналогичный переход от регулярных к сложным колебательным кластерам при увеличении силы связи наблюдается в сети «все со всеми» импульсно связанных БЖ осцилляторов [13, 154].

Довольно сильная ГООС (когда $g_e > 4$) приводит к простым малым двухфазным ($Sm2ph$) и однофазным ($1ph$) колебательным кластерам. В этих кластерах осциллируют только «быстрые» осцилляторы с большими частотами (в пределах 2-3% распределения частот). Все «медленные» осцилляторы подавлены. Точно такой же эффект наблюдается в случае практически всех идентичных осцилляторов с импульсной связью при большой силе связи [154]. В диапазоне g , соответствующем двухфазным кластерам, и при небольшой частотной дисперсии начальные пространственные условия могут быть «заморожены» (или запомнены) в виде паттерна с противофазными кластерами. Можно также полагать, что в области четырехфазных кластеров можно запомнить более сложное четырехфазное начальное условие.

Различные колебательные структуры могут быть реализованы при одном и том же коэффициенте g в зависимости от начальных условий, особенно вблизи границ между различными динамическими паттернами. Этот эффект известен как биритмичность. Хаотическое поведение и регулярные колебательные кластеры также могут сосуществовать. Предположительно, колебательные системы с такой биритмичностью могут демонстрировать динамический режим химеры, когда одна часть осцилляторов является фазово-когерентной, а остальные осцилляторы фазово-некогерентными. Было показано, что даже гетерогенная осцилляторная система способна демонстрировать поведение химеры при достаточно большой силе связи и при большом количестве осцилляторов [155, 156], хотя это состояние химеры может быть длительным переходным состоянием [156]. Возможно, даже нет необходимости в большом количестве БЖ капель, поскольку состояние химеры было обнаружено в небольших сетях фазовых осцилляторов [157].

Поскольку окончательный паттерн (при $g_e > 1$) зависит от комбинации начальных условий и пространственного частотного распределения, число различных паттернов может быть чрезвычайно большим. Также следует отметить, что отсутствие диффузии для крайних МК, фиксированные значения или периодичность в одномерном капилляре, также влияет на окончательный паттерн, если число БЖ капель не очень велико. Например, число капель $N = 15$

недостаточно велико, чтобы быть уверенными в том, что конечные паттерны (или, точнее, границы между различными паттернами кластеров) не зависят от N .

Наконец, стоит сравнить результаты, обнаруженные для дискретной системы, с результатами исследований, полученными для непрерывной системы с возбуждающей локальной связью и ГООС. Для этой системы были обнаружены три основных типа поведения при увеличении коэффициента g ГООС: бегущие волны, колебательные кластеры и объемные колебания малой амплитуды или, другими словами, синфазные однородные колебания [110]. Наши лестничные паттерны при малых или нулевых g подобны бегущим волнам; наклон косых синих линий на Рис. 23 характеризует «скорость» этих волн. Наши 1ph колебательные кластеры при очень больших g соответствуют объемным (но локализованным) колебаниям.

В диапазоне g , соответствующем колебательным кластерам, имеется много бифуркаций типа кластер-кластер, которые отличаются от бифуркации, обнаруженной при локальной возбуждающей связи. Для локальной возбуждающей связи при растущем g был обнаружен следующий каскад бифуркаций: стоячие двухфазные кластеры, трехфазные кластеры, нерегулярные кластеры, локализованные нерегулярные кластеры, локализованные кластеры. В нашем случае локального ингибирующего взаимодействия существует другой сценарий: $R(5-6)$ кластеры $\rightarrow$ хаотические (= нерегулярные) кластеры $\rightarrow R(3-4) \rightarrow$ сложные кластеры $\rightarrow$ двухфазные кластеры, которые можно назвать локализованными кластерами, так как многие капли подавляются. В целом можно сказать, что число фаз в кластерах увеличивается при возбуждающей связи и уменьшается при ингибирующей локальной связи.

Глава 5. Построение и тестирование нейроморфного устройства с адаптивным поведением

5.1 Введение

Идея создания сети химических осцилляторов или реакционно-диффузионной системы, которая работает как мягкий химический компьютер возникла достаточно давно. Так называемые «реакционно-диффузионные компьютеры», «Emergent Computing» или «вычисления на основе столкновений» [125, 158, 159] являются примерами параллельного химического компьютера, выполняющего логические операции, такие как «И», «ИЛИ» и т. д. [160], а также на основе столкновения химических волн. Параллельные вычисления - это тип вычислений, при котором многие вычисления выполняются одновременно [161]. Пространственно распределенная реакционная среда, в которой разные химические реакции происходят одновременно в разных пространственных точках, является естественной платформой для параллельных вычислений.

Однако потенциально высокая скорость параллельного компьютера не является основным стимулом для создания интеллектуальной химической сети. Предполагается, что основные функции мозга могут быть воспроизведены химически, используя колебательные или возбудимые химические реакции, такие как реакция Белоусова-Жаботинского (БЖ) [9, 10]. Обычная машина фон Неймана на электронике и химическое «вычисление на основе столкновений» используют классические логические операции (которые реализуют булевы функции) для своих вычислений [162]. Но нейросеть мозга, вероятно, использует что-то похожее на аттракторы в нелинейных системах [163, 164]. Аттракторы могут выглядеть как фиксированные точки, предельные циклы или хаотические траектории в фазовом пространстве. Аттракторы имеют свои бассейны, то есть некоторую область в фазовом пространстве, в которой каждая орбита (= траектория), которая возникает в этой области, сходится к соответствующим аттракторам. Аттракторы позволяют динамической системе исправлять «ошибки» и служить ассоциативной памятью. Одним из важных свойств динамических систем является наличие нескольких аттракторов, что называется мультистабильностью [165]. Мультистабильность позволяет динамической системе работать в качестве динамической памяти при условии, что переходы между различными аттракторами могут быть инициированы внешними событиями. При изучении сети связанных БЖ осцилляторов были получены диаграммы динамических режимов, включающие зоны мультистабильности [13]. К тому же БЖ реакция демонстрирует динамику, аналогичную динамике нейрона [11]. Данные факты

позволяют рассматривать возможность использования сети БЖ осцилляторов в построении интеллектуальной химической сети.

Следуя Мински [166], мы можем сказать, что хотим объяснить и экспериментально продемонстрировать то, как свойство, которое мы называем интеллектом, может быть продуктом взаимодействия неинтеллектуальных частей.

Для построения нейроморфного устройства, работающего на сети химических осцилляторов, нами выбрана БЖ реакция, поскольку она может работать при широком спектре условий в течение длительного времени, генерируя сотни спайков с периодом около одной минуты. Она может находиться в колебательном состоянии, генерируя резкие спайки, или находиться в возбужденном устойчивом состоянии и генерировать одиночный спайк в ответ на соответствующее импульсное возмущение. В качестве катализаторов БЖ реакции мы выбрали светочувствительный бипиридилный комплекс рутения $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ и ферроин $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. Комбинация этих двух катализаторов позволяет освещать систему на одной длине волны (при 450 нм) и контролировать динамику всех МР на другой длине волны (при 510 нм). Освещение системы при 450 нм приводит к образованию бромид-ионов [167], ингибитора автокатализа, смещая таким образом фазу колебаний или даже полностью подавляя их (в зависимости от интенсивности света и продолжительности освещения).

Блок-схема нашего нейроморфного устройства (НУ) представлена на Рис. 41 [168]. НУ - это сеть химических осцилляторов с импульсной связью и возбуждаемых клеток, каждый из которых связан либо ингибирующими, либо возбуждающими импульсами с временными задержками. Такая связь похожа на связь в мозге, если принять во внимание только синапсы, а не щелевые контакты. Химические осцилляторы и возбудимые ячейки НУ сгруппированы в пять единиц: ЦГР (центральный генератор ритмов), Р (ридер для ЦГР), А (антенна), P_A (ридер для А-блока) и ПР (блок переключения ритмов).

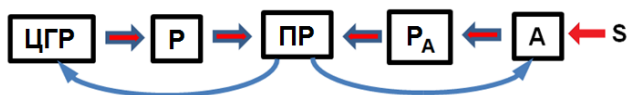


Рис. 41 – Блок-схема химического нейроморфного устройства, проявляющего адаптивное поведение. ЦГР, центральный генератор паттернов; Р, ридер; ПР, блок переключения ритмов; P_A , ридер для антенного блока; А, антенна; S, внешние сигналы. Стрелками отмечены направления передачи информации

Чтобы реагировать на внешние сигналы S, НУ должно иметь приемный блок, который мы называем антенной. Идентичные ячейки этого устройства находятся в возбужденном устойчивом состоянии. В целом, эти ячейки могут находиться в колебательном состоянии, но

возбудимое состояние лучше для экономии энергии. А-блок имеет несколько аттракторов (= стабильные динамические моды), которые возникают в ответ на внешние сигналы S . Независимо от ритмов, появляющихся в А-блоке, НУ имеет свои собственные динамические ритмы, которые генерируются блоком ЦГР. Любой динамический режим имеет смысл в мозге только в том случае, если какая-то другая «читающая» система может распознавать и «понимать» этот режим [169]. Поэтому мы вводим считывающие устройства (P и P_A) для распознавания режимов ЦГР и А-блока соответственно.

Роль блока ПР состоит в том, чтобы сравнивать текущие ритмы блоков ЦГР и А и, если они различаются, переключать текущий ритм ЦГР в ритм, аналогичный ритму блока А. Импульсы переключения от блока ПР к ЦГР представлены на Рис. 41 синей стрелкой. Другая синяя стрелка от ПР к А-модулю отмечает импульсы, которые возвращают А-модуль из колебательного ритма в его исходное устойчивое состояние. Поскольку ритм А-блока вызывается внешними сигналами, процесс переключения ритмов ЦГР фактически является адаптацией НУ к внешним условиям. Поэтому наше НУ - это сеть с адаптивным поведением.

При создании схемы НУ мы опирались на все наши сделанные в предыдущие годы работы по исследованию малых сетей импульсно связанных химических осцилляторов. Динамические режимы ЦГР с ингибиторной импульсной связью между отдельными БЖ осцилляторами были изучены теоретически [13] и экспериментально [170]. Переходы между основными модами блока ЦГР с использованием внешних импульсов были протестированы экспериментально [171]. Также был реализован блок ЦГР, состоящий из микроосцилляторов [172]. Работа ридера P , который должен дифференцировать и определять различные ритмы ЦГР, была исследована численно [173] и экспериментально с использованием электронного P -блока, созданного с помощью программного обеспечения LabVIEW [172].

В данной главе все блоки НУ объединены, и экспериментально продемонстрировано, что НУ действительно работает в соответствии с теоретическими ожиданиями [174].

5.2 Экспериментальные методы

Экспериментальная установка представлена на Рис. 42. Она аналогична похожим установкам, разработанным нами ранее [172] или другими группами [175–177]. Камера, подключенная к компьютеру, измеряет интенсивность L_k проходящего света в небольшой области внутри k -го МР (микрореактора) при $\lambda = 510$ нм, где ферроин имеет наибольшее поглощение. Проектор P , который является пространственным модулятором света (SLM), создает, во-первых, динамическую маску для установления импульсной связи между

светочувствительными МР с помощью коротких световых импульсов (или темных для «инверсных» импульсов) с определенными временными задержками, а, во-вторых, постоянное освещение всех А-ячеек, всех ПР-ячеек и всех ячеек обоих ридеров, Р и Р_А. Для наших экспериментов мы готовим МР из эластичной трубки из ПВХ (Gilson) с внутренним диаметром $d_{in} = 0.25$ мм, которую нарезаем на одинаковые ломтики высотой 0.51 мм. Чтобы сделать МР более компактными, мы отрезаем маленькие кусочки этих ломтиков таким образом, чтобы их круглые формы превращались в квадратные. Такие квадратные срезы заполнены всеми БЖ реагентами, зажаты между двумя оптическими стеклышками и немного поджаты для того, чтобы изолировать МР друг от друга. После поджатия высота МР равна 0.44 мм. Эти МР не имеют диффузионной связи.

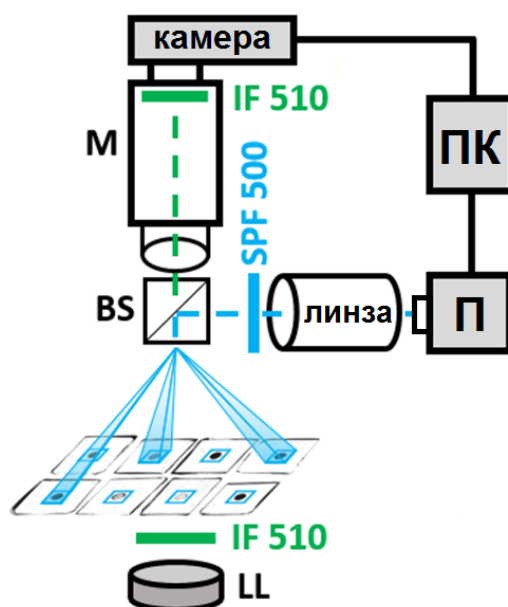


Рис. 42 – Блок-схема экспериментальной установки. Обозначения: М, микроскоп; П, проектор; IF 510, интерференционные фильтры с $\lambda = 510$ нм, $\Delta\lambda = 10$ нм; LL, светодиодный источник света для анализа; SPF 500, фильтр коротких волн с длиной волны отсечки $\lambda = 500$ нм для актиничного света; BS - светоделитель с отношением отражения/пропускания, равным 50/50; линза, собирающая линза, которая фокусирует свет проектора Р на поверхности микрореакторов. Лучи актиничного света, генерируемые динамической маской проектора П (с помощью программного обеспечения LabVIEW), выделены синим цветом. Эти лучи создают голубые квадратные рамки вокруг микрореакторов, которые отмечают границы областей освещения. Размер каждой голубой квадратной рамки составляет около $0.5 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мм}$

Импульсное освещение каждого МР происходит через динамическую маску на длинах волн $\lambda < 500$ нм (актиничный свет), где $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ имеет высокое поглощение. Маска SLM управляется программой LabVIEW. При выбранных концентрациях БЖ реагентов актиничный свет ингибирует или даже подавляет (при достаточно большой интенсивности света) колебания.

Активный падающий свет, который освещает МР, может быть охарактеризован четырьмя значениями: (i) площадью Sq светового пятна в плоскости МР, (ii) интенсивностью света I в плоскости МР, (iii) длительностью импульсов Δt , и (iv) временными задержками τ между спайком в одном МР и импульсом (вызванным этим спайком) в другом МР.

Пятна активного света выглядят как маленькие квадраты, которые полностью покрывают МР; $Sq = 500 \times 500 \text{ мкм}^2$. В блоке ЦГР реализована однонаправленная ингибиторная связь по кругу, таким образом k -й осциллятор ($k = 9 - 12$) получает световой импульс от $(k - 1)$ -го осциллятора (если $k = 9$, $k - 1 = 12$), Интенсивность света I_k внутри этих пятен может принимать два значения: 0 (что означает отсутствие светового импульса) или $I_{\max}$, где $I_{\max}$ (= 2.07 клк) - максимальная интенсивность проектора. В антенном блоке ($k = 1 - 4$) мы также используем однонаправленную связь по кругу, но с «инверсными» световыми импульсами (импульсное отключение постоянного освещения) [178]. Чтобы преобразовать колебательную БЖ реакцию в возбужденное устойчивое состояние (SS), мы непрерывно освещаем реакторы с интенсивностью света $I_{SS} = 0.78$ клк.

Возбужденные ячейки ридеров Р и Р_А, а также блока ПР освещаются постоянным светом с одинаковой интенсивностью I_{SS} , которая немного выше порога бифуркации Хопфа. Эта интенсивность света приводит БЖ ячейки в возбужденное состояние SS. Каждая ячейка блока ПР получает один «инверсный» импульс света от одной ячейки Р-блока и другой импульс от ячейки блока Р_А. Для управления силой связи между МР, которая определяется произведением интенсивности света на длительность импульса, мы меняем последнюю. Для ЦГР во время приходящего импульса $\Delta t_{\text{ЦГР}}$ интенсивность $I_k = I_{\max}$, в остальное время $I_k = 0$; для А-блока $I_k = 0$ во время Δt_A , в остальное время $I_k = I_{SS} = 0.78$ клк; для ячеек блоков Р, Р_А и ПР $I_k = I_{SS}/2$ для одного импульса и $I_k = 0$ для двух одновременных «инверсных» импульсов в течение интервала времени Δt_P ($\Delta t_P = \Delta t_{\text{ПР}}$), в противном случае $I_k = I_{SS}$.

Для ингибиторных переключающих импульсов от ячеек ПР к ЦГР мы используем тот же компьютерный проектор. Обратите внимание, что, когда проектор используется для разных типов импульсов (импульсы связи и переключения), их временные интервалы никогда не пересекаются. Временные задержки $\tau_{\text{ПР}}^{(k)}$ для импульсов переключения (которые поступают в ячейки ЦГР #10 - #12) рассчитываются программой LabVIEW следующим образом:

$$\tau_{\text{ПР}}^{(k)} = (\varphi_{\text{ПР}}^{(k)} - \varphi_k) T_m, \quad (29)$$

если $\varphi_k \leq \varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ для всех ячеек ЦГР с индексом $k = 10 - 12$; в остальных случаях

$$\tau_{\text{ПР}}^{(k)} = (1 + \varphi_{\text{ПР}}^{(k)} - \varphi_k) T_m, \quad (30)$$

где $\varphi_k = (t_{\text{ПР}}^{(n)} - t_{\text{сп}}^{(k)})/T_m$ - текущая фаза k -го осциллятора, $t_{\text{ПР}}^{(n)}$ - это момент времени, когда ячейка # n блока ПР ($n = 17 - 26$) дает спайк, $t_{\text{сп}}^{(k)}$ - это момент времени последнего спайка k -ой

ячейки ЦГР, T_m - период текущего ритма ЦГР, а $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ – фазы, представленные в таблице А.1 (Приложение А), среди которых программа выбирает необходимые для текущего перехода. Следует отметить, что каждая ячейка ПР соответствует определенному переходу, который эквивалентен определенной ячейке в таблице А.1. Все значения I_k , $\Delta t_{\text{ЦГР}}$, Δt_A , Δt_P , $\Delta t_{\text{ПР}}$, $\Delta t_{\text{ПР}}$, Δt_S , Δt_{SS} , $\tau_{\text{ЦГР}}$, τ_A и $\tau_{\text{ПР}}^{(k)}$ контролируются программой.

Концентрации БЖ реагентов, используемых во всех микрореакторах: $[\text{MA}] = 0.4 \text{ M}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3] = 0.7 \text{ mM}$, $[\text{ferroin}] = 3 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$ и $[\text{NaBrO}_3] = 0.3 \text{ M}$.

5.3 Блок антенны

Разработанный ранее теоретически А-блок (антенна) [174] с однонаправленной импульсной связью состоит из четырех одинаковых возбудимых ячеек. До сих пор этот блок не изучался экспериментально. Наш экспериментальный А-блок с четырьмя возбудимыми БЖ ячейками показан на Рис. 43(а). Все БЖ ячейки на Рис. 43(а) диффузионно изолированы и связаны по кругу возбуждающими световыми импульсами. Области, освещенные этими импульсами, отмечены синими рамками вокруг маленьких черных кружков на Рис. 43(а).

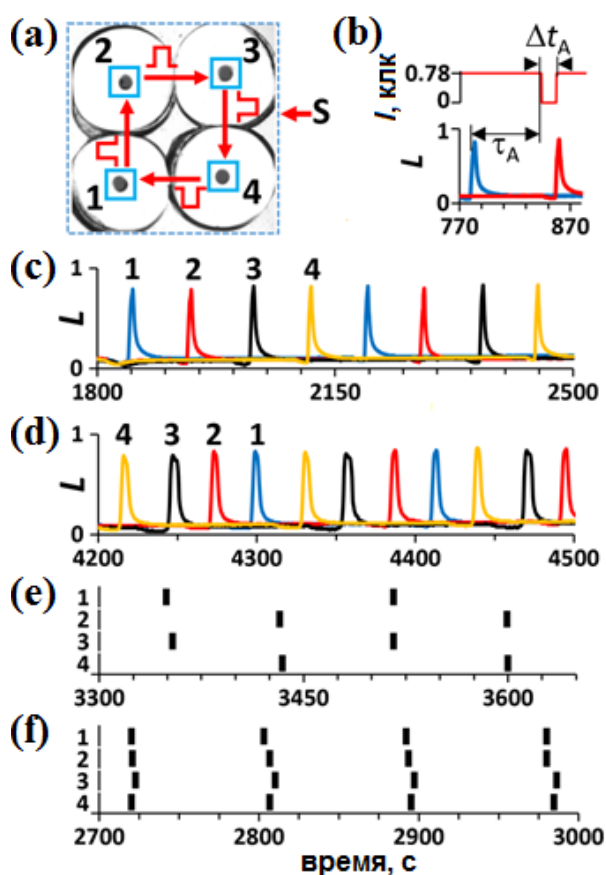


Рис. 43 – Блок антенны. (а) синие квадраты вокруг маленьких черных кружков (которые являются четырьмя возбудимыми БЖ ячейками антенного блока) обозначают области

световых импульсов ($500 \times 500 \text{ мкм}^2$); S , внешние сигналы. (b) Пример активаторной однонаправленной связи двух соседних осцилляторов #1 (синяя кривая) и #2 (красная кривая) «инверсным» световым импульсом (красная линия на верхнем графике); $\tau_A = 65 \text{ с}$, $\Delta t_A = 18 \text{ с}$, $I_{SS} = 0.78 \text{ клк}$. Динамические ритмы: (c) W, (d) WR, (e) AP и (f) IP получаются при $\tau_A = 65 \text{ с}$ и $\Delta t_A = 18 \text{ с}$ для различных начальных условий. Спайки ритмов AP и IP представлены вертикальными полосами, чтобы предотвратить наложение спайков, которое происходит при обычном представлении динамики, как на панелях (c) и (d). Номера 1 - 4 в (c) - (f) соответствуют индексам микрореакторов. Амплитуда колебаний L нормализуется таким образом, что максимум L равен 1

Поскольку мы используем светочувствительную реакцию БЖ, в которой свет подавляет колебания, мы увеличиваем интенсивность постоянного света до такого значения I_{SS} , при котором все БЖ-осцилляторы блока А подавляются, и полученное устойчивое состояние (SS) становится возбудимым. И если мы уменьшаем интенсивность света в ячейке до определенного значения I_p ($I_p < I_{SS}$) в течение короткого периода времени Δt , в этой ячейке происходит единичный спайк. Данный разработанный нами тип связи уже был представлен ранее в главе 3. Возбуждающие импульсы здесь мы также называем «инверсными» [178].

На Рис. 43 (b) продемонстрировано действие «инверсного» импульса, вызванного резким спайком в ячейке #1 (синяя кривая), на соседнюю ячейку #2 (красная кривая). После задержки времени τ_A с момента появления спайка интенсивность света I в ячейке #2 (красная линия, верхний график) становится равной 0 ($I_p = 0$) в течение интервала времени Δt_A (задержка времени τ и длительность импульса Δt в блоке А определены как τ_A и Δt_A соответственно). Это уменьшение I вызывает спайк в ячейке #2. Все соседние ячейки А-блока однонаправленно связаны по кругу такими же «инверсными» импульсами. Теоретически, в такой сети должно быть четыре основных ритма: W (шаг, где фазовый сдвиг между спайками соседних осцилляторов равняется четверти глобального периода T), WR (обратный шаг, такой же, как и W, но последовательность спайков обратна направлению связи), AP (противофазный) и IP (синфазный). На Рис. 43(c) - (f) представлены все эти ритмы, найденные экспериментально при различных начальных условиях, которые являются моментами времени, когда импульсы S активируют те или иные возбудимые ячейки в А-блоке. Ритм W [Рис. 43(c)] получается путем возмущения произвольной отдельной ячейки «инверсным» импульсом. Ритм WR [Рис. 43(d)] получается тремя последовательными «инверсными» импульсными возмущениями ячеек #1 - #3 с интервалом времени $\tau_A/3$, но в порядке, обратном направлению связи. Ритм AP [Рис. 43(e)] получается одновременным возмущением двух диагональных ячеек. Ритм IP [Рис. 43(f)] получается одновременным возмущением всех четырех ячеек «инверсными» импульсами.

Поскольку четыре устойчивых ритма, которые реализуются в блоке А, зависят от начального возмущения, антенна выполняет функцию ассоциативной памяти. Другими

словами, антенна интерпретирует внешние возмущения как одну из этих четырех устойчивых мод.

5.4 Ридер блока антенны

Ридер P_A должен распознать каждый из четырех устойчивых ритмов А-блока. Поэтому блок P_A состоит из четырех возбудимых ячеек, настроенных на одну из мод антенны [см. Рис. 44(a) и (b)]. Чтобы различать четыре стабильных ритма блока А, было предложено [173, 174] посылать возбуждающие импульсы от каждой А-ячейки с определенным фазовым сдвигом в каждую ячейку P_A . Амплитуда импульса выбирается таким образом, чтобы ячейка P_A могла дать спайк, если четыре (или более) импульса приходят одновременно. Под термином «одновременные импульсы» подразумеваются импульсы, которые перекрываются во времени, или импульсы, интервал между которыми мал (в нашем случае менее 5 с). Совокупное влияние таких импульсов на ячейку состоит в том, что ячейка «запоминает» действие первого импульса в момент прихода второго импульса.

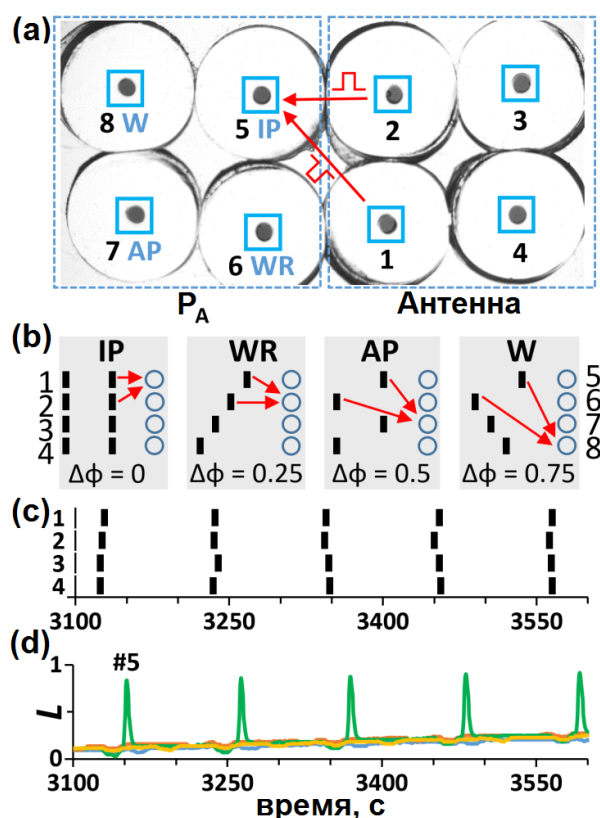


Рис. 44 – Блок антенны и блок её ридера. (a) ячейки БЖ #5 - #8 принадлежат блоку P_A , а ячейки #1 - #4 блоку А. Каждая ячейка блока P_A получает два «инверсных» импульса, один из ячейки #1, а другой из ячейки #2. Микрореакторы изображены в виде маленьких черных кружков. Интенсивность I_{SS} постоянного освещения всех ячеек P_A равна 0.78 клк (как и для

А-ячеек). (b) Схема связи блока А и Р_А. Черные вертикальные полосы представляют спайки в А-ячейках, имеющих ритмы IP, WR, AP и W; круги представляют ячейки #5 - #8 блока Р_А. Для каждого ритма красными стрелочками показаны только те связи между ячейками А и Р_А, которые приводят к активации ячеек Р_А соответствующих данному ритму. Разность фаз $\Delta\phi$ между ячейками #1 и #2 характеризует соответствующие моды в А-блоке. (c) Кинетика для ритма IP в А-блоке. Параметры активаторных импульсов в блоке А: $\tau_A = 90$ с, $\Delta t_A = 18$ с. (d) Кинетика всех четырех ячеек блока Р_А для ритма IP в А-блоке

Однако оказывается, что для распознавания ритмов блока А, состоящего из 4 ячеек, достаточно отправить только два импульса от двух соседних ячеек, к примеру, ячеек #1 и #2, всем ячейкам Р_А при условии, что порог возбуждения этих ячеек равен двум одновременным импульсам [см. Рис. 44(b)], т. е. с амплитудой $I_{ss}/2$ каждый. Ячейка #1 посылает импульсы сразу после своего спайка на все ячейки Р_А, но импульсы от ячейки #2 поступают во все ячейки Р_А только после определенных временных задержек, которые равны фазовым сдвигам $\Delta\phi$ между спайками ячеек #1 и #2. для конкретных ритмов [см. Рис. 44 (b)].

На Рис. 44 (c) и (d), показан эксперимент по распознаванию ритма IP в А-блоке. В ответ на этот ритм [см. Рис. 44 (c)] только ячейка #5, настроенная на ритм IP, выдает спайки [Рис. 44 (d)]. В ответ на ритмы WR, AP и W в блоке А ячейки #6, #7 и #8, соответственно, становятся активными, в то время как все другие ячейки остаются в SS.

Блок Р распознает ритмы блока ЦГР точно так же, как блок Р_А распознает ритмы блока А. Тот факт, что ячейки ЦГР находятся в колебательном состоянии и связаны с помощью ингибиторных импульсов, не влияет на процесс распознавания.

5.5 Механизм работы блока ПР и всего химического нейроморфного устройства

Как уже было упомянуто во введении данной главы, роль модуля ПР состоит в том, чтобы сравнивать ритмы ЦГР и А-блоков и, при их несовпадении, переключать текущий ритм ЦГР на новый, соответствующий ритму в А-блоке. Ниже будет рассмотрен механизм функционирования модуля ПР на примере перехода IP $\rightarrow$ AP, поскольку все остальные переходы выполняются подобным образом.

Архитектура НУ представлена на Рис. 45. Весь блок ПР состоит из 14 идентичных возбудимых ячеек #17 - #30 с порогом возбуждения, равным двум одновременным импульсам, один из которых исходит от блока Р_А, а другой от Р. Динамика ячеек ПР точно такая же, как динамика ячеек Р и Р_А. В данном случае ЦГР изначально находится в ритме IP, и, следовательно, настроенная только на ритм IP ячейка #13 ридера Р выдает спайки. А-блок изначально находится в SS. После возмущения двух диагональных ячеек А-блока двумя

внешними импульсами в антенне устанавливается ритм АР. В результате ячейка #7 (отвечающая за ритм АР) начинает выдавать спайки. Одновременные импульсы от ячеек #13 и #7 затем активируют одну ячейку в блоке ПР, в нашем случае ячейку #17.

Ячейка #17, в свою очередь, должна отправлять переключающие ингибиторные импульсы в ячейки ЦГР для перехода $IP \rightarrow AP$. Каждая ячейка блока ПР имеет определенную задачу для выполнения того или иного перехода между ритмами ЦГР. В общем, каждая ячейка ПР (от #17 до #26) посылает три ингибиторных импульса в ячейки #10, #11 и #12. Эти переключающие импульсы имеют одинаковые амплитуды, но приходят в ячейки ЦГР в определенные фазы колебательного цикла $\varphi_{ПР}^{(k)}$, где k - индекс ячейки ЦГР. Различные фазы $\varphi_{ПР}^{(k)}$ необходимы для смещения спайков ЦГР на конкретные значения $\Delta\varphi_k$, требуемые для перехода в желаемый ритм.

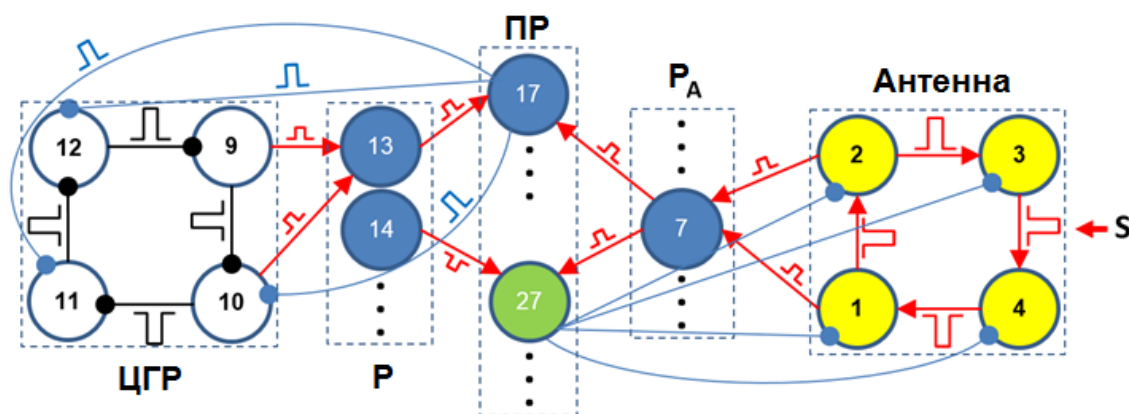


Рис. 45 – Архитектура НУ. Показаны только те ячейки, которые участвуют в переходе $IP \rightarrow AP$. Ингибиторные импульсы обозначены линиями с маленькими кружками на конце, а линии для возбуждающих импульсов отмечены стрелками. Синие круги #13 - #16 - ячейки Р-блока. Синие круги #5 - #8 - ячейки блока P_A . Ячейки #17 - #30 принадлежат блоку ПР. Зеленые круги #27 - #30 - это возбудимые ячейки, которые используются для возврата блока А в исходное состояние SS, т. е. для деактивации А-ячеек после выполнения задачи, а синие круги #17 - #26 используются для переключения ритмов в ЦГР

Чтобы определить фазы $\varphi_{ПР}^{(k)}$, используются кривые переустановки фаз (КПФ) для осцилляторов ЦГР и данные по управляемому переключению между ритмами ЦГР, из предыдущих работ [127, 172, 174]. Эти данные позволяют нам рассчитать приблизительные фазы и сдвиги фаз $\Delta\varphi_k$, необходимые для выполнения перехода. Внутренние импульсы, связывающие соседние осцилляторы ЦГР, значительно влияют на необходимые фазовые сдвиги $\Delta\varphi_k$, делая их меньше или больше. Чтобы скорректировать приблизительные фазы и длительности импульсов переключения, были проведены дополнительные эксперименты. Окончательный список всех необходимых фаз $\varphi_{ПР}^{(k)}$ и длительностей импульсов $\Delta t_{ПР}(k)$

приведен в таблице А.1. В соответствии с таблицей А.1 ячейки #10 и #12 ЦГР должны получать импульсы на одинаковых фазах $\varphi_{\text{ПР}}(10) = \varphi_{\text{ПР}}(12) = 0.7$ для выполнения перехода $\text{IP} \rightarrow \text{AP}$.

После перехода $\text{IP} \rightarrow \text{AP}$ ячейка #14 в Р-блоке (настроенная на ритм AP) начинает давать спайки. Затем обе активные ячейки #14 и #7 активируют возбудимую ячейку #27 в блоке ПР, которая, в свою очередь, посылает ингибиторные импульсы всем ячейкам А-блока, таким образом подавляя и возвращая их в исходное состояние SS.

5.6 Тестирование гибридной схемы НУ

Для пробной экспериментальной реализации предложенного механизма НУ мы использовали четыре БЖ ячейки для блока ЦГР, четыре других БЖ ячейки для блока А и электронные блоки Р, Р_А и ПР [см. Рис. 46(а)]. Схемы электронных блоков, построенных с помощью программы LabVIEW [131], взяты из ранее опубликованной работы [172]. Эти блоки имитируют действия реальных (состоящих из возбудимых БЖ ячеек) блоков Р-, Р_А и ПР. Ячейки этих блоков работают как логические элементы «И». Когда два входных импульса поступают одновременно в такую электронную ячейку [см. Рис. 46(б)], она выдает один (как ячейки блоков Р- и Р_А) или даже три (как большинство ячеек блока ПР) исходящих импульса. Один входной импульс или два неодновременных импульса не могут генерировать выходной импульс. Ячейки ПР посылают ингибиторные импульсы с такими временными задержками $\tau_{\text{ПР}}^{(k)}$, что эти импульсы поступают в ячейки ЦГР на фазах $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$, представленных в таблице А.1. Все исходящие импульсы электронных ячеек Р и Р_А блоков имеют нулевые задержки. Гибридное НУ, показанный на Рис. 46(а), выполняет все переходы между ритмами ЦГР, в соответствии с ритмами на антенне.

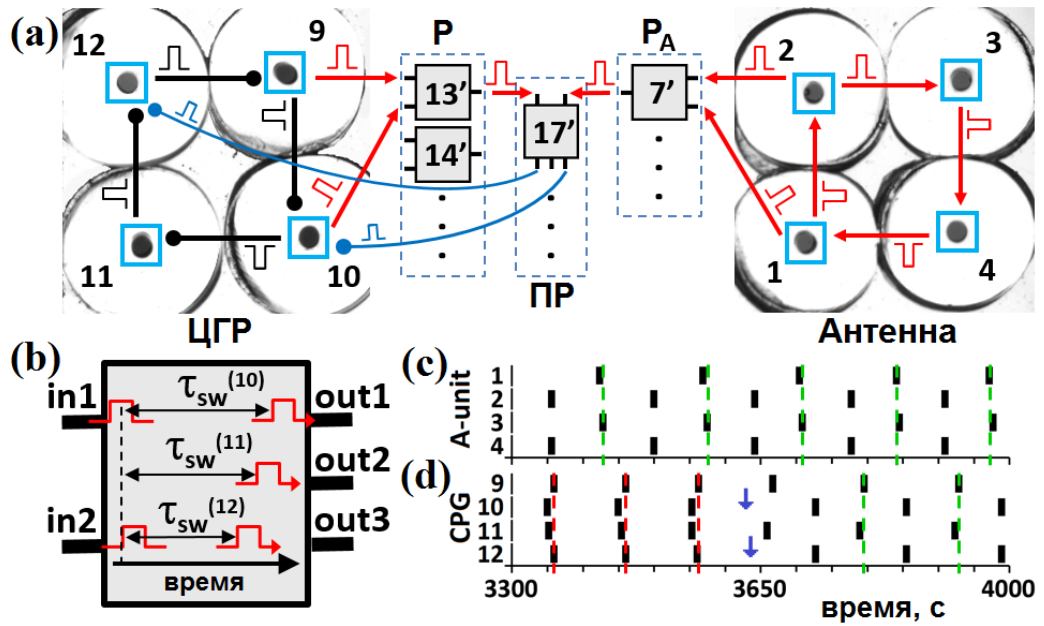


Рис. 46 – Гибридное НУ. (а) Блок-схема гибридного НУ, состоящего из химических блоков (антенна и ЦГР) и электронных блоков (Р, ПР и РА). Электронные ячейки #13', #14', #7' и #17' соответствуют ячейкам #13, #14, #7 и #17 соответственно, на Рис. 45. (б) Описание возникновения импульсов на выходах электронной ячейки блока ПР. Выход 2 не используется в ячейке #17'. Вертикальная пунктирная линия указывает, что два входящих импульса на входах «in1» и «in2» перекрываются во времени. Эти перекрывающиеся импульсы запускают два исходящих импульса с временными задержками $\tau_{ПР}^{(10)}$ и $\tau_{ПР}^{(12)}$ с длительностями $\Delta t_{ПР}$. (с) Кинетика для АР-режима в А-блоке при $\tau_A = 40$ с и $\Delta t_A = 18$ с. (d) Кинетика перехода IP $\rightarrow$ АР в ЦГР. Вертикальные синие стрелки отмечают моменты времени, когда переключающие импульсы приходят в ячейки #10 и #12. Параметры импульсов внутренней связи в ЦГР: $\tau_{ЦГР} = 10$ с и $\Delta t_{ЦГР} = 7$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\tau_{ПР}^{(10)} = 52$ с, $\tau_{ПР}^{(12)} = 60$ с, $\phi_{ПР}^{(10)} = \phi_{ПР}^{(12)} = 0.7$, $\Delta t_{ПР} = 8$ с. На панелях (с) и (d) красные и зеленые вертикальные пунктирные линии обозначают моменты времени, когда ритмы IP и АР, соответственно, распознаются ридерами

На Рис. 46(d) представлен пример переключения IP $\rightarrow$ АР в ЦГР, вызванного ритмом АР в блоке А [показан на Рис. 46(c)]. Блоки Р и РА должны распознавать ритмы в ЦГР и А-блоке соответственно, то есть должны быть активированы ячейки #13' и #7'. Тогда выходные импульсы этих возбужденных ячеек должны возникать в одно и то же время, чтобы одновременно поступать в ячейку #17' (поскольку нет никаких временных задержек для импульсов на выходах ячеек Р и РА). Вероятность одновременного возникновения импульсов от ячеек #13' и #7' зависит от разности частот динамических ритмов в ЦГР и А-блоке, от длительности импульсов Δt_P и $\Delta t_{ПР}$, полученных в и от Р и РА блоков, соответственно. Как видно на Рис. 46(c) и (d), одновременные спайки ячеек А и ЦГР имеют место в интервале времени между $t \cong 3560$ с и $t \cong 3575$ с. В результате два одновременных импульса активируют ячейку #17', которая, в свою очередь, посылает два ингибиторных импульса в БЖ ячейки, один импульс в ячейку #10, а другой в ячейку #12 с задержками по времени, соответствующими

переключению $IP \rightarrow AP$ (см. Таблицу A.1 в Приложении A). Моменты их прибытия в ячейки #10 и #12 отмечены синими вертикальными стрелками на Рис. 46(d). В результате этих переключающих импульсов в ЦГР появляется ритм AP и далее считывается ячейкой #14' блока P [зеленые вертикальные пунктирные линии на Рис. 46(d)].

Все другие переходы, то есть $IP \rightarrow W$, $IP \rightarrow WR$, $AP \rightarrow IP$, $AP \rightarrow W$, $AP \rightarrow WR$, $W \rightarrow IP$, $W \rightarrow AP$, $WR \rightarrow IP$ и $WR \rightarrow AP$, представлены в Приложении A.

Случай, когда не только ЦГР и А-блок, но и ПР-блок представлены реальными БЖ ячейками, в то время как P и P_A блоки остаются электронными схемами (программное обеспечение LabVIEW), был реализован для перехода $IP \rightarrow AP$ (в качестве примера) и представлен в Приложении Б. Поскольку испытания гибридного НУ были успешными, далее будут представлены результаты эксперимента с работой нейроморфного устройства, которое не имеет электронных блоков.

5.7 Нейроморфное устройство, построенное только на химических осцилляторах

Итак, ниже представлена конечная реализация нейроподобной сети – химического нейроморфного устройства, которое состоит только из БЖ микрореакторов, но импульсная связь, как и прежде, контролируется электронным способом. Чтобы экспериментально проверить эффективность этого НУ, выбрано переключение $IP \rightarrow AP$. Для данной реализации НУ должно содержать 13 БЖ МР, как показано на Рис. 45 и Рис. 47(a). Роль каждого МР во всем НУ определяется импульсами света и постоянным освещением некоторых МР. Поскольку все эти эффекты света на МР реализуются с помощью проектора и программного обеспечения, МР может выполнять любую роль независимо от своего физического местоположения. Нумерация и импульсная связь между МР на Рис. 47(a) соответствуют нумерации и импульсной связи для теоретических ячеек на Рис. 45.

В начальный момент времени блок А находится в состоянии SS [см. Рис. 47(b)], в то время как ЦГР находится в ритме IP [см. Рис. 47(c)]. Этот ритм IP вызывает спайки в МР #13 [см. Рис. 47(d)], но они возникают в два раза реже чем колебания ритма IP в ЦГР. Такое удвоение периода колебаний МР #13 объясняется тем, что этой ячейке не хватает времени для возврата к исходному возбудимому состоянию SS в течение одного периода колебаний осцилляторов блока ЦГР. В некоторый момент времени внешние сигналы S инициируют колебания AP в А-блоке [см. Рис. 47(b)]. Ритм AP блока А вызывает спайки в БЖ ячейке #7 [см.

Рис. 47(d)], принадлежащей блоку P_A . Таким образом, активность БЖ МР #13 и #7 обозначает ритм IP в ЦГР и ритм AP в А-модуле соответственно.

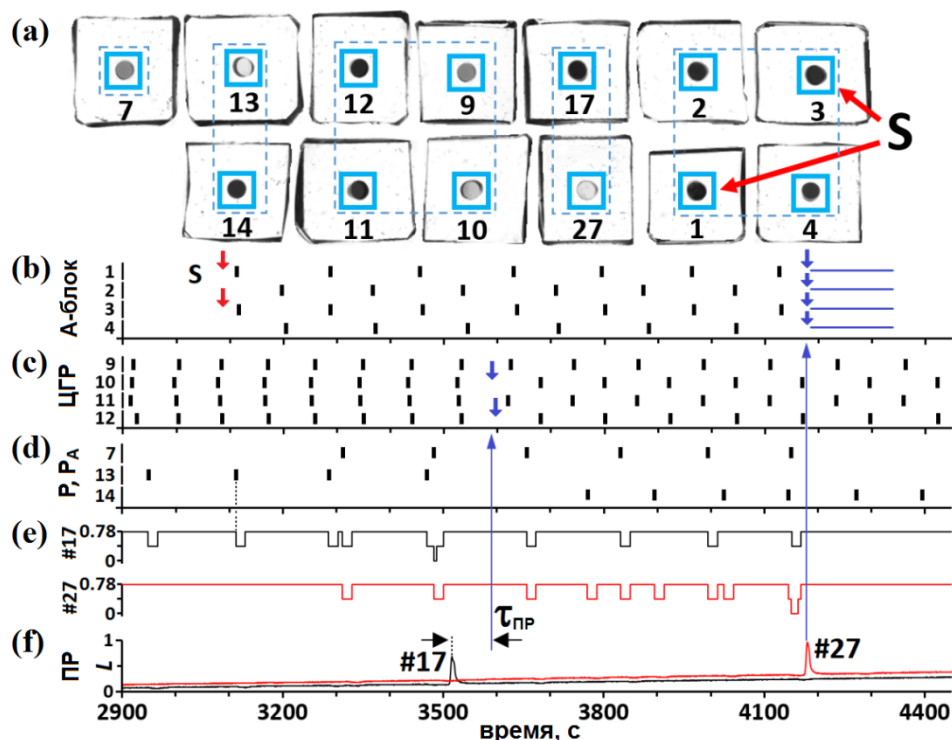


Рис. 47 – Полностью химическое НУ. (а) Микроячейки БЖ (маленькие черные кружки), используемые для перехода IP $\rightarrow$ AP. Клетки #1-4 составляют А-блок; ячейка #7 - блок P_A ; ячейки #9-12 - блок ЦГР; ячейки #13 и #14 Р-блок; ячейки #17 и #27 - блок ПР; S - внешние импульсы с $\Delta t_S = 25$ с. (b) Кинетика для А-ячеек. Двумя маленькими красными стрелками отмечены моменты времени, когда сигналы S поступают в ячейки #1 и #3 и в дальнейшем инициируют спайки. Параметры для внутренних возбуждающих импульсов: $\tau_A = 60$ с, $\Delta t_A = 25$ с. Четырьмя маленькими синими стрелками отмечены моменты времени, когда ингибирующие импульсы из ячейки ПР #27 поступают в ячейки блока А. Длительность Δt_{SS} этих импульсов отмечена четырьмя горизонтальными синими отрезками, $\Delta t_{SS} = 160$ с. (c) Кинетика ЦГР. Параметры для внутренних ингибиторных импульсов: $\tau_{ЦГР} = 8$ с, $\Delta t_{ЦГР} = 7$ с. Для IP период ритма $T_{IP} = 91$ с, а для ритма AP $T_{AP} = 126$ с. Двумя маленькими синими стрелками отмечены моменты времени, когда переключающие импульсы (длительностью $\Delta t_{PP} = 8$ с) из ячейки ПР #17 поступают в ячейки #10 и #12. (d) Кинетика ячеек, принадлежащих блокам Р и P_A . Длительность импульсов Δt_P , которые поступают в ячейки блоков Р и P_A от ячеек блоков ЦГР и А соответственно, равна 18 с. (e) «Инверсные» световые импульсы (с длительностью $\Delta t_{PP} = 18$ с), генерируемые ячейками Р и P_A и поступающие в ячейки ПР #17 (черная линия) и #27 (красная линия). (f) Кинетика ячеек #17 и #27. Временные задержки $\tau_{PP}(10)$ и $\tau_{PP}(12)$ (отмеченные как « τ_{PP} ») между спайком в ячейке #17 и импульсами от неё, равны 75 с и 82 с соответственно

Для перехода IP $\rightarrow$ AP необходимо активировать ячейку #17 в блоке ПР. Активация ячейки #17 происходит, когда она получает два одновременных импульса, один от МР #13 и другой от МР #7. Почти одновременные спайки в ячейках #13 и #7 происходят в моменты времени $t \cong 3470 - 3485$ с, а одновременное поступление импульсов от этих двух ячеек в МР #17

происходит в момент времени $t \cong 3485$ с [см. Рис. 47(e)]. Последнее событие инициирует спайк в МР #17 [см. Рис. 47(f)]. Обратите внимание, что инициирование этого спайка аналогично логической операции «И». В свою очередь, спайк в ячейке #17 генерирует ингибиторные импульсы (с различной временной задержкой $\tau_{\text{ПР}}(10) = 75$ с и $\tau_{\text{ПР}}(12) = 82$ с, поскольку ритм IP не идеален), которые направлены на ячейки #10 и #12. (см. синюю стрелку от Рис. 47(f) до Рис. 47(c) при $t = 3590$). Как написано в таблице А.1, эти переключающие импульсы должны прийти в ячейки #10 и #12 в фазы $\varphi_{\text{ПР}}(10) = \varphi_{\text{ПР}}(12) = 0.7$. Двумя маленькими синими стрелками на Рис. 47(c) отмечены моменты времени, когда эти два импульса приходят на микроосцилляторы #10 и #12, эти моменты полностью соответствуют ожидаемым фазам. Как видно на Рис. 47(c), два переключающих импульса преобразуют ритм IP в ритм AP при $t > 3600$ с. После появления ритма AP в ЦГР ячейка #14 в блоке Р начинает давать спайки, а ячейка #13 перестает колебаться [см. Рис. 47(d)].

Следует отметить, что временные задержки $\tau_{\text{ПР}}(10)$ и $\tau_{\text{ПР}}(12)$, используемые в данном эксперименте, больше, чем те же временные задержки, используемые в случае гибридного НУ. Это объясняется тем фактом, что химические блоки Р и Р_А работают медленнее, чем электронные блоки, и ячейка ПР #17 дает спайк и соответствующие переключающие импульсы намного позже, чем электронный блок ПР.

На последнем этапе переключения $\text{IP} \rightarrow \text{AP}$ НУ должно автоматически вернуть все ячейки блока А в исходное устойчивое состояние. Эта операция выполняется с помощью ячейки #27, которая активируется (при $t \geq 4185$ с) двумя одновременными импульсами из ячеек #7 и #14 [см. Красную линию на Рис. 47(e) и Рис. 47(f)]. Спайк в ячейке #27 генерирует четыре ингибиторных импульса, которые посылаются на все МР блока А (см. большую синюю вертикальную стрелку от Рис. 47(f) до Рис. 47(b)). Эти импульсы (длительность которых отмечена четырьмя горизонтальными отрезками на Рис. 47(b)) подавляют активность А-ячеек и возвращают их все в состояние SS. Можно утверждать, что переход $\text{IP} \rightarrow \text{AP}$ в ЦГР выполняется автоматически вскоре после появления ритма AP в блоке А.

5.8 Выводы

Экспериментально продемонстрировано, что сеть БЖ МР способна к адаптивному поведению. Подобное поведение живых существ называют интеллектуальным. Таким образом, цитата «интеллект может быть продуктом взаимодействия неинтеллектуальных частей» [166] в некотором приближении подтверждается нашим экспериментом. Представленное здесь химическое нейроморфное устройство довольно просто. К примеру, оно не может

действительно «думать». Кроме того, оно довольно велико, поскольку для управления световыми импульсами и интенсивностью освещения используется проектор и сам компьютер. Есть также некоторые другие небольшие недостатки, которые появляются во время эксперимента. Например, это НУ довольно медленное, если мы используем относительно медленную БЖ реакцию в качестве химического осциллятора. Но не стоит забывать, что это первое химическое нейроморфное устройство, которое выполняет задачу адаптации к окружающей среде.

Очевидно, что можно усовершенствовать конструкцию данного НУ и сделать импульсную связь также полностью химической. Световые импульсы можно заменить химическими БЖ волнами, которые распространяются вдоль узких каналов, соединяющих БЖ микрореакторы. Их длины будут определять временные задержки. Чтобы сделать НУ «мыслящим» устройством, нужно научить его выбирать между различными способами решения поставленной задачи. Чтобы увеличить скорость НУ, нужно найти химические микроосцилляторы, которые быстрее, чем БЖ реакция. Также стоит отметить, что это НУ может быть намного более сложным и выполнять более сложные операции из-за увеличения количества БЖ ячеек. Увеличение числа нейроподобных осцилляторов не должно увеличивать (по крайней мере, заметно) время, необходимое для выполнения задачи, поскольку все операции выполняются параллельно.

Микрореакторы, используемые в настоящей работе, могут быть заменены небольшими (около 100 мкм в диаметре) микросферами с иммобилизованным БЖ катализатором [177, 179], которые погружены в БЖ раствор без катализатора. В такой системе НУ сможет работать очень долго. Архитектура представленного НУ позволяет использовать любые осцилляторы, например, механические или электрохимические, нейроны или микрокристаллы, поскольку общие схемы на Рис. 41 или Рис. 47 не накладывают ограничений на природу осцилляторов.

Если связать химические колебания в ЦГР с механическим движением [180], можно получить интеллектуальное микроустройство, которое имеет различные типы движения в зависимости от ритма ЦГР. Взаимодействие нескольких таких микроустройств может открыть новое интригующее направление в изучении коллективного поведения интеллектуальных «химических существ».

Заключение

1. Для двух разночастотных БЖ осцилляторов, связанных импульсной связью с временной задержкой, найдены следующие резонансные режимы: 1:1, 2:3, 1:2, 2:5, 1:3 и 1:4.

2. Для двух разночастотных БЖ осцилляторов, связанных импульсной ингибиторной связью с временной задержкой, найден фазовый переход для резонанса 1:2 между режимами “0.2/0.7” и “0/0.5”. Показано, что переход можно контролировать временной задержкой, а также силой связи. Переход сопровождается резким изменением периода колебаний.

3. Начальные условия, определяемые как сдвиг фаз осцилляторов, влияют на динамические режимы импульсно связанных БЖ осцилляторов. Это влияние обусловлено существованием биритмичности между противофазным и синфазным режимами при резонансе 1:1 для определенного диапазона времён задержки при ингибиторной импульсной связи.

4. Предложен и разработан новый тип импульсной активаторной связи, названный «инверсной» ингибиторной связью. Он основан на кратковременном (импульсном) отключении постоянного внешнего ингибирующего воздействия на БЖ реакцию. Такое «инверсное» ингибирование возбуждает осциллятор и связь между осцилляторами становится активаторной по природе своего действия, если это «инверсное» ингибирование вызвано спайком в другом осцилляторе.

5. ГООС может контролировать динамику локально связанных БЖ микроосцилляторов. Для одномерного массива МК обнаружено, что при увеличении силы обратной связи существует следующая последовательность кластеров (или более обобщенно паттернов): лестничные, многофазные регулярные колебательные кластеры (пять-шесть или даже более кластеров), хаотические колебательные кластеры, затем регулярные четырех- или трехфазные колебательные кластеры, после них – сложные колебательные кластеры (в которых разные кластеры имеют кратные периоды), предпоследние – малые двухфазные кластеры и, наконец, однофазные колебательные кластеры.

6. Используя все сделанные нами наработки по малым сетям импульсно связанных осцилляторов, впервые экспериментально реализовано химическое нейроморфное устройство, построенное на иерархической сети импульсно связанных БЖ микроосцилляторов. Данное устройство выполняет задачу адаптивного поведения к внешним воздействиям. Аналогичное поведение, проявляемое живыми организмами, мы иногда называем интеллектуальным.

Список сокращений и условных обозначений

- 1D (one dimensional) – одномерное расположение
- 1ph – однофазные колебательные кластеры
- AIP (almost in-phase) – почти синфазный режим
- AOT – обращенная микроэмульсия аэрозоля ОТ
- AP (antiphase) – режим противофазных колебаний
- AsP – вакуумный насос
- BS (beam splitter) – делитель светового потока
- C (complex) – сложный режим
- CCD (charge-coupled device) – прибор с зарядовой емкостью
- Ch – хаотические колебательные кластеры
- CMOS – комплементарный металло-оксидный полупроводник
- CO – монооксид углерода
- DAQ (data aquesition) – плата сбора данных
- FAP (fast antiphase) – режим быстрых противофазных колебаний
- GTF механизм – механизм Джорджи-Тюрани-Филда (Gyorgyi-Turanyi-Field)
- IF – интерференционный фильтр
- in1/2 – входы электронной ячейки
- IP (in-phase) – синфазный режим
- LED (light emitted diode) – свето-излучающий диод
- LL – светодиодный источник
- MBM механизм – механизм Марбург-Будапешт-Миссула
- OS (oscillatory - suppressed) – режим, при котором один осциллятор не активен, в то время как другой колеблется
- Osc – колебательное состояние
- out1/2/3 – выходы электронной ячейки
- Pt – платина
- R(3-4) – регулярные четырех- или трехфазные колебательные кластеры
- R(5-6) – многофазные регулярные колебательные кластеры с пятью или шестью (или даже более) кластерами
- S – внешние сигналы
- S* – лестничные кластеры
- SLM (spatial light modulator) – пространственный модулятор света

Sm2ph – малые двухфазные кластеры, где «малые» означает, что многие БЖ капли полностью подавляются, и количество оставшихся колебательных БЖ капель мало

SPF 500 (shortpass filter) – фильтр коротких частот для длин волн < 500 нм

SS (steady state) – стационарное состояние

STM (semi-transparent mirror) – полупрозрачное зеркало

UK – Соединенное Королевство

VE модель – модель Ванаг-Эпстина (Vanag-Epstein)

W – режим «шаг», где фазовый сдвиг между спайками соседних осцилляторов равняется четверти глобального периода T

WR – режим «обратный шаг», такой же, как и W, но последовательность спайков обратна направлению связи

X-переход – крестообразное соединение

ZBKE модель – модель Жаботинского-Бухгольца-Кияткина-Эпстина

A – антенна

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

БЖ реакция – реакция Белоусова-Жаботинского

ВАК – высшая аттестационная комиссия

ГООС – глобальная отрицательная обратная связь

ИИ – искусственный интеллект

КПФ – кривая переустановки фаз

М – микроскоп

МК – микрокапельки

НУ – нейроморфное устройство

ОДУ – обыкновенное дифференциальное уравнение

П – проектор

ПВХ – поливинилхлорид

ПК – персональный компьютер

ПР – блок переключения ритмов (или режимов)

ПРПП – проточный реактор с постоянным перемешиванием

Р – ридер для блока ЦГР

R_A – ридер для А-блока

РНФ – российский научный фонд

РФФИ – российский фонд фундаментальных исследований

УФ – ультрафиолет

ФКН (FKN) механизм— механизм Филда-Кёрёша-Нойеса

ЦГР – центральный генератор ритмов (или режимов)

ЭВМ – электронно-вычислительная машина

Список литературы

1. Hájos, N. Network mechanisms of gamma oscillations in the CA3 region of the hippocampus / N. Hájos, O. Paulsen // *Neural Networks*. – 2009. – Vol. 22 – P. 1113–1119.
2. Silver, R.A. Neuronal arithmetic / R.A. Silver // *Nature Reviews Neuroscience*. – 2010. – Vol. 11 – P. 474–489.
3. Thompson, R.H. *The Brain: A Neuroscience Primer* / R.H. Thompson // Worth Publishers, New York. – 2000.
4. Canavier, C.C. Pulse coupled oscillators and the phase resetting curve / C.C. Canavier, S. Achuthan // *Mathematical Biosciences*. – 2010. – Vol. 226 – № 2 – P. 77–96.
5. Bär, M. Synchronization and complex dynamics of oscillators with delayed pulse coupling / M. Bär, E. Schöll, A. Torcini // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2012. – Vol. 51 – P. 9489–9490.
6. Nishimura, J. Robust convergence in pulse-coupled oscillators with delays / J. Nishimura, E.J. Friedman // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 106 – P. 194101.
7. Horvath, V. Pulse-coupled Belousov-Zhabotinsky oscillators with frequency modulation / V. Horvath, I.R. Epstein // *Chaos*. – 2018. – Vol. 28 – P. 045108.
8. Chandra, S. Modeling the network dynamics of pulse-coupled neurons / S. Chandra, D. Hathcock, K. Crain, T.M. Antonsen, M. Girvan, E. Ott // *Chaos*. – 2017. – Vol. 27 – P. 033102.
9. Белоусов, Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизм [Periodically acting reaction and its mechanism] / Б.П. Белоусов // *Сборник рефератов по радиационной медицине [Abstracts on radiation medicine]*. – 1959. – С. 145.
10. Жаботинский, А.М. Периодический ход окисления малоновой кислоты в растворе (Исследование реакции Белоусова) / А.М. Жаботинский // *Биофизика*. – 1964. – Т. 9 – С. 306–311.
11. Gentili, P.L. Belousov-Zhabotinsky “chemical neuron” as a binary and fuzzy logic processor / P.L. Gentili, V. Horvath, V.K. Vanag, I.R. Epstein // *International Journal of Unconventional Computing*. – 2012. – Vol. 8 – P. 177–192.
12. Horvath, V. Pulse-coupled chemical oscillators with time delay / V. Horvath, P.L. Gentili, V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol. 51 – № 28 – P. 6878–6881.
13. Vanag, V.K. Dynamical regimes of four almost identical chemical oscillators coupled via pulse inhibitory coupling with time delay / V.K. Vanag, P.S. Smelov, V. V. Klinshov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18 – № 7 – P. 5509–5520.

14. Klinshov, V. V. Synchronization of time-delay coupled pulse oscillators / V. V. Klinshov, V.I. Nekorkin // *Chaos, Solitons & Fractals*. – 2011. – Vol. 44 – № 1 – P. 98–107.
15. Lavrova, A.I. Two pulse-coupled non-identical, frequency-different BZ oscillators with time delay. / A.I. Lavrova, V.K. Vanag // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16 – № 14 – P. 6764–72.
16. Gorecki, J. On chemical reactors that can count / J. Gorecki, K. Yoshikawa, Y. Igarashi // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2003. – Vol. 107 – P. 1664–1669.
17. Kaminaga, A. A reaction-diffusion memory device / A. Kaminaga, V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2006. – Vol. 45 – P. 3087–3089.
18. Gizynski, K. Cancer classification with a network of chemical oscillators / K. Gizynski, J. Gorecki // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19 – P. 28808–28819.
19. Noyes, R.M. Oscillations in Chemical Systems. I. Detailed Mechanism in a System Showing Temporal Oscillations / R.M. Noyes, R.J. Field, E. Körös // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – Vol. 94 – № 4 – P. 1394–1395.
20. Vanag, V.K. A model for jumping and bubble waves in the Belousov–Zhabotinsky-aerosol OT system / V.K. Vanag, I.R. Epstein // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 131 – № 10 – P. 104512.
21. URL: <http://www.pdesolutions.com>.
22. Жаботинский, А.М. Периодические окислительные реакции в жидкой фазе / А.М. Жаботинский // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1964. – Т. 157 – С. 392–395.
23. Жаботинский, А.М. Первый период систематических исследований колебаний и волн в химических системах белоусовского типа. / А.М. Жаботинский // *Колебания и бегущие волны в химических системах*, под. ред. Р. Филда, М. Бургера, М., Мир. – 1988. – С. 20.
24. Прилепская, Л.Л. К 60-летию открытия колебательных реакций / Л.Л. Прилепская, Е.Ю. Старикова // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 1 – С. 111–113.
25. Жаботинский, А.М. Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский. – 1974.
26. Winfree, A.T. The prehistory of the Belousov-Zhabotinsky oscillator / A.T. Winfree // *Journal of Chemical Education*. – 1984. – Vol. 61 – № 8 – P. 661.
27. Жаботинский, А.М. Пространственное поведение колебательной химической реакции в гомогенной системе. Колебательные процессы в биологии и химических системах. / А.М. Жаботинский // *Наука*. – 1969. – С. 149.
28. Zaikin, A.N. Self-oscillating chemical reaction. II. Influence of Periodic External Force. / A.N. Zaikin, A.M. Zhabotinskii // *Acad. Press*. – 1968. – P. 81.

29. Вавилин, В.В. Комплексные ионы железа как катализаторы автоколебательной реакции окисления малоновой кислоты и ее аналогов броматом. / В.В. Вавилин, П.В. Гулак, А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1969. – № 11 – С. 2618.
30. Zaikin, A.N. Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system / A.N. Zaikin, A.M. Zhabotinsky // Nature. – 1970. – Vol. 225 – P. 535.
31. Winfree, A.T. Spiral waves of chemical activity / A.T. Winfree // Science. – 1972. – Vol. 175 – P. 634.
32. Prigogine, I. Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. II / I. Prigogine, R. Lefever // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 48 – P. 1695.
33. Field, R.J. Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction / R.J. Field, R.M. Noyes // The Journal of Chemical Physics. – 1974. – Vol. 60 – P. 1877–1884.
34. Györgyi, L. Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction / L. Györgyi, T. Turányi, R.J. Field // Journal of Physical Chemistry. – 1990. – Vol. 94 – P. 7162–7170.
35. Turányi, T. Analysis and simplification of the GTF model of the Belousov-Zhabotinsky reaction / T. Turányi, L. Györgyi, R.J. Field // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97 – P. 1934–1941.
36. Zhabotinsky, A.M. Oscillations and waves in metal-ion-catalyzed bromate oscillating reactions in highly oxidized states / A.M. Zhabotinsky, F. Buchholtz, A.B. Kiyatkin, I.R. Epstein // Journal of Physical Chemistry. – 1993. – Vol. 97 – P. 7578–7584.
37. Hegedűs, L. HPLC analysis of complete BZ systems. Evolution of the chemical composition in cerium and ferroin catalysed batch oscillators: Experiments and model calculations / L. Hegedűs, M. Wittmann, Z. Noszticzius, S. Yan, A. Sirimungkala, H.D. Försterling, R.J. Field // Faraday Discussions. – 2001. – Vol. 120 – P. 21–38.
38. The chemical basis of morphogenesis // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. – 1952. – Vol. 237 – № 641 – P. 37–72.
39. Marek, M. Synchronization in two interacting oscillatory systems / M. Marek, I. Stuchl // Biophysical Chemistry. – 1975. – Vol. 3 – № 3 – P. 241–248.
40. Schmitz, R.A. Experimental evidence of chaotic states in the Belousov-Zhabotinskii reaction / R.A. Schmitz, K.R. Graziani, J.L. Hudson // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – Vol. 67 – № 7 – P. 3040–3044.
41. Simoyi, R.H. One-dimensional dynamics in a multicomponent chemical reaction / R.H. Simoyi, A. Wolf, H.L. Swinney // Physical Review Letters. – 1982. – Vol. 49 – № 4 – P. 245–248.
42. Roux, J.C. Observation of a strange attractor / J.C. Roux, R.H. Simoyi, H.L. Swinney // Physica

- D: Nonlinear Phenomena. – 1983. – Vol. 8 – P. 257–266.
43. Gáspár, V. The Influence of Visible Light on the Belousov-Zhabotinskii Oscillating Reactions applying Different Catalysts / V. Gáspár, G. Bazsa, M.T. Beck // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1983. – Vol. 264 – P. 43–48.
 44. Toth, R. The tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium-catalysed Belousov-Zhabotinsky reaction / R. Toth, A.F. Taylor // *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. – 2006. – Vol. 31 – № 2 – P. 59–115.
 45. Dolník, M. Extinction of oscillations in forced and coupled reaction cells / M. Dolník, M. Marek // *Journal of Physical Chemistry*. – 1988. – Vol. 92 – P. 2452–2455.
 46. Crowley, M.F. Experimental and theoretical studies of a coupled chemical oscillator: Phase death, multistability, and in-phase and out-of-phase entrainment / M.F. Crowley, I.R. Epstein // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93 – № 6 – P. 2496–2502.
 47. Lengyel, I. Diffusion-induced instability in chemically reacting systems: Steady-state multiplicity, oscillation, and chaos / I. Lengyel, I.R. Epstein // *Chaos*. – 1991. – Vol. 1 – № 1 – P. 69–76.
 48. Petrov, V. Resonant pattern formation in a chemical system / V. Petrov, Q. Ouyang, H.L. Swinney // *Nature*. – 1997. – Vol. 388 – P. 655–657.
 49. Yang, L. Oscillatory clusters in a model of the photosensitive Belousov-Zhabotinsky reaction system with global feedback / L. Yang, M. Dolnik, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 2000. – Vol. 62 – № 5 – P. 6414–6420.
 50. Vanag, V.K. Oscillatory cluster patterns in a homogeneous chemical system with global feedback / V.K. Vanag, L. Yang, M. Dolnik, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein // *Nature*. – 2000. – Vol. 406 – P. 389–391.
 51. Lin, A.L. Resonant phase patterns in a reaction-diffusion system / A.L. Lin, M. Bertram, K. Martinez, H.L. Swinney, A. Ardelea, G.F. Carey // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 84 – № 18 – P. 4240–4243.
 52. Vanag, V.K. Inwardly rotating spiral waves in a reaction-diffusion system / V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Science*. – 2001. – Vol. 294 – P. 835–837.
 53. Vanag, V.K. Pattern formation in a tunable medium: The belousov-zhabotinsky reaction in an aerosol OT microemulsion / V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 87 – № 22 – P. 1–4.
 54. Yang, L. Oscillatory turing patterns in reaction-diffusion systems with two coupled layers / L. Yang, I.R. Epstein // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 90 – № 17 – P. 1–4.

55. Lin, A.L. Resonance tongues and patterns in periodically forced reaction-diffusion systems / A.L. Lin, A. Hagberg, E. Meron, H.L. Swinney // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 2004. – Vol. 69 – P. 1–10.
56. Vanag, V.K. Diffusive instabilities in heterogeneous systems / V.K. Vanag, I.R. Epstein // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119 – № 14 – P. 7297–7307.
57. Vanag, V.K. Periodic perturbation of one of two identical chemical oscillators coupled via inhibition / V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2010. – Vol. 81 – P. 1–10.
58. Toiya, M. Diffusively Coupled Chemical Oscillators in a Microfluidic Assembly / M. Toiya, V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47 – № 40 – P. 7753–7755.
59. Fukuda, H. Entrainment in a chemical oscillator chain with a pacemaker / H. Fukuda, N. Tamari, H. Morimura, S. Kai // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109 – P. 11250–11254.
60. Okano, T. Array-enhanced coherence resonance and phase synchronization in a two-dimensional array of excitable chemical oscillators / T. Okano, A. Kitagawa, K. Miyakawa // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2007. – Vol. 76 – P. 1–6.
61. Tinsley, M.R. Dynamical quorum sensing and synchronization in collections of excitable and oscillatory catalytic particles / M.R. Tinsley, A.F. Taylor, Z. Huang, F. Wang, K. Showalter // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2010. – Vol. 239 – P. 785–790.
62. Taylor, A.F. Dynamical quorum sensing and synchronization in large populations of chemical oscillators / A.F. Taylor, M.R. Tinsley, F. Wang, Z. Huang, K. Showalter // *Science*. – 2009. – Vol. 323 – P. 614–617.
63. Skinner, F.K. Mechanisms for oscillation and frequency control in reciprocally inhibitory model neural networks / F.K. Skinner, N. Kopell, E. Marder // *Journal of Computational Neuroscience*. – 1994. – Vol. 1 – P. 69–87.
64. Kuhnert, L. Image processing using light-sensitive chemical waves / L. Kuhnert, K.I. Agladze, V.I. Krinsky // *Nature*. – 1989. – Vol. 337 – P. 244–247.
65. Dechert, G. Recognition of phase patterns in a chemical reactor network / G. Dechert, K.P. Zeyer, D. Lebender, F.W. Schneider // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100 – P. 19043–19048.
66. Wang, A.L. Configurable NOR gate arrays from Belousov-Zhabotinsky micro-droplets / A.L. Wang, J.M. Gold, N. Tompkins, M. Heymann, K.I. Harrington, S. Fraden // *European Physical Journal: Special Topics*. – 2016. – Vol. 225 – P. 211–227.

67. Karsenti, E. Self-organization in cell biology: A brief history / E. Karsenti // *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. – 2008. – Vol. 9 – P. 255–262.
68. Chen, I.C. Shape-and size-dependent patterns in self-oscillating polymer gels / I.C. Chen, O. Kuksenok, V. V. Yashin, R.M. Moslin, A.C. Balazs, K.J. Van Vliet // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7 – № 7 – P. 3141–3146.
69. Yoshida, R. Self-oscillating gels driven by the belousov-zhabotinsky reaction as novel smart materials / R. Yoshida // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22 – P. 3463–3483.
70. Sasaki, S. Mechanical oscillation coupled with the Belousov-Zhabotinsky reaction in gel / S. Sasaki, S. Koga, R. Yoshida, T. Yamaguchi // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19 – P. 5595–5600.
71. Rabinovich, M.I. Dynamical principles in neuroscience / M.I. Rabinovich, P. Varona, A.I. Selverston, H.D.I. Abarbanel // *Reviews of Modern Physics*. – 2006. – Vol. 78 – P. 1213–1265.
72. Epstein, I.R. Nonlinear chemical dynamics: Oscillations, patterns, and chaos / I.R. Epstein, K. Showalter // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100 – P. 13132–13147.
73. Hohmann, W. Pattern Recognition by Electrical Coupling of Eight Chemical Reactors / W. Hohmann, M. Kraus, F.W. Schneider // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1999. – Vol. 103 – № 38 – P. 7606–7611.
74. Crowley, M.F. Electrically coupled belousov-zhabotinskii oscillators. 1. Experiments and simulations / M.F. Crowley, R.J. Field // *Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – Vol. 90 – № 9 – P. 1907–1915.
75. Ashwin, P. Unstable attractors: Existence and robustness in networks of oscillators with delayed pulse coupling / P. Ashwin, M. Timme // *Nonlinearity*. – 2005. – Vol. 18 – P. 2035–2060.
76. Rothkegel, A. Recurrent events of synchrony in complex networks of pulse-coupled oscillators / A. Rothkegel, K. Lehnertz // *EPL*. – 2011. – Vol. 95 – P. 38001.
77. Wu, W. Analysis of firing behaviors in networks of pulse-coupled oscillators with delayed excitatory coupling / W. Wu, B. Liu, T. Chen // *Neural Networks*. – 2010. – Vol. 23 – P. 783–788.
78. Ernst, U. Synchronization induced by temporal delays in pulse-coupled oscillators / U. Ernst, K. Pawelzik, T. Geisel // *Physical Review Letters*. – 1995. – Vol. 74 – P. 1570–1573.
79. Ernst, U. Delay-induced multistable synchronization of biological oscillators / U. Ernst, K. Pawelzik, T. Geisel // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 1998. – Vol. 57 – P. 2150–2162.
80. Kosek, J. Coupled excitable cells / J. Kosek, M. Marek // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97 – P. 120–127.
81. Noszticzius, Z. Non-Br⁻-Controlled Oscillations in the Belousov-Zhabotinskii Reaction of

- Malonic Acid / Z. Noszticzius // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – Vol. 101 – P. 3660–3663.
82. Ruoff, P. Potentiometric and spectrophotometric studies of the silver bromide reaction in 1 M sulfuric acid and its relevance to silver ion perturbed bromate-driven oscillators / P. Ruoff, J. Vestvik // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93 – P. 7798–7801.
 83. Hardy, G.H. An introduction to the theory of numbers / G.H. Hardy, E.M. Wright // Oxford University Press. – 2008. – № 6th edn.
 84. Davidson, E.A. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change / E.A. Davidson, I.A. Janssens // *Nature*. – 2006. – Vol. 440 – P. 165–173.
 85. Maher, K. Hydrologic regulation of chemical weathering and the geologic / K. Maher, C.P. Chamberlain // *Science*. – 2014. – Vol. 343 – P. 1502–1504.
 86. Pagani, M. The role of terrestrial plants in limiting atmospheric CO₂ decline over the past 24 million years / M. Pagani, K. Caldeira, R. Berner, D.J. Beerling // *Nature*. – 2009. – Vol. 460 – P. 85–94.
 87. Thingstad, T.F. Counterintuitive carbon-to-nutrient coupling in an Arctic pelagic ecosystem / T.F. Thingstad, R.G.J. Bellerby, G. Bratbak, K.Y. Børsheim, J.K. Egge, M. Heldal, A. Larsen, C. Neill, J. Nejstgaard, S. Norland, R.A. Sandaa, E.F. Skjoldal, T. Tanaka, R. Thyrhaug, B. Töpper // *Nature*. – 2008. – Vol. 455 – P. 387–390.
 88. Freeman, W.J. Ndn, volume transmission, and self-organization in brain dynamics / W.J. Freeman // *Journal of Integrative Neuroscience*. – 2005. – Vol. 4 – P. 407–421.
 89. Gonze, D. Spontaneous synchronization of coupled circadian oscillators / D. Gonze, S. Bernard, C. Waltermann, A. Kramer, H. Herzel // *Biophysical Journal*. – 2005. – Vol. 89 – P. 120–129.
 90. Lou, X. Synchronization of neural networks based on parameter identification and via output or state coupling / X. Lou, B. Cui // *Journal of Computational and Applied Mathematics*. – 2008. – Vol. 222 – P. 440–457.
 91. Lu, J. Single impulsive controller for globally exponential synchronization of dynamical networks / J. Lu, D.W.C. Ho, J. Cao, J. Kurths // *Nonlinear Analysis: Real World Applications*. – 2013. – Vol. 14 – P. 581–593.
 92. Vohradsky, J. Neural network model of gene expression / J. Vohradsky // *The FASEB Journal*. – 2001. – Vol. 15 – P. 846–854.
 93. Wang, G. AMPA receptor trafficking in homeostatic synaptic plasticity: Functional molecules and signaling cascades / G. Wang, J. Gilbert, H.Y. Man // *Neural Plasticity*. – 2012. – P. 825364.
 94. Wang, X. Mean square exponential synchronization for two classes of Markovian switching

- complex networks under feedback control from synchronization control cost viewpoint / X. Wang, J.A. Fang, A. Dai, Z. Li, W. Zhou // *Journal of the Franklin Institute*. – 2015. – Vol. 352 – P. 3221–3242.
95. Ortiz, M. Self-feedbacks determine the sustainability of human interventions in eco-social complex systems: Impacts on biodiversity and ecosystem health / M. Ortiz, R. Levins // *PLoS ONE*. – 2017. – P. e0176163.
 96. Parker, A. Dynamics of Social Capital: Effects of Performance Feedback on Network Change / A. Parker, D.S. Halgin, S.P. Borgatti // *Organization Studies*. – 2016. – Vol. 37 – P. 375–397.
 97. Weinberger, V.P. Innovation and the growth of human population / V.P. Weinberger, C. Quiñinao, P.A. Marquet // *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. – 2017. – Vol. 372 – P. 20160415.
 98. Kim, M. Controlling chemical turbulence by global delayed feedback: Pattern formation in catalytic CO oxidation on Pt(110) / M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. Von Oertzen, A.S. Mikhailov, H.H. Rotermund, G. Ertl // *Science*. – 2001. – Vol. 292 – P. 1357–1360.
 99. Wang, W. Clustering of arrays of chaotic chemical oscillators by feedback and forcing / W. Wang, I.Z. Kiss, J.L. Hudson // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 86 – P. 4954–4957.
 100. Kori, H. Clustering in globally coupled oscillators near a Hopf bifurcation: Theory and experiments / H. Kori, Y. Kuramoto, S. Jain, I.Z. Kiss, J.L. Hudson // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2014. – Vol. 89 – P. 062906.
 101. Stanton, L.G. Global feedback control for pattern-forming systems / L.G. Stanton, A.A. Golovin // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2007. – Vol. 76 – P. 036210.
 102. Golomb, D. Clustering in globally coupled phase oscillators / D. Golomb, D. Hansel, B. Shraiman, H. Sompolinsky // *Physical Review A*. – 1992. – Vol. 45 – P. 3516–3530.
 103. Hakim, V. Dynamics of the globally coupled complex Ginzburg-Landau equation / V. Hakim, W.J. Rappel // *Physical Review A*. – 1992. – Vol. 46 – P. 7347–7350.
 104. Falcke, M. Cluster formation, standing waves, and stripe patterns in oscillatory active media with local and global coupling / M. Falcke, H. Engel, M. Neufeld // *Physical Review E*. – 1995. – Vol. 52 – P. 763–771.
 105. Wang, W. Experiments on arrays of globally coupled chaotic electrochemical oscillators: Synchronization and clustering / W. Wang, I.Z. Kiss, J.L. Hudson // *Chaos*. – 2000. – Vol. 10 – P. 248–256.
 106. Lev, O. Standing and propagating wave oscillations in the anodic dissolution of nickel / O. Lev, M. Sheintuch, L.M. Pisemen, C. Yarnitzky // *Nature*. – 1988. – Vol. 336 – P. 458–459.

107. Cordonier, G.A. Oscillations in methylamine decomposition on Pt, Rh, and Ir: Experiments and models / G.A. Cordonier, F. Schüth, L.D. Schmidt // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol. 91 – P. 5374–5386.
108. Jakubith, S. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction: Propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence / S. Jakubith, H.H. Rotermund, W. Engel, A. Von Oertzen, G. Ertl // *Physical Review Letters*. – 1990. – Vol. 65 – P. 3013–3016.
109. Somani, M. Evolution and impact of temperature patterns during hydrogen oxidation on a Ni ring / M. Somani, M.A. Liauw, D. Luss // *Chemical Engineering Science*. – 1997. – Vol. 52 – P. 2331–2341.
110. Vanag, V.K. Pattern Formation in the Belousov–Zhabotinsky Reaction with Photochemical Global Feedback / V.K. Vanag, A.M. Zhabotinskiy, I.R. Epstein // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – Vol. 104 – № 49 – P. 11566–11577.
111. Kheowan, O.U. Transition from local to global feedback control of spiral wave dynamics / O.U. Kheowan, V.S. Zykov, S.C. Müller // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4 – P. 1334–1338.
112. Zhirnov, V. V. Limits to binary logic switch scaling - A gedanken model / V. V. Zhirnov, R.K. Cavin, J.A. Hutchby, G.I. Bourianoff // *Proceedings of the IEEE*. – 2003. – Vol. 91 – P. 1934–1939.
113. Bérut, A. Experimental verification of Landauer’s principle linking information and thermodynamics / A. Bérut, A. Arakelyan, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Dillenschneider, E. Lutz // *Nature*. – 2012. – Vol. 483 – P. 187–189.
114. Rios, C. Integrated all-photonic non-volatile multi-level memory / C. Rios, M. Stegmaier, P. Hosseini, D. Wang, T. Scherer, C.D. Wright, H. Bhaskaran, W.H.P. Pernice // *Nature Photonics*. – 2015. – Vol. 9 – P. 725–732.
115. Toffoli, T. Nothing makes sense in computing except in the light of evolution / T. Toffoli // *International Journal of Unconventional Computing*. – 2005. – Vol. 1 – P. 3–29.
116. Ladd, T.D. Quantum computers / T.D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J.L. O’Brien // *Nature*. – 2010. – Vol. 464 – P. 45–53.
117. Zhu, S.L. Unconventional geometric quantum computation / S.L. Zhu, Z.D. Wang // *Physical Review Letters*. – 2003.
118. Watts, D.J. Collective dynamics of ‘small-world’ networks / D.J. Watts, S.H. Strogatz // *Nature*. – 1998. – Vol. 393 – P. 440–442.
119. Sourjik, V. Receptor clustering and signal processing in *E. coli* chemotaxis / V. Sourjik // *Trends in Microbiology*. – 2004. – Vol. 12 – P. 569–576.

120. Deco, G. Hierarchy of Information Processing in the Brain: A Novel 'Intrinsic Ignition' Framework / G. Deco, M.L. Kringelbach // *Neuron*. – 2017. – Vol. 94 – P. 961–968.
121. Kuhnert, L. A new optical photochemical memory device in a light-sensitive chemical active medium / L. Kuhnert // *Nature*. – 1986. – Vol. 319 – P. 393–394.
122. Steinbock, O. Navigating complex labyrinths: Optimal paths from chemical waves / O. Steinbock, Á. Tóth, K. Showalter // *Science*. – 1995. – Vol. 267 – P. 868–871.
123. Rambidi, N.G. Chemical reaction-diffusion implementation of finding the shortest paths in a labyrinth / N.G. Rambidi, D.D. Yakovenchuk // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 2001. – Vol. 63 – P. 026607.
124. Adamatzky, A. Binary collisions between wave-fragments in a sub-excitable Belousov-Zhabotinsky medium / A. Adamatzky, B. de L. Costello // *Chaos, Solitons and Fractals*. – 2007. – Vol. 34 – P. 307–315.
125. Adamatzky, A. Collision-based computing / A. Adamatzky, J. Durand-Lose // *Handbook of Natural Computing*. – 2012.
126. Adamatzky, A. Computing in nonlinear media and automata collectives / A. Adamatzky // *Computing in Nonlinear Media and Automata Collectives*. – 2001.
127. Adamatzky, A. Experimental implementation of mobile robot taxis with onboard Belousov-Zhabotinsky chemical medium / A. Adamatzky, B. de L. Costello, C. Melhuish, N. Ratcliffe // *Materials Science and Engineering C*. – 2004. – Vol. 24 – P. 541–548.
128. Tabata, O. Ciliary motion actuator using self-oscillating gel / O. Tabata, H. Hirasawa, S. Aoki, R. Yoshida, E. Kokufuta // *Sensors and Actuators, A: Physical*. – 2002. – Vol. 234.
129. Bar-Cohen, Y. Electroactive polymers as artificial muscles - Reality and challenges / Y. Bar-Cohen // *Collection of Technical Papers - AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference*. – 2001.
130. Vanag, V.K. Asymmetrical Concentration Fluctuations in the Autocatalytic Bromate-Bromide Catalyst Reaction and in the Oscillatory Belousov-Zhabotinsky Reaction in Closed Reactor: Stirring Effects / V.K. Vanag, D.P. Melikhov // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99 – № 48 – P. 17372–17379.
131. URL: <https://www.ni.com/en-us.html>.
132. Field, R.J. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system / R.J. Field, E. Koros, R.M. Noyes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1972. – Vol. 94 – № 25 – P. 8649–8664.
133. Kopell, N. in *Neural Control of Rhythms*, edited by A. H. Cohen, S. Rossignol, and S. Grillner / N. Kopell // *Wiley, New York*. – 1988.

134. Klinshov, V. V. Cross-frequency synchronization of oscillators with time-delayed coupling / V. V. Klinshov, D.S. Shchapin, V.I. Nekorkin // *Physical Review E*. – 2014. – Vol. 90 – № 4 – P. 42923.
135. Proskurkin, I.S. Inhibitory and excitatory pulse coupling of two frequency-different chemical oscillators with time delay / I.S. Proskurkin, A.I. Lavrova, V.K. Vanag // *Chaos*. – 2015. – Vol. 25 – № 6.
136. Vanag, V.K. Effects of stirring on photoinduced phase transition in a batch-mode Briggs-Rauscher reaction / V.K. Vanag, M. V. Alfimov // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97 – № 9 – P. 1884–1890.
137. Toiya, M. Synchronization of chemical micro-oscillators / M. Toiya, H.O. González-Ochoa, V.K. Vanag, S. Fraden, I.R. Epstein // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2010. – Vol. 1 – № 8 – P. 1241–1246.
138. Tompkins, N. Testing Turing's theory of morphogenesis in chemical cells / N. Tompkins, N. Li, C. Girabawe, M. Heymann, G.B. Ermentrout, I.R. Epstein, S. Fraden // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2014. – Vol. 111 – № 12 – P. 4397–4402.
139. Vanag, V.K. Excitatory and inhibitory coupling in a one-dimensional array of Belousov-Zhabotinsky micro-oscillators: Theory / V.K. Vanag, I.R. Epstein // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2011. – Vol. 84 – P. 066209.
140. Proskurkin, I.S. Inhibitory and excitatory pulse coupling of two frequency-different chemical oscillators with time delay / I.S. Proskurkin, A.I. Lavrova, V.K. Vanag // *Chaos*. – 2015. – Vol. 25 – № 6.
141. Ashwin, P. Dynamics on Networks of Cluster States for Globally Coupled Phase Oscillators / P. Ashwin, G. Orosz, J. Wordsworth, S. Townley // *SIAM Journal on Applied Dynamical Systems*. – 2007. – Vol. 6 – № 4 – P. 728–758.
142. Rabinovich, M.I. Chunking dynamics: Heteroclinics in mind / M.I. Rabinovich, P. Varona, I. Tristan, V.S. Afraimovich // *Frontiers in Computational Neuroscience*. – 2014. – Vol. 8 – P. 22.
143. Ke, H. Link weight evolution in a network of coupled chemical oscillators / H. Ke, M.R. Tinsley, A. Steele, F. Wang, K. Showalter // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2014. – Vol. 89 – P. 052712.
144. Li, N. Tunable diffusive lateral inhibition in chemical cells / N. Li, N. Tompkins, H. Gonzalez-Ochoa, S. Fraden // *European Physical Journal E*. – 2015. – Vol. 38 – P. 18.
145. Delgado, J. Coupled oscillations in a 1D emulsion of Belousov-Zhabotinsky droplets / J. Delgado, N. Li, M. Leda, H.O. González-Ochoa, S. Fraden, I.R. Epstein // *Soft Matter*. – 2011. – № 7 – P. 3155–3167.

146. Li, N. Combined excitatory and inhibitory coupling in a 1-D array of Belousov-Zhabotinsky droplets / N. Li, J. Delgado, H.O. González-Ochoa, I.R. Epstein, S. Fraden // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16 – № 22 – P. 10965–10978.
147. Tompkins, N. Creation and perturbation of planar networks of chemical oscillators / N. Tompkins, M.C. Cambria, A.L. Wang, M. Heymann, S. Fraden // *Chaos*. – 2015. – Vol. 25 – P. 064611.
148. Torbensen, K. Chemical communication and dynamics of droplet emulsions in networks of Belousov-Zhabotinsky micro-oscillators produced by microfluidics / K. Torbensen, F. Rossi, S. Ristori, A. Abou-Hassan // *Lab on a Chip*. – 2017. – Vol. 11 – P. 1179–1189.
149. Torbensen, K. Tuning the Chemical Communication of Oscillating Microdroplets by Means of Membrane Composition / K. Torbensen, S. Ristori, F. Rossi, A. Abou-Hassan // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121 – P. 13256–13264.
150. Gizynski, K. Chemical memory with states coded in light controlled oscillations of interacting Belousov-Zhabotinsky droplets / K. Gizynski, J. Gorecki // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19 – P. 6519–6531.
151. Proskurkin, I.S. Dynamics of a 1D array of inhibitory coupled chemical oscillators in microdroplets with global negative feedback / I.S. Proskurkin, V.K. Vanag // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20 – № 23 – P. 16126–16137.
152. Zhu, P. Passive and active droplet generation with microfluidics: a review / P. Zhu, L. Wang // *Lab on a Chip*. – 2017. – Vol. 17 – P. 34–75.
153. Rosenstein, M.T. A practical method for calculating largest Lyapunov exponents from small data sets / M.T. Rosenstein, J.J. Collins, C.J. De Luca // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 1993. – Vol. 65 – № 1–2 – P. 117–134.
154. Vanag, V.K. Dynamic modes in a network of five oscillators with inhibitory all-to-all pulse coupling / V.K. Vanag, V.O. Yasuk // *Chaos*. – 2018. – Vol. 28 – P. 033105.
155. Nkomo, S. Chimera and chimera-like states in populations of nonlocally coupled homogeneous and heterogeneous chemical oscillators / S. Nkomo, M.R. Tinsley, K. Showalter // *Chaos*. – 2016. – Vol. 26 – P. 094826.
156. Wickramasinghe, M. Spatially organized partial synchronization through the chimera mechanism in a network of electrochemical reactions / M. Wickramasinghe, I.Z. Kiss // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16 – № 34 – P. 18360–18369.
157. Panaggio, M.J. Chimera states in networks of phase oscillators: The case of two small populations / M.J. Panaggio, D.M. Abrams, P. Ashwin, C.R. Laing // *Physical Review E*. – 2016. – Vol. 93 – P. 012218.

158. Adamatzky, A. Reaction-Diffusion Computers / A. Adamatzky, B.D.L. Costello, T. Asai // Reaction-Diffusion Computers. – 2005.
159. Adamatzky, A. From Parallel to Emergent Computing / A. Adamatzky, S. Akl, G.C. Sirakoulis // CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, FL. – 2019.
160. Steinbock, O. Chemical wave logic gates / O. Steinbock, P. Kettunen, K. Showalter // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100 – P. 18970–18975.
161. Introduction to Parallel Computing, Second Edition / A. Grama, A. Gupta, G. Karypis, V. Kumar // Communication. – 2003.
162. Bostock, G. Programmable Logic Devices: Technology and Applications / G. Bostock // McGraw-Hill. – 1988.
163. GREBOGI, C. Chaos, Strange Attractors, and Fractal Basin Boundaries in Nonlinear Dynamics / C. GREBOGI, E. OTT, J.A. YORKE // Science. – 1987. – Vol. 238 – P. 632–638.
164. Milnor, J. On the concept of attractor / J. Milnor // Communications in Mathematical Physics. – 1985. – Vol. 99 – P. 177–195.
165. Feudel, U. Multistability and tipping: From mathematics and physics to climate and brain - Minireview and preface to the focus issue / U. Feudel, A.N. Pisarchik, K. Showalter // Chaos. – 2018. – Vol. 28 – P. 033501.
166. Minsky, M. Society of mind / M. Minsky // Artificial Intelligence. – 1991.
167. Kádár, S. Reaction mechanism for light sensitivity of the Ru(bpy)₃²⁺-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction / S. Kádár, T. Amemiya, K. Showalter // Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – Vol. 101 – P. 8200–8206.
168. Proskurkin I.S. Experimental verification of an opto-chemical “neurocomputer” / Proskurkin I.S., P.S. Smelov, V.K. Vanag // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 22 – P. 19359–19367.
169. Buzsáki, G. Neural Syntax: Cell Assemblies, Synapsembles, and Readers / G. Buzsáki // Neuron. – 2010. – Vol. 68 – P. 362–385.
170. Smelov, P.S. Experimental investigation of a unidirectional network of four chemical oscillators pulse-coupled through an inhibitor / P.S. Smelov, V.K. Vanag // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 91 – P. 1015–1020.
171. Smelov, P.S. Controllable switching between stable modes in a small network of pulse-coupled chemical oscillators / P.S. Smelov, I.S. Proskurkin, V.K. Vanag // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21 – № 6 – P. 3033–3043.
172. Proskurkin, I.S. Experimental Investigation of the Dynamical Modes of Four Pulse-Coupled Chemical Micro-Oscillators / I.S. Proskurkin, P.S. Smelov, V.K. Vanag // ChemPhysChem. – 2019. – Vol. 20 – № 17 – P. 2162–2165.

173. Smelov, P.S. A 'reader' unit of the chemical computer / P.S. Smelov, V.K. Vanag // R. Soc. Open Sci. – 2018. – Vol. 5 – P. 171495.
174. Vanag, V.K. Hierarchical network of pulse coupled chemical oscillators with adaptive behavior: Chemical neurocomputer / V.K. Vanag // Chaos. – 2019. – Vol. 29 – P. 083104.
175. Taylor, A.F. Insights into collective cell behaviour from populations of coupled chemical oscillators / A.F. Taylor, M.R. Tinsley, K. Showalter // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17 – P. 20047–20055.
176. Tompkins, N. An inexpensive programmable illumination microscope with active feedback / N. Tompkins, S. Fraden // American Journal of Physics. – 2016. – Vol. 84 – P. 150–158.
177. Tetz, J.F. Spiral wave chimera states in large populations of coupled chemical oscillators / J.F. Tetz, J. Rode, M.R. Tinsley, K. Showalter, H. Engel // Nature Physics. – 2018. – Vol. 14 – P. 282.
178. Proskurkin, I.S. New type of excitatory pulse coupling of chemical oscillators via inhibitor / I.S. Proskurkin, V.K. Vanag // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17 – № 27 – P. 17906–17913.
179. Mallphanov, I.L. Fabrication of New Belousov-Zhabotinsky Micro-Oscillators on the Basis of Silica Gel Beads / I.L. Mallphanov, V.K. Vanag // Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 124 – P. 272–282.
180. Epstein, I.R. Chemical oscillators in structured media / I.R. Epstein, V.K. Vanag, A.C. Balazs, O. Kuksenok, P. Dayal, A. Bhattacharya // Accounts of Chemical Research. – 2012. – Vol. 45 – P. 2160–2168.

Приложение А

Все переключения между ритмами НУ

Таблица А.1 Фазы микроосцилляторов блока ЦГР для осуществления переключений между ритмами.

	IP	AP	W	WR
IP		$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.7$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.7$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 8 \text{ с}$	$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.26$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.7$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.92$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 8 \text{ с}$	$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.92$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.85$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.65$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 10 \text{ с}$
AP	$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.7$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.7$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 8 \text{ с}$		$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.75$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.87$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.61$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 8 \text{ с}$	$\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.7$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.9$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 10 \text{ с}$
W	$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.92$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.69$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.81$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 13 \text{ с}$	$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.34$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.8$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.88$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 13 \text{ с}$		
WR	$\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.26$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.65$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.92$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 8 \text{ с}$	$\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.94$ $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.91$ $\Delta t_{\text{ПР}} = 10 \text{ с}$		

В левом столбце представлены начальные ритмы блока ЦГР, а в первой строке представлены конечные ритмы после перехода. Длительности переключающих импульсов $\Delta t_{\text{ПР}}$ различны для разных переходов. Верхний индекс k в $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ ($k = 10, 11, 12$) означает индекс ячейки ЦГР, которая получает импульсное возмущение. Серые ячейки для переходов $\text{WR} \rightarrow \text{W}$ и $\text{W} \rightarrow \text{WR}$ означают, что эти моды не сосуществуют при одних и тех же параметрах. Среди фаз $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ много значений, близких к 0.9. Это объясняется тем, что чувствительность БЖ ячеек к возмущению, измеряемая как $\Delta \varphi_k$, увеличивается с ростом $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$. Требуемые фазы $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ могут изменяться в диапазонах $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)} (1 \pm 0.2)$ для $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)} < 0.35$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)} (1 \pm 0.05)$ для $0.6 < \varphi_{\text{ПР}}^{(k)} < 0.75$ и $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)} (1 \pm 0.01)$ для $0.75 < \varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$, где $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ - значения, приведенные в таблице 2. Также следует обратить внимание, что если мы увеличиваем длительность $\Delta t_{\text{ПР}}$, фазы $\varphi_{\text{ПР}}^{(k)}$ могут быть уменьшены, и наоборот.

Чтобы доказать, что наше НУ хорошо работает и выполняет все переходы, мы демонстрируем все переходы между четырьмя ритмами ЦГР, вызванные ритмами в антенном блоке. На Рис. 48 мы сгруппировали два перехода: $\text{IP} \rightarrow \text{W}$ и $\text{IP} \rightarrow \text{WR}$. На Рис. 49 мы представляем все переходы из ритма AP: переход $\text{AP} \rightarrow \text{IP}$, $\text{AP} \rightarrow \text{W}$ и $\text{AP} \rightarrow \text{WR}$. На Рис. 50 показаны два перехода из ритма W: $\text{W} \rightarrow \text{IP}$ и $\text{W} \rightarrow \text{AP}$. И, наконец, на Рис. 51 показаны два перехода, $\text{WR} \rightarrow \text{IP}$ и $\text{WR} \rightarrow \text{AP}$.

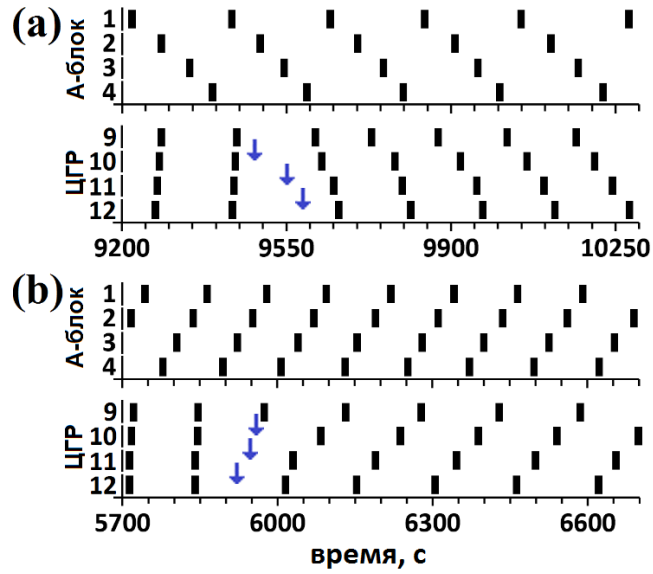


Рис. 48 – (а) Кинетика переключения IP → W. Параметры для А-блока: $\tau_A = 25$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 210$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 80$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 164$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\phi_{\text{IP}}^{(10)} = 0.26$, $\phi_{\text{IP}}^{(11)} = 0.7$, $\phi_{\text{IP}}^{(12)} = 0.92$, $\Delta t_{\text{IP}} = 8$ с. (б) Кинетика переключения IP → WR. Параметры для А-блока: $\tau_A = 55$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 119$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 40$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 126$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\phi_{\text{IP}}^{(10)} = 0.92$, $\phi_{\text{IP}}^{(11)} = 0.85$, $\phi_{\text{IP}}^{(12)} = 0.65$, $\Delta t_{\text{IP}} = 10$ с.

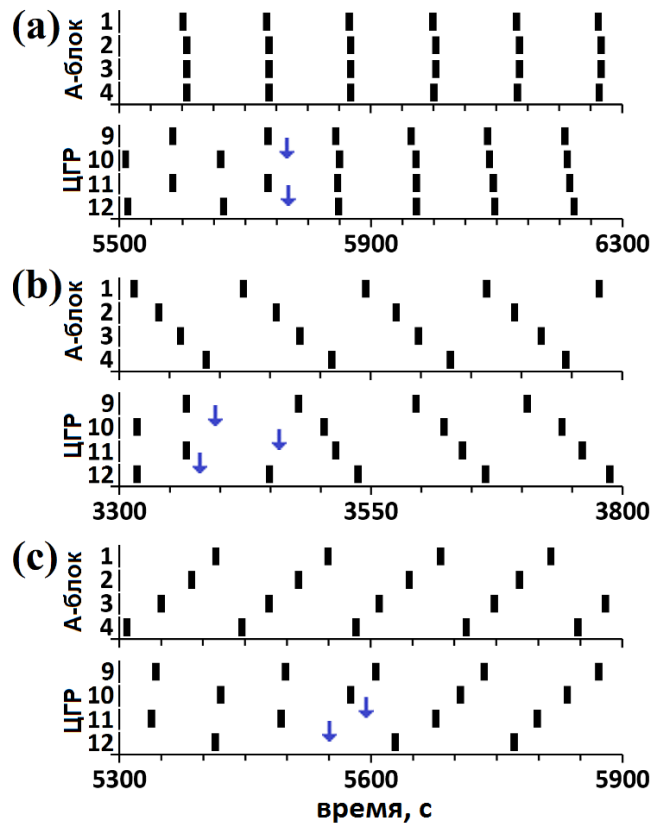


Рис. 49 – (а) Кинетика переключения AP → IP. Параметры для А-блока: $\tau_A = 102$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 130$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 10$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 153$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\phi_{\text{IP}}^{(10)} = \phi_{\text{IP}}^{(12)} = 0.7$, $\Delta t_{\text{IP}} = 8$ с. (б) Кинетика переключения AP → W. Параметры для А-блока: $\tau_A = 25$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 205$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 80$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 107$ с.

Параметры для переключающих импульсов: $\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.75$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.87$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.61$, $\Delta t_{\text{ПР}} = 8$ с. (с) Кинетика переключения АР $\rightarrow$ WR. Параметры для А-блока: $\tau_A = 55$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 120$ с; in the ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 10$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 151$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.7$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.9$, $\Delta t_{\text{ПР}} = 10$ с.

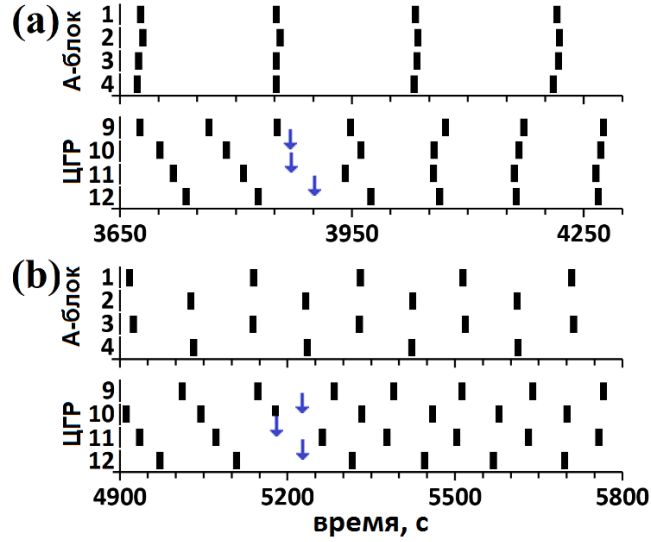


Рис. 50 – (а) Кинетика перехода $W \rightarrow \text{IP}$. Параметры для А-блока: $\tau_A = 160$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 178$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 45$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 90$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.92$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.69$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.81$, $\Delta t_{\text{ПР}} = 12.5$ с. (б) Кинетика перехода $W \rightarrow \text{AP}$. Параметры для А-блока: $\tau_A = 60$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 215$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 100$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 136$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.34$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.8$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.88$, $\Delta t_{\text{ПР}} = 13$ с.

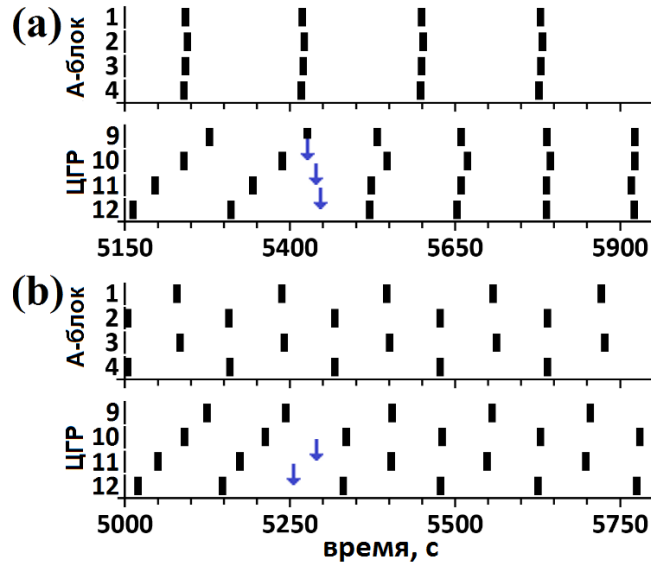


Рис. 51 – (а) Кинетика переключения $\text{WR} \rightarrow \text{IP}$. Параметры для А-блока: $\tau_A = 160$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 179$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 40$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 148$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\varphi_{\text{ПР}}^{(10)} = 0.26$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.65$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.92$, $\Delta t_{\text{ПР}} = 8$ с. (б) Кинетика переключения $\text{WR} \rightarrow \text{AP}$. Параметры для А-блока: $\tau_A = 50$ с, $\Delta t_A = 18$ с, $T = 157$ с; для ЦГР: $\tau_{\text{ЦГР}} = 10$ с, $\Delta t_{\text{ЦГР}} = 7$ с, $T = 123$ с. Параметры для переключающих импульсов: $\varphi_{\text{ПР}}^{(11)} = 0.94$, $\varphi_{\text{ПР}}^{(12)} = 0.91$, $\Delta t_{\text{ПР}} = 10$ с.

Приложение Б

Переключение IP $\rightarrow$ AP химического нейроморфного устройства с электронными блоками Р и Р_А

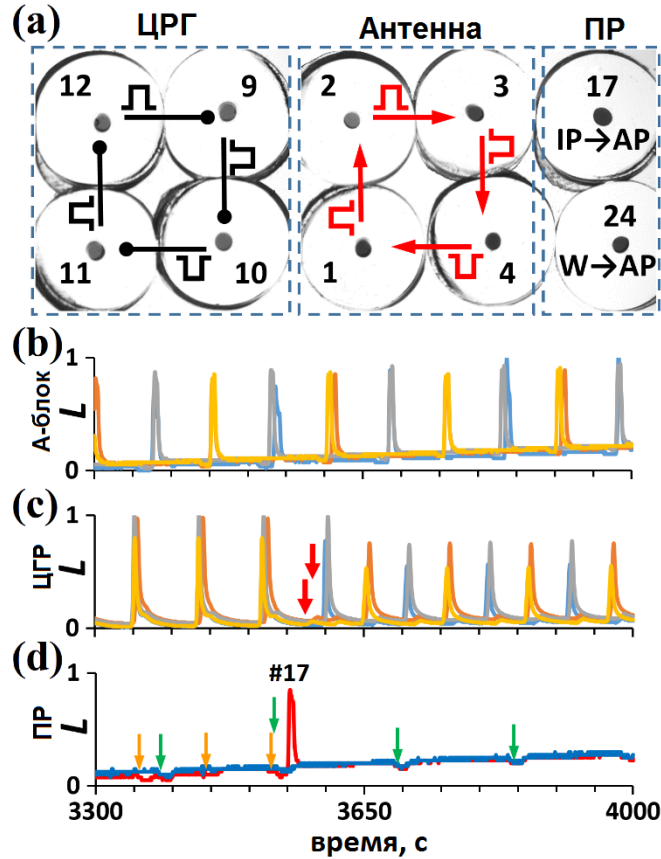


Рис. 52 – Переключение IP $\rightarrow$ AP для гибридной схемы НУ с использованием электронных блоков Р и Р_А. Ячейки блока ЦГР связаны ингибиторными импульсами, а ячейки А-блока связаны с помощью активаторных «инверсных» импульсов. Обе связи однонаправленные. Для переключения IP $\rightarrow$ AP используется только одна БЖ ячейка #17 блока ПР. Электронные блоки Р и Р_А не показаны на Рис. 52, но они такие же как и на Рис. 46(а). Связь между всеми блоками НУ такая же, как и на Рис. 45. Блок ПР получает импульсы от ридеров Р и Р_А [оранжевая и зеленая стрелка на панели (d)]. Эти импульсы обозначают, что блок ЦГР находится в ритме IP, а блок А в ритме AP. Это подтверждается кинетикой ячеек блока ЦГР [панель (b) при $t < 3600$ с] и А-ячеек [панель (c)]. При $t \approx 3540$ с оба импульса от блоков Р и Р_А приходят на ячейку #17 блока ПР одновременно. Эти одновременные импульсы вызывают спайк в ячейке #17, которая в свою очередь генерирует переключающие импульсы (с задержками $\tau_{\text{ПР}}^{(10)} = 29$ с, $\tau_{\text{ПР}}^{(12)} = 22$ с), которые приходят на диагональные ячейки #10 и #12 блока ЦГР при $t \approx 3580$ с. Последние импульсы переключают ЦГР из ритма IP в AP. Зеленые стрелки на панели (d) при $t > 3650$ с обозначают моменты времени, когда импульсы от блока Р_А приходят в ячейки #17 и #27, но эти импульсы не могут вызвать спайки, т. к. для возбуждения необходимо два одновременных импульса.