

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Исследование пространственно распределенных динамических систем методами вероятностного клеточного автомата

В.К. Ванаг

*Человек каждодневно и повсеместно встречается с распределенными динамическими системами. К ним можно отнести популяции животных и насекомых, само человеческое общество, сложные химические, технологические и геохимические процессы и многое другое. Понятно, что желательно иметь некоторый универсальный инструмент, позволяющий анализировать и моделировать сложнейшее поведение нелинейных динамических систем. Клеточные автоматы могут претендовать на роль такого инструмента. В предлагаемом обзоре основной акцент сделан на описание и анализ возможностей различных типов вероятностных клеточных автоматов (ВКА) таких, как DSMC (прямое моделирование методом Монте-Карло) и LGCA (реакционный клеточный автомат типа решеточного газа). Основным предназначением этих методов является моделирование пространственно распределенных динамических систем с учетом внутренних флуктуаций. На примере модели Вильямовского–Рёсслера и модели Орегонатора показано, как можно применять ВКА к решению таких задач, как: влияние флуктуаций на динамические режимы нелинейных систем; образование структур Тьюринга; влияние гидродинамических мод на поведение химических нелинейных систем (эффекты перемешивания); бифуркационное изменение динамического режима сложных систем в условиях ограниченной подвижности или низкой пространственной размерности; описание химических систем в микроэмульсиях.*

PACS numbers: 02.50.Ng, 02.70.Lq, 05.70.Ln, 87.10.+e

## Содержание

1. Введение (481).
  - 1.1. Что такое клеточные автоматы (КА)?
  - 1.2. В каких задачах нужны КА?
  - 1.3. Типы КА.
2. Простые, или классические КА (483).
3. КА-ОДУ (СМ) (486).
4. Метод решеточного газа, или метод LGCA (Lattice Gas Cellular Automats) (487).
5. Метод DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) (488).
6. Метод вероятностного клеточного автомата (ВКА) (489).
  - 6.1. Блок "Диффузия".
  - 6.2. Блок "Перемешивание".
  - 6.3. Блок "Химия".
7. Возможности методов LGCA, DSMC и ВКА на примере модели Вильямовского–Рёсслера (492).
  - 7.1. Достоинства и ограничения моделей LGCA, DSMC и ВКА.
  - 7.2. Модель Вильямовского–Рёсслера.
8. Примеры решения конкретных задач методом ВКА (496).
  - 8.1. Реакции типа  $X + Y \rightarrow 0$  и  $X + X \rightarrow 0$ .
  - 8.2. Тушение люминесценции в мицеллах ( $X + Y \rightarrow Y$ ).
  - 8.3. Эффекты перемешивания

в системе "активатор–ингибитор". 8.4. Связанные стохастические химические осцилляторы. 8.5. Другие задачи.

## 9. Заключение (502).

Список литературы (503).

## 1. Введение

## 1.1. Что такое клеточные автоматы (КА)?

История автоматов начинается, вероятно, с работ М.Л. Цетлина и его коллег [1–7]. Моделируя целесообразное поведение биологических систем в некоторой среде, т.е. такое поведение, которое позволяет системе приспособиться к внешнему миру, Цетлин создал в 60-х годах математический объект, получивший название *автомат* или *конечный автомат*. Прилагательное *конечный* определяет, что автомат может иметь только конечное число состояний. Автомат способен в дискретные моменты времени  $t = 1, 2, \dots$  воспринимать конечное число сигналов среды  $S$  (как правило,  $S = 0$  или  $S = 1$ ) и изменять в зависимости от них свое состояние. И наконец, автомат может производить конечное число действий, однозначно задаваемых состоянием автомата. Действия автомата вызывают ответную реакцию среды  $S$ , замыкая тем самым петлю обратной связи. В детерминистических автоматах сигнал среды  $S$  точно определяет, в какое состояние  $j$  должен перейти автомат, находящийся в состоянии  $i$ . В вероятностных автоматах этот переход задается некоторыми вероятностями  $a_{ij}(S)$ .

**В.К. Ванаг.** Объединенный институт химической физики РАН, Центр фотохимии РАН, 117421 Москва, ул. Новаторов 7А, Российская Федерация  
Тел. (095) 932-03-90. Факс (095) 936-12-55  
E-mail: Vanag@photch.chemphys.msk.su;  
Vanag@binah.cc.brandeis.edu

Статья поступила 26 августа 1998 г.,  
после доработки 25 декабря 1998 г.

Дополнением к теории поведения одиночных конечных автоматов явились работы американского математика Дж. фон Неймана по теории игр автоматов. Им же был введен термин "клеточные автоматы". Пытаясь смоделировать процесс самовоспроизведения биологических систем, фон Нейман придумал в 1966 г. [8] абстрактные дискретные динамические системы, которые и получили название *клеточные автоматы* (КА). Клеточный автомат [9–13] состоит из набора узлов (или клеток), обычно образующих регулярную решетку. Каждый узел (или ячейка) характеризуется некоторым дискретным набором целочисленных величин-переменных, которые могут принимать конечное число возможных значений. Состояния переменных в каждом узле синхронно изменяются через дискретные интервалы времени в соответствии с локальными детерминистическими или вероятностными правилами, которые могут зависеть от состояния переменных в ближайших соседних узлах. Эти правила не меняются со временем.

Если сравнивать КА и обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ), то одно из основных отличий первых от вторых заключается в локальности правил, с помощью которых описывается динамика системы. В случае применения ОДУ мы пользуемся некоторыми правилами изменения усредненных по всей системе величин — средних (например, концентраций). При этом мы *a priori* полагаем, что такие правила существуют. В случае КА существование таких обобщенных правил (или макроправил) необязательно. Достаточно знать законы развития системы на микро- или мезоуровне в небольших пространственных областях (ячейках), из которых состоит макросистема. Важно лишь, что эти локальные правила одинаковы для всех ячеек. Другим отличием КА от дифференциальных уравнений (ДУ) является использование не только дискретных, но и, как правило, целочисленных переменных. Дискретность переменных позволяет рассматривать большой класс разрывных недифференцируемых функций. Надо отметить, что дискретные свойства КА заметно уменьшаются при работе с большими значениями переменных, но никогда не исчезают. Всегда существует минимальный дискретный шаг изменения переменной. В случае же численного решения ОДУ или ДУ в частных производных можно уменьшать шаг дискретности до сколь угодно малых величин.

Локальность законов поведения и дискретность переменных позволяют при использовании КА естественным образом учитывать флуктуации или внутренние шумы системы без каких-либо дополнительных предположений. Для учета флуктуаций в случае применения ДУ используются стохастические ДУ, для решения которых необходимо дополнительно привлекать различные флуктуационно-диссипативные соотношения. Во многих случаях вывод таких соотношений является весьма трудоемкой задачей [14].

Совокупность таких свойств, как локальность правил поведения и дискретность переменных порождает порой совершенно непредсказуемое поведение распределенной дискретной системы. Непредсказуемость поведения (не путать с хаотичностью!) является еще одной отличительной чертой КА и в данном контексте носит скорее качественный характер. По КА имеется обширная литература (см., например, [9–13, 15–35]). В некоторых работах анализируются математические свойства абст-

рактных КА [9–12, 16, 20, 26, 28, 32, 36–42]. В других работах моделируются тонкие детали конкретных реакционно-диффузионных уравнений [15, 22–25, 29, 30, 33–35, 43–50].

## 1.2. В каких задачах нужны КА?

Часто основные особенности весьма сложной динамической системы могут быть отражены в простых правилах. Желание отыскать эти простейшие локальные правила, управляющие поведением сложной динамической системы, и является одной из причин популярности КА. Эта задача в некотором смысле аналогична обратной задаче химической кинетики: по поведению системы во времени определить правила, управляющие системой.

Наиболее эффективно КА используются при описании различных фазовых или бифуркационных переходов, где важно учитывать флуктуации, где коллективное поведение системы определяется локальным поведением составляющих ее элементов, при описании таких переходных процессов, когда система становится сильно неоднородной и представляется затруднительным определение каких-либо усредненных по всей системе переменных, способных адекватно отражать ее состояние в целом. В качестве нескольких примеров использования КА при анализе сложных систем можно указать следующие случаи. КА применяются: при анализе отпечатков пальцев [42, 51]; для описания фазовых переходов в физико-химических системах [52] и при анализе переходов "свободное движение – затор", случающихся при уличном движении машин по городу [53]; при анализе формообразования различных структур (например, рисунков раковин морских моллюсков или полос зебры) [26, 41, 54]; при анализе коллективного движения живых организмов (пчел, слизняков, птиц и др.) [19]; при нахождении оптимального пути для осмотра многочисленных разбросанных объектов [32] и во многих других случаях [18].

Обширный класс задач, в которых находят применение вероятностные КА, связан с влиянием флуктуаций на поведение нелинейных динамических систем, обладающих критическими или бифуркационными точками. Для решения таких задач традиционно используются управляющие уравнения и уравнения типа Ланжевена (см., например, [55]). Однако эти уравнения редко поддаются аналитическому решению. В основном они решаются для простых "точечных" систем, состоящих из одной-двух переменных. Применение управляющего уравнения к распределенным системам типа "реакция – диффузия" также хорошо известно [43, 56–60], но сопряжено с серьезными математическими трудностями.

При решении же задач типа "реакция – диффузия – конвекция" с учетом флуктуаций традиционные подходы становятся практически неприменимы. Эту "нишу" уверенно начинают занимать КА особого типа, которые подробно будут описаны в разделах 6–8. Здесь же только отметим, что при описании турбулентного движения большой популярностью пользуются модели "решеток" или модели клеточных автоматов, в которых каждая ячейка-клетка представляет микроэлемент жидкости ("крупнозернистая" структура жидкости) [61–63].

## 1.3. Типы КА

КА можно разделить на детерминистические и вероятностные, на однородные и неоднородные (неоднородные

КА способны описывать фрактальные структуры), на простые абстрактные и сложные, точно описывающие реальные системы. Возможны и другие критерии классификации КА. Например, Гутович [41, 42] делит клеточные автоматы на два класса: функционирующие на бесконечной и конечной решетках. В детерминистических КА состояние ячейки в последующий момент времени однозначно определяется состоянием этой ячейки и ее ближайших соседей в предыдущий момент времени. Такие КА принято называть *простыми* или *классическими*. Иногда используются правила, записанные в виде обыкновенных дифференциальных уравнений. В этом случае состояния ячеек задаются набором переменных, значения которых способны принимать любые действительные числа. Для таких автоматов дифференциальные уравнения решаются для каждой ячейки отдельно на протяжении фиксированного отрезка времени  $\Delta t$ , при этом каждая ячейка может иметь различные начальные условия. Такие КА мы будем называть *КА-ОДУ*. Этот класс КА очень плотно примыкает к ДУ в частных производных.

КА, в которых состояния ячеек в последующий момент времени определяются на основе некоторых вероятностей, называются *вероятностными КА* (ВКА) [64, 65]. В классических ВКА правила переходов имеют абстрактный характер и не связаны однозначно с реальными процессами, происходящими в моделируемой системе. В последнее десятилетие интенсивно развиваются работы по автоматам, в которых вероятности переходов напрямую выводятся из моделируемых процессов, например из процессов диффузии или из конкретных химических реакций. В таких автоматах при моделировании (точнее, при имитации или компьютерном эксперименте) некоего процесса для каждой ячейки автомата датчиком случайных чисел генерируется случайное число  $\theta$  ( $0 < \theta < 1$ ), которое сравнивается с вероятностью  $W$  реализации этого процесса. Если  $\theta < W$ , то процесс реализуется. К таким КА относятся метод реакционного решетчатого газа (LGCA), метод прямого симулирования Монте-Карло (DSMC) и метод вероятностного КА с применением процедуры Монте-Карло (ВКА). Все эти методы и способы нахождения величин  $W$  будут подробно описаны ниже.

Методы полной молекулярной динамики (МД), в которых прослеживается динамика всех частиц, присутствующих в системе, также можно отнести к КА. Такие исследования весьма трудоемки и вынужденно ограничены рассмотрением малого числа частиц на весьма ограниченном пространственном и временном масштабе. Имеется несколько примеров применения методов МД к системам, далеким от равновесия [66–68]. Модели LGCA, DSMC, ВКА занимают промежуточное положение между полной МД и макроскопическим описанием при помощи реакционно-диффузионных уравнений, к которым относятся модели КА-ОДУ и ДУ в частных производных.

## 2. Простые, или классические КА

Как мы уже отмечали выше, основная задача описания макросистемы с помощью КА сводится к нахождению таких локальных правил эволюции, которые, будучи применены к маленьким взаимодействующим элементам системы, позволяют эволюционировать всему

ансамблю этих элементов в соответствии с основными особенностями моделируемого макроявления. Шатэ и Манневиль [69], перебирая огромное количество правил работы простых КА (число различных КА по порядку величины равно  $(k^k)^d$ , где  $k$  — число различных состояний элементарной ячейки,  $d$  — число ее ближайших соседей), показали, что для некоторых КА их глобальное поведение не связано напрямую с локальной динамикой составляющих КА элементов (в этом, в частности, проявляется непредсказуемость КА). Возникает вопрос: как же тогда находить локальные правила, следуя которым, множество отдельных элементов системы в сумме будет воспроизводить желаемую динамику? Этот вопрос остается пока без ответа.

Систематизируя КА по их поведению, Уолфрам [10–12] выделил четыре класса КА. К первому классу относятся КА, которые вне зависимости от начальной конфигурации приходят со временем (за конечное число шагов) к однородному состоянию. Ко второму классу принадлежат КА, которые в процессе эволюции рожают простые периодические структуры при любых начальных конфигурациях. КА третьего класса порождают хаотические, меняющиеся со временем структуры. При этом имеется точная статистика появления этих структур и нет зависимости этой статистики от начальных условий. Можно сказать, что детерминистический хаос, порождаемый этими автоматами, стирает память о начальных условиях. К четвертому классу относятся КА, которые могут порождать распространяющиеся солитоноподобные структуры. Поведение автоматов четвертого класса зависит от начальной конфигурации всей сети элементов, и поэтому их можно использовать для создания элементов памяти в компьютерных вычислениях. КА четвертого класса не подчиняются статистике среднего поля, их коллективное поведение превосходит "сумму поведений" составляющих их элементов. Приведенная классификация имеет чисто феноменологическую природу, она не дает рецептов для конструирования желаемых правил поведения КА. Имеются и другие феноменологические критерии классификации многочисленных правил поведения простых КА [70–72].

Классические КА находят применение в задачах фильтрации сигнала [73], в криптографии [51], в задачах кристаллообразования, при анализе процессов образования агрегатов и кластеров [74] и во многих других областях. Однако наш основной интерес заключается в описании кинетики сложных химических реакций с учетом диффузии и конвекции. Как правило, точное количественное решение таких задач осуществляется с применением сложных вероятностных КА, о чем подробно будет рассказано в разделах 4–8. Тем не менее в некоторых случаях простые КА позволяют на качественном уровне объяснить динамику таких систем [14, 75–79].

В качестве примера применения простых КА к задачам типа "реакция–диффузия" можно привести модель Ооно и Кохмото [75–78], в которой каждая клетка автомата, если она не связана с соседними клетками, подчиняется циклической динамике, двигаясь во времени по маршруту  $0 - M - 1 - 0$ , где  $M$  — некоторое положительное число.

Для двумерной реализации этого КА символом  $A(i, j, t)$  обозначим состояние ячейки с пространственными координатами  $i$  и  $j$  в момент времени  $t$ . Величина

$A(i, j, t)$  может принимать одно из трех значений: 0, 1,  $M$ , и эволюционирует по правилам

$$A(i, j, t+1) = F(\bar{A}(i, j, t)),$$

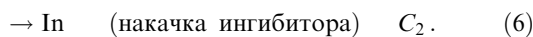
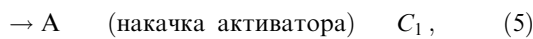
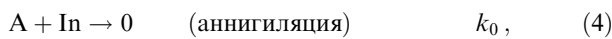
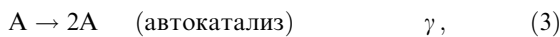
$$\bar{A}(i, j, t) = \alpha \sum_{(k,l) \in O} \frac{A(k, l, t)}{N} + (1 - \alpha)A(i, j, t), \quad (1)$$

где символ  $O$  обозначает ближайшую окрестность центральной клетки с координатами  $i$  и  $j$ , а  $N$  — число клеток в этой окрестности. В случае прямоугольной решетки к окрестности  $O$  могут принадлежать по договоренности четыре соседние клетки, имеющие общую грань с центральной клеткой, или восемь соседних клеток, имеющих общие вершины; параметр  $\alpha$  характеризует коэффициент диффузии (чем больше коэффициент диффузии, тем больше  $\alpha \in [0, 1]$ );

$$F(x) = \begin{cases} 1, & \text{если } 1,5 \leq x, \\ 0, & \text{если } 0,5 \leq x < 1,5, \\ M, & \text{если } x < 0,5. \end{cases} \quad (2)$$

В зависимости от параметров  $M$  и  $\alpha$  автомат Ооно – Кохмото может принадлежать к одному из перечисленных выше четырех классов по классификации Уолфрама. При различных  $M$  и  $\alpha$  для двумерного случая были обнаружены спиральные волны и движущиеся объекты типа планеров в игре "Жизнь" (о правилах игры "Жизнь" см., например, [80]), а для одномерного случая — волны, которые аннигилируют при столкновении или отражаются друг от друга [75–77].

В качестве примера использования простых, но уже вероятностных КА (ВКА) в задачах типа "реакция – диффузия – конвекция" рассмотрим систему "активатор – ингибитор". В работах [14, 79] в качестве такой системы были взяты реакции



При условии  $C_1 > C_2$  реакции (3)–(6) хорошо описывают автокаталитическую стадию размножения активатора  $A$  в таких известных колебательных реакциях, как реакции Белоусова – Жаботинского (БЖ) и Бриггса – Раушера (БР). Из системы ОДУ, описывающей реакции (3)–(6), следует, что когда концентрация  $[\text{In}]$  понижается до критической:

$$[\text{In}]_{\text{cr}} = \frac{\gamma}{k_0}, \quad (7)$$

в гомогенной хорошо перемешиваемой системе начинается автокаталитический рост активатора.

Простейшей моделью ВКА является однопараметрическая, в которой состояние каждой ячейки помимо целочисленных координат  $i, j$  характеризуется только целым числом  $S$ . При моделировании системы "активатор – ингибитор" число  $S$  можно связать с отношением между концентрациями  $[A]$  и  $[\text{In}]$ : чем больше  $S$ , тем больше  $[A]$  и тем меньше  $[\text{In}]$ . Рассмотрим способы описания диффузии, турбулентного перемешивания и химических реакций. Диффузию можно моделировать двумя различными способами в зависимости от пространственного масштаба, приписываемого элементарной

ячейке. Если мы полагаем, что ячейка достаточно велика и в ней содержится много частиц (сотни, тысячи и более), то влиянием флуктуаций можно пренебречь. В этом случае диффузионное перемешивание между соседними ячейками можно описывать усредняющей формулой [14]

$$S_1(t+1) = S_2(t+1) = \frac{S_1(t) + S_2(t)}{2}, \quad (8)$$

где  $S_1(t+1)$  и  $S_2(t+1)$  — состояния двух смежных ячеек в следующий дискретный момент времени  $t+1$ .

В том же случае, когда ячейке приписывается наномасштаб и она содержит мало частиц (единицы, включая и нуль), диффузию следует задавать вероятностным образом. Для этого необходимо определить вероятность  $W(S_1, S_2 | S'_1, S'_2)$  того, что в момент времени  $t+1$  состояния двух случайно выбранных соседних ячеек будут  $S'_1$  и  $S'_2$  при условии выполнения соотношения  $S_1 + S_2 = S'_1 + S'_2$ , где  $S_1$  и  $S_2$  — состояния этих же ячеек в момент времени  $t$ . При определении  $W(S_1, S_2 | S'_1, S'_2)$  можно исходить по крайней мере из двух различных представлений о массообмене. В одних работах полагают, что число частиц в результате массообмена между соседними клетками может изменяться не более чем на единицу (одношаговая модель) [79, 81], а в других работах допускается, что это может быть произвольное число [33, 34]. Важно лишь, чтобы конечное распределение числа ячеек по состояниям совпадало с соответствующим данной системе равновесным распределением, которое в большинстве случаев является пуассоновским или биномиальным. В рассматриваемом нами ВКА в качестве модели диффузии использовалась одношаговая модель. Следуя этой модели, вероятность  $W_-(S_1, S_2)$  того, что после массообмена между двумя клетками состояние  $S_1$  уменьшится на 1, а состояние  $S_2$  увеличится на 1, определялась как

$$W_-(S_1, S_2) = W(S_1, S_2 | S_1 - 1, S_2 + 1) =$$

$$= \frac{S_1}{S_1 + S_2} \left( 1 - \frac{S_2}{S_{\text{max}}} \right). \quad (9)$$

Вероятность  $W_+(S_1, S_2)$  обратного процесса определялась аналогичным соотношением

$$W_+(S_1, S_2) = W(S_1, S_2 | S_1 + 1, S_2 - 1) =$$

$$= \frac{S_2}{S_1 + S_2} \left( 1 - \frac{S_1}{S_{\text{max}}} \right), \quad (10)$$

где  $S_{\text{max}}$  — максимально допустимое состояние ячейки. Использование этого закона массообмена приводит в пределе  $t \rightarrow \infty$  к равновесному биномиальному распределению числа клеток по состояниям. Интенсивность диффузии определялась числом  $ND \times N_0$  случайно выбираемых пар соседних клеток за единицу времени, где  $ND$  — действительное число, а  $N_0$  — общее число клеток автомата. Варьируя  $ND$  (например, от 0 до 1), можно регулировать интенсивность диффузии в широких пределах.

Турбулентное движение можно рассматривать как результат наложения турбулентных пульсаций различных масштабов [82]. При малых числах Рейнольдса  $Re$  в системе существуют только крупномасштабные пульсации, соразмеримые с размером всей системы. По мере возрастания  $Re$  появляются все более и более мелкие пульсации. Для моделирования крупномасштабных

пульсаций на базовой решетке размера  $N \times N$  (например,  $2^8 \times 2^8$ ,  $N_0 = N \times N$ ) выбирались случайным образом квадраты со стороной  $\lambda_n = 2^n$ , где  $n = 7$ , а затем четыре квадранта каждого выбранного квадрата случайным образом переставлялись местами. Увеличение интенсивности перемешивания моделировалось последовательным добавлением все более мелких масштабов турбулентного движения, т.е. дополнительным выбором квадратов со стороной  $\lambda_n = 2^n$ , где  $n = 6, 5, \dots, 1$ , и соответствующей перестановкой составляющих их квадрантов (рис. 1). Числа выборов  $N_n$  квадратов со стороной  $\lambda_n$  в единицу времени были подобраны так, чтобы скорость перемещения элемента жидкости для каждого масштаба движения удовлетворяла закону Колмогорова–Обухова [82]. Было получено [14], что  $N_n \cong 2^{8(7-n)/3}$ . Картинки турбулентного перемешивания окрашенного квадрата представлены на рис. 2, из которого видно, что после четырех временных шагов черный квадрат разбивается на множество мелких фрагментов, заполняющих все пространство.

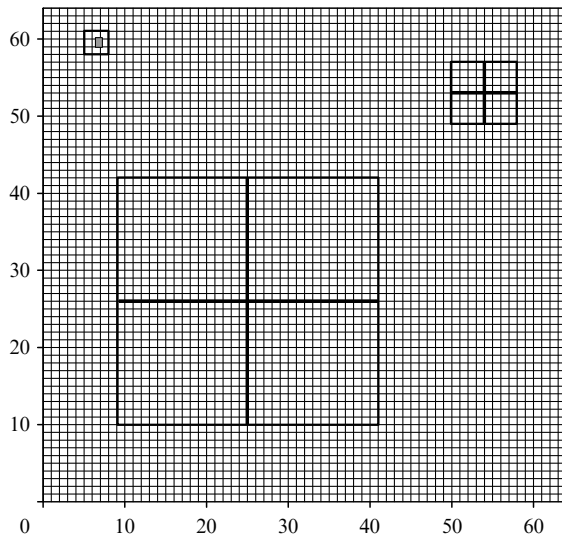


Рис. 1. Решетка размера  $64 \times 64$  элементарных ячейки. Крупный и средний квадраты, разбитые на четыре квадранта, представляют собой примеры выбираемых при моделировании турбулентности квадратов, квадранты которых случайным образом переставляются местами. Перестановки больших квадрантов моделируют крупномасштабные вихри, а маленьких квадрантов — мелкомасштабные вихри. Самый маленький квадрат размера  $3 \times 3$  с центральной выделенной клеткой очерчивает круг соседних клеток для одной произвольной клетки при моделировании диффузии.

Для моделирования химических реакций (3) и (4) были использованы [14, 79] вероятности увеличения  $W_+(S)$  и уменьшения  $W_-(S)$  состояния ячейки  $S$  на 1:

$$W_+(S) = \frac{1}{1 + \exp(2 + S_{cr} - S)}, \quad (11)$$

$$W_-(S) = \frac{1}{1 + \exp[2 + 2(S - S_{cr})]}. \quad (12)$$

При  $S < S_{cr}$  преобладает реакция аннигиляции (4), т.е.  $W_+(S) < W_-(S)$ , а при  $S_{cr} < S$  доминирует реакция автокатализа (3), т.е.  $W_-(S) < W_+(S)$ . Состояние  $S_{cr}$  соответствует критической концентрации ингибитора  $[In]_{cr} = \gamma/k_0$  (7). Если состояние  $i$ -й ячейки равнялось

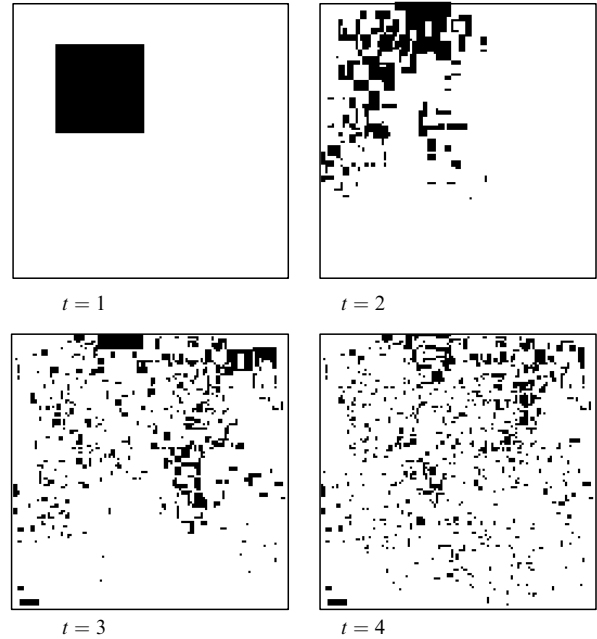


Рис. 2. Картинки базовой решетки  $N \times N = 2^8 \times 2^8$  при перемешивании черного квадрата размера  $80 \times 80$  элементарных ячеек при отсутствии диффузии ( $ND = 0$ ) для интенсивности перемешивания, характеризуемой размером наименьшего выбираемого квадрата со стороной  $\lambda_n = 2^3$  ( $Lev = 8 - 3 = 5$ ), в моменты времени  $t = 1, 2, 3, 4$ .

максимально допустимому значению  $S_{max}$ , то полагали, что  $W_+(S) = 0$ . Вероятности реакций (5) и (6) задавались постоянными числами  $W_+$  и  $W_-$ , не зависящими от состояния ячейки  $S$ :

$$W_+ = \frac{N_1}{N_0} < 1, \quad W_- = \frac{N_2}{N_0} < 1. \quad (13)$$

Число  $N_1$  ( $N_2$ ) определяет количество случайно выбираемых ячеек, в которых состояние  $S$  увеличивается (уменьшается) на 1 в результате работы источника активатора (ингибитора),  $N_1/N_2 = C_1/C_2$ .

Реализация всех вероятностных процессов осуществлялась следующим образом. Для каждой ячейки, а в случае моделирования диффузии для каждой пары соседних ячеек вычислялись соответствующие вероятности  $W$  по формулам (9)–(13). Далее, для каждого числа  $W$  и для каждой ячейки с помощью генератора случайных чисел выбрасывалось число  $\theta \in [0, 1]$ . Если выполнялось неравенство  $\theta < W$ , то соответствующий данной вероятности  $W$  процесс реализовался, если нет, то все оставалось без изменений. За один временной шаг последовательно моделировались молекулярная диффузия, химические реакции и турбулентное перемешивание. В ходе компьютерного эксперимента можно было следить, в частности, за функцией распределения  $p(S)$  числа ячеек по состояниям  $S$ , за средним состоянием ячеек  $\langle S \rangle$  и за дисперсией  $\sigma^2$ :

$$p(S) = \frac{N(S)}{N_0}, \quad (14)$$

$$\langle S \rangle = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} S p(S), \quad (15)$$

$$\sigma^2 = \sum_{S=S_{min}}^{S_{max}} (S - \langle S \rangle)^2 p(S), \quad (16)$$

где  $N(S)$  — количество ячеек с данным состоянием  $S$  (гистограмма).

Типичная зависимость  $\langle S \rangle$  от времени, полученная в ходе компьютерного эксперимента для не слишком больших коэффициентов диффузии, хорошо соответствует реальной кинетике в реакциях БЖ и в БР [14]. После индукционного периода  $T_{\text{ind}}$  наступает стадия быстрого экспоненциального подъема, сменяющаяся линейным ростом  $\langle S \rangle$ , вслед за чем система достигает своего предельного значения  $S_{\text{max}}$ . Для этих случаев зависимости  $T_{\text{ind}}$  от интенсивности перемешивания имеют S-образный вид, наблюдаемый в эксперименте. Однако при более интенсивных массообмене и перемешивании автокатализ мог не начаться вовсе, что не соответствует ни модели (3)–(6), ни эксперименту. Это может означать, что однопараметрическая модель, задаваемая вероятностями (9)–(13), неадекватно отражает двухпараметрическую модель (3)–(6).

Достоинством простых моделей ВКА является быстрота их счета и относительно разумные качественные результаты, согласующиеся с экспериментом. Вышеописанная модель позволила качественно описать некоторые экспериментальные факты: S-образную зависимость индукционного периода от интенсивности перемешивания, а также зависимость величины эффекта перемешивания от скорости приближения системы к критической точке, которая определяется разностью  $W_+ - W_-$ . Однако ни в этой модели, ни в других моделях простых КА нет прямой связи величины  $ND$  (или аналогичного параметра) с реальным коэффициентом молекулярной диффузии, функций типа (11)–(13) с вероятностями протекания реальных химических реакций. Время является условной величиной и не может быть соотносено с реальным временем процесса. Все эти недостатки не позволяют быть уверенными, что простые КА правильно описывают моделируемое явление.

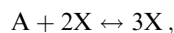
В заключение раздела 2 опишем, как с помощью простых КА можно моделировать реакции на нерегулярных решетках, имеющих фрактальную размерность. В качестве примера приведем решетку, изображенную на рис. 3. Это так называемый ковер Серпинского, который образуется из базовой матрицы размера  $3 \times 3$ , содержащей только 0 и 1. Если в качестве базовой выбрать

следующую матрицу:

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

и все единицы заменить в ней на базовую матрицу, а нули — на нулевую матрицу того же размера  $3 \times 3$ , то мы получим представленный на рис. 3 ковер Серпинского размера  $9 \times 9$ . Процедуру увеличения размера матрицы можно повторять сколь угодно большое число раз. Каждая единица в полученной таким образом конечной матрице означает, что это место занято частицей. Места, обозначенные нулями, не могут быть заняты никакой частицей. *Соседними* называются занятые места, отстоящие друг от друга на минимальное расстояние. Так, например, на рис. 3 узлы с координатами (3, 3), (3, 4) и (3, 5) имеют 4, 3 и 2 соседа соответственно. В качестве базовой может выступать и другая матрица с иным количеством и расположением нулей и единиц.

Ковер Серпинского использовался в качестве решетки при моделировании различных химических систем [83, 84]. При моделировании реакции



имеющей равные константы скоростей прямой и обратной реакций, был получен довольно интересный результат. Моделирование на решетках различных конфигураций, включая и ковер Серпинского, проводилось следующим образом [30, 31, 48, 84]. Случайно выбирался некоторый узел решетки, в котором могла находиться только одна частица: А или Х. Если этот узел имел в качестве соседей два Х-узла, то он менял свое состояние с А на Х или с Х на А в зависимости от того, какая частица находилась в этом узле. Оказалось, что равновесное отношение  $\langle A \rangle / \langle X \rangle = K$  всегда равно 1, если координационное число  $d$  больше 4 (число  $d$  определялось как усредненное количество соседних узлов). При уменьшении  $d$  ниже 4 величина  $K$  также уменьшалась, причем  $K$  зависело только от  $d$  и не зависело или слабо зависело от фрактальной размерности решетки. По всей видимости, фрактальность решетки приводит лишь к уменьшению подвижности частиц и никакого иного воздействия на реакцию не оказывает.

### 3. КА-ОДУ (СМ)

Основной идеей всех моделей типа КА-ОДУ является разбиение реакционного объема на равновеликие ячейки, и решение системы ОДУ независимо в каждой отдельной ячейке с различными начальными условиями. Отсюда и английское название этих моделей — Cellular Models (СМ) [85, 86]. В некоторых моделях пространственное расположение ячеек несущественно (случай турбулентного перемешивания), а в других количество соседних ячеек и размерность пространства играют определяющую роль (случаи распространения волн или образования стационарных пространственных структур в перемешиваемой среде).

В моделях КА-ОДУ предполагается, что клетка содержит очень большое число частиц, позволяющее применять ОДУ и непрерывные функции. Это обстоятельство оставляет только один способ для моделирования диффузии, а именно простое усреднение concentra-

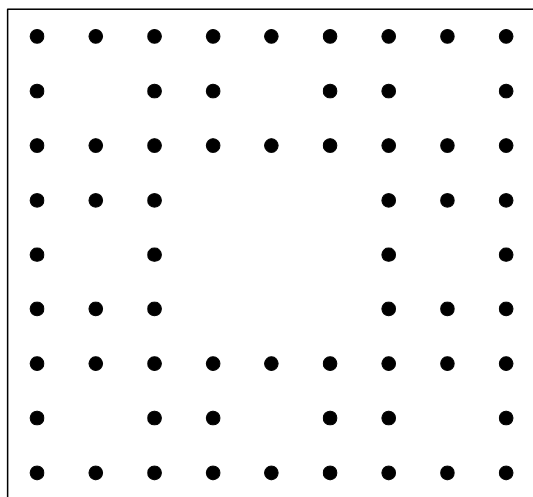


Рис. 3. Ковер Серпинского. Каждая точка занята частицей X или А.

ций по соседним ячейкам (типа формулы (8)), а в случае турбулентного перемешивания — по всем ячейкам. Строго говоря, модели КА-ОДУ не относятся к клеточным автоматам, так как состояния ячеек на протяжении некоторого отрезка времени  $\tau$  (время интегрирования ОДУ) изменяются непрерывным образом. Поэтому мы лишь кратко охарактеризуем этот способ моделирования, применяемый также в коалесцентно-дисперсных моделях (Coalescence Dispersion; CD) [85–88] и в моделях ИЕМ (Interaction by Exchange with the Mean) [89–92].

Флуктуации моделируются случайным введением новых ячеек с исходными начальными концентрациями вместо каких-либо старых ячеек (модель проточного реактора) [93] или путем использования датчика случайных чисел при задании начальных концентраций перед каждым временным отрезком интегрирования  $\tau$  (модель непроточного реактора) [94], или путем замены ОДУ на стохастические ДУ [88].

Модели типа КА-ОДУ занимают промежуточное положение между простыми КА и ВКА, а также между простыми КА и ДУ в частных производных. Эти модели уже позволяют учитывать роль внешних шумов и внутренних флуктуаций в реальных химических системах, хотя последнее делается довольно искусственно. С их помощью можно моделировать как реакции при турбулентном перемешивании [85, 86, 93–95], так и системы типа "реакция – диффузия" в распределенных средах [27].

#### 4. Метод решеточного газа, или метод LGCA (Lattice Gas Cellular Automata)

Метод реакционных клеточных автоматов (reactive LGCA), или просто метод LGCA [22–25, 35, 46, 96–98] был разработан для описания пространственно распределенных динамических систем на мезоскопическом уровне и основан на моделировании микроскопических соударений частиц. Базовой моделью метода LGCA являются методы LGA (Lattice Gas Automata), созданные для решения проблем гидродинамики [17, 18, 99–102]. Идея таких моделей заключается в конструировании относительно простых правил динамики, которые, однако, отражают основные существенные черты реального процесса столкновений частиц и обеспечивают быстрое моделирование турбулентности. Микроскопические законы сохранения массы, моментов и плотности энергии, на которых базируется метод LGA, отражают соответствующие макрозакон, входящие в уравнение Навье–Стокса.

В методе LGCA каждый узел решетки с координационным числом  $d$  (число ближайших соседних узлов) соответствует небольшому объему в реальном пространстве и занят реакционными частицами. Каждой частице приписывается дискретная скорость с единичной амплитудой и направлением вдоль одной из связей между соседними узлами. Пространственные координаты и время также являются дискретными величинами. По правилам LGCA в узлах не может находиться более одной частицы (аналог принципа Паули). Это ограничение определяет максимальное число частиц в узле, которое равно координационному числу решетки  $d$ . Обычно используют решетки с координационным числом  $d$ , равным 3, 4, 6 или 8.

Для моделирования диффузии частиц с различными коэффициентами диффузии в методе LGCA исполь-

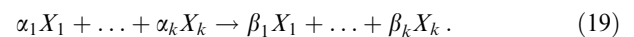
зуется несколько ( $k$ ) решеток, по которым диффундируют частицы только одного сорта. В таком мультирешеточном представлении различные решетки, которые мы будем обозначать  $L_j$  ( $j = 1, \dots, k$ ), где  $k$  — число различных сортов частиц, имеют одинаковые пространственные координаты, т.е. все решетки как бы наложены друг на друга. За каждый временной шаг частицы перемещаются на один шаг решетки в направлении, определенном их скоростью. Этот шаг передвижения обозначается оператором  $\mathbf{P}$  (propagation). Соударения, как реакционные, так и нереакционные (упругие), — это локальные события, которые происходят только в узлах решетки. Упругие соударения изменяют направление движения частицы случайным образом. Оператор этого процесса обозначается  $\mathbf{R}$  (random). Если в узле находится  $\alpha$  частиц, то число возможных конфигураций скоростей частиц есть

$$C_d^\alpha = \frac{d!}{(d-\alpha)! \alpha!}. \quad (18)$$

Вероятности всех конфигураций одинаковы. Следовательно, после столкновения частиц в узле выбирается произвольная конфигурация скоростей с вероятностью  $1/C_d^\alpha$ . Операция  $\mathbf{R}$  выполняется независимо для каждого узла всех  $k$  решеток.

В отсутствие химических реакций операция  $\mathbf{R}_j \cdot \mathbf{P}_j$  определяет свободное блуждание частиц по решетке  $L_j$ . В пределе больших расстояний эта операция определяет коэффициент молекулярной диффузии  $D_j$ . Несложные расчеты показывают [24, 25], что для гексагональной решетки ( $d = 6$ )  $D_j = D = 1/4$ , где  $D$  измеряется в единицах (шаг решетки)<sup>2</sup>/(временной шаг). Если операцию  $\mathbf{R}_j \cdot \mathbf{P}_j$  применять несколько раз ( $m_j$  раз) за один временной шаг, то коэффициент диффузии может быть увеличен в  $m_j$  раз:  $D_j = m_j D$ . Следует отметить, что свободное блуждание частиц по решетке не является независимым от других частиц, так как две частицы не могут иметь одинаковую скорость. С учетом реакционных превращений столкновения частиц также нельзя считать независимыми. Действительно, появление в узле новой частицы с определенной скоростью автоматически запрещает другим частицам иметь такую же скорость. Однако если реакционные столкновения редки, то этим можно пренебречь.

Реакционные столкновения, изменяющие число частиц и их скорости, связывают диффузионную динамику на различных решетках  $L_j$ . Оператор химических превращений  $\mathbf{C}$  (chemical) определяет вероятность реакции, т.е. вероятность перехода от числа частиц  $\alpha_j$  перед реакцией к числу частиц  $\beta_j$  того же сорта  $X_j$  после реакции в том же узле решетки. Оператор  $\mathbf{C}$  полностью определяется матрицей вероятностей  $P(\alpha|\beta)$  перехода от конфигурации реагирующих частиц  $\alpha$  к конфигурации продуктов реакции  $\beta$ , где  $\alpha = \{\alpha_1, \dots, \alpha_k\}$ ,  $\beta = \{\beta_1, \dots, \beta_k\}$ . Матрица  $P(\alpha|\beta)$  определяет вероятность локального протекания химической реакции



В методе LGCA рассматривается случай, когда индексы  $\alpha$  меняются на единицу, или, точнее, на разность стехиометрических коэффициентов, согласно механизму химических реакций. Диагональные элементы матрицы  $P(\alpha|\beta)$

равны вероятности того, что реакция не произойдет в данном узле на данном временном шаге. В более поздней версии метода LGCA ограничение на число частиц в одном узле снято [25]. В этом случае для реакции (19) или для реакции



где  $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_k)$  — вектор  $k$  химических частиц,  $v_r^i$  и  $v_p^i$  — векторы стехиометрических коэффициентов для реагентов и продуктов,  $k_i$  и  $k_{-i}$  — константы прямых и обратных скоростей реакций, символ  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) обозначает номера различных элементарных реакций, матрица  $P(\alpha|\beta)$  определяется процессами рождения-гибели как

$$P(\alpha|\beta) = \tau \sum_{i=1}^n \left\{ k_i \prod_{j=1}^k \left[ \frac{\alpha_j!}{(\alpha_j - v_{r,j}^i)!} \delta(\beta_j, \alpha_j + v_{p,j}^i - v_{r,j}^i) \right] + k_{-i} \prod_{j=1}^k \left[ \frac{\alpha_j!}{(\alpha_j - v_{p,j}^i)!} \delta(\beta_j, \alpha_j - v_{p,j}^i + v_{r,j}^i) \right] \right\}. \quad (21)$$

Параметр  $\tau$  выбирается таким образом, чтобы все элементы матрицы  $P(\alpha|\beta)$  были меньше 1. Формула (21) отражает лишь тот факт, что реакции происходят в соответствии с реакционным механизмом и с вероятностями, пропорциональными константам скоростей и числу частиц в узле решетки. Символ Кронеккера  $\delta(\beta_j, \alpha_j + v_{p,j}^i - v_{r,j}^i)$  постулирует, что конечная конфигурация частиц  $\beta$  может принимать только значения, соответствующие стехиометрии реакции.

В серии работ было показано, что метод LGCA правильно воспроизводит спектр флуктуаций в равновесных системах [103–105]. Методом LGCA исследовано влияние флуктуаций на распространение химических волн, на рост зародышей в бистабильных химических системах [22], на поведение возбудимых сред и образование структур Тьюринга [23, 46], на процессы гетерогенного катализа, а также на колебательное и хаотическое поведение химических систем [24, 25, 35].

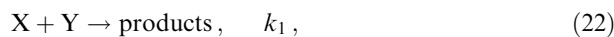
В заключение отметим, что метод LGCA основан на вычислении суммарных вероятностей изменения числа частиц во всех реакциях, в которых эти частицы участвуют. Такой подход порождает весьма громоздкие выражения для матрицы вероятностей  $P(\alpha|\beta)$ , если система состоит из нескольких реакций и если одна и та же частица участвует более чем в одной реакции. Иной подход развит в методах DSMC и ВКА, в которых вычисляются вероятности протекания отдельных реакций, а не суммарного изменения числа частиц.

## 5. Метод DSMC (Direct Simulation Monte Carlo)

В методе DSMC [15, 43, 57, 106–116] реагирующие частицы рассматриваются в виде разреженного газа, состоящего из частиц-твердых сфер (газ Больцмана). Компьютерный алгоритм описания такой системы был предложен Бёрдом [109, 111]. Оказалось, что метод DSMC позволяет моделировать реакционно-диффузионные уравнения и дает очень хорошее совпадение с экспериментальными данными [109, 110, 112, 116] и с данными, полученными методом полной молекулярной динамики.

Детальное описание метода DSMC можно найти в [111, 113]. Здесь мы лишь кратко опишем основные принципы этого метода. Вначале все частицы-шарики рассортировываются по пространственным ячейкам, линейный размер которых  $l$  соизмерим с длиной свободного пробега  $\lambda$ . Время изменяется дискретно на величину  $\tau$ , соизмеримую со средним временем между соударениями частиц. Ячейки предполагаются гомогенными. Это означает, что все частицы внутри ячейки имеют одинаковую вероятность столкнуться, не зависящую от пространственного положения частиц внутри ячейки. Это ключевое предположение позволяет сократить время счета на три порядка по сравнению с методом молекулярной динамики. Заметим, что эти ячейки эквивалентны так называемым максимальным объемам полного смешения (МОПС), которые были введены Ю.М. Романовским [117], и родственны физически бесконечно малым объемам для газа Больцмана, которые использует Ю.Л. Климонтович [55, 118].

На практике в методе DSMC используется порядка  $10^5$  частиц, рассортированных приблизительно по  $10^2$  ячейкам [15, 43]. Все частицы имеют одинаковую массу  $m$  и диаметр  $d$ ;  $m = d = 1$ . Скоростям частиц и температуре также приписываются единичные значения. Задается плотность числа частиц (порядка  $10^{-2}$  частиц на  $d^3$ ) и высчитывается длина свободного пробега  $\lambda$  для упругих столкновений (например,  $\lambda \cong 100d$ ). Затем высчитываются коэффициент диффузии  $D$  и частота столкновений  $\nu$  (в безразмерных единицах). В методе DSMC рассматриваются только бимолекулярные реакции. Для реакции типа



скорость считается пропорциональной константе  $c_1$ , определяемой как

$$c_1 = \nu k_{1,r}, \quad (23)$$

где  $\nu$  — частота столкновений,  $k_{1,r}$  — доля реакционных столкновений. Константа  $c_1$  имеет размерность  $\text{с}^{-1}$  и может рассматриваться как частота реакционных столкновений. Задание доли реакционных столкновений для всех реакций полностью определяет всю систему. Было показано [43], что для получения правильных результатов, совпадающих с решением управляющего уравнения, размер ячейки  $l$  должен равняться длине свободного пробега в расчете на реакционные столкновения. Например, если для самой быстрой реакции доля реакционных столкновений равна 0,5 или 0,2, то  $l = 2\lambda$  или  $l = 5\lambda$  соответственно.

Константы типа  $c_1$  и обычно используемые в химической кинетике бимолекулярные константы  $k_1$  соотносятся как [119–121]

$$c_1 = \frac{k_1}{VN_A}, \quad (24)$$

где  $V$  — полностью перемешиваемый гомогенный реакционный объем (объем ячейки),  $N_A$  — число Авогадро. Для реакции типа



соотношение между  $k_2$  и  $c_2$  следующее:

$$c_2 = \frac{2k_2}{VN_A}. \quad (26)$$



Теперь нам осталось только определить, как задавать дискретный интервал времени  $\tau$  и в какой последовательности выполнять реакции, если их много. Для этого необходимо найти функцию плотности вероятности  $P(\tau, \mu)$ , определяющую вероятность  $P(\tau, \mu) d\tau$  того, что в объеме  $V$  ближайшая реакция произойдет за бесконечно малый интервал времени  $(t + \tau, t + \tau + d\tau)$  и этой реакцией будет  $\mu$ -я реакция, где  $\mu = 1, 2, \dots, n$ . Плотность вероятности  $P(\tau, \mu) d\tau$  определяется как [120]

$$P(\tau, \mu) = a_\mu \exp(-a_0\tau), \quad (27)$$

где  $a_\mu = N_X N_Y c_1$ , если  $\mu$ -я реакция имеет вид (22), и  $a_\mu = N_X(N_X - 1)c_2/2$ , если  $\mu$ -я реакция имеет вид (25);  $N_X$  и  $N_Y$  — количества частиц X и Y в объеме  $V$ ,

$$a_0 \equiv \sum_{i=1}^n a_i. \quad (28)$$

Заметим, что  $P(\tau, \mu)$  зависит от всех констант реакций и от числа частиц всех реагентов.

Алгоритм нахождения интервала времени  $\tau$ , через который должна произойти  $\mu$ -я реакция, основан на следующем преобразовании:

$$P(\tau, \mu) = a_\mu \exp(-a_0\tau) = P_1(\tau)P_2(\mu),$$

где

$$P_1(\tau) = a_0 \exp(-a_0\tau), \quad (29)$$

$$P_2(\mu) = \frac{a_\mu}{a_0}. \quad (30)$$

Сумма всех величин  $P_2(\mu)$  при суммировании от  $\mu = 1$  до  $\mu = n$  равна 1. Поэтому достаточно получить одно случайное число  $\theta_1$  такое, что  $0 < \theta_1 < 1$ , и посмотреть, какому интервалу  $P_2(\mu)$  на отрезке  $[0, 1]$  оно принадлежит. Математически операция определения  $\mu$  записывается следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{\mu-1} a_i < \theta_1 a_0 < \sum_{i=1}^{\mu} a_i, \quad (31)$$

т.е. ищется такое  $\mu$ , которое удовлетворяет неравенствам (31). Временной интервал  $\tau$  также определяется с использованием только одного случайного числа  $\theta_2$ :

$$\tau = \frac{1}{a_0} \ln \frac{1}{\theta_2} \quad (32)$$

в соответствии с выражением (29) для  $P_1(\tau)$ . После определения интервала  $\tau$  и  $\mu$ -й реакции текущее время  $t$  увеличивается до  $t + \tau$  и выполняется  $\mu$ -я реакция в соответствии с ее стехиометрией. За один цикл программы выполняется только одна из  $n$  реакций, что делает работу программы довольно медленной. Тем не менее описанный способ компьютерного моделирования является точным и адекватен решению управляющего уравнения [59] для одной хорошо перемешиваемой ячейки объема  $V$ .

Диффузия (или прыжок) частицы из одной ячейки в другую, соседнюю ячейку рассматривается в методе DSMC как еще один дополнительный канал изменения числа частиц в ячейке, который имеет свою собственную

вероятность реализации [121]. Применение метода DSMC к многочисленным ячейкам клеточного автомата в том виде, в котором он только что был описан, представляется несколько затруднительным, так как интервал времени  $\tau$  для каждой ячейки оказывается иным и становится невозможным выполнение операций массообмена для некоторого момента времени  $t$  одновременно для двух соседних ячеек. Если величина  $\tau$  одинакова для всех ячеек, эти трудности исчезают. В [122] предложено определять  $\tau$  как

$$\tau = \frac{1}{a_0}. \quad (33)$$

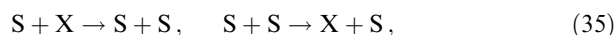
Считается, что выражение (33) хорошо аппроксимирует  $\tau$ , так как  $1/a_0$  является средним случайной величины (32). При этом за один цикл (т.е. за одно обращение к ячейке) также выполняется только одна реакция, определяемая из (31).

Другой способ заключается в выборе достаточно малого и постоянного на всей временной шкале интервала  $\Delta t$  и в сравнении вероятностей всех  $n$  реакций с  $n$  случайными числами [123, 124]. В этом случае может оказаться (в зависимости от того, какие случайные числа выпадут), что за интервал  $\Delta t$  не произойдет ни одной реакции или произойдут все  $n$  реакций. Вероятно, из-за трудностей в выборе  $\tau$  (или  $\Delta t$ ), а также из-за медленности работы программы существует мало работ, в которых метод DSMC применяется к исследованию пространственно распределенных систем [43].

Так как методом DSMC моделируются только бимолекулярные реакции, то без дополнительных ухищрений невозможно смоделировать мономолекулярные и тримолекулярные реакции. Например, реакции уничтожения или подкачки молекул X, которые в обычной форме записываются как



в методе DSMC записываются в следующем виде:



где S — это частицы "растворителя", концентрация которых поддерживается постоянной. Это постоянство достигается путем введения некоторого дополнительного сорта частиц A, которые ни в какой реакции не участвуют, но могут превращаться в S, а частицы S — обратно в A так, чтобы число частиц S в ходе реакций (35) в каждой ячейке не изменялось.

Метод DSMC в наилучшей степени применим к таким реакциям, в которых: имеются только бимолекулярные реакции; характерное время всех элементарных реакций приблизительно совпадает; число элементарных реакций мало. Имеются примеры удачного применения метода DSMC к анализу термических нестабильностей [107] и химических колебаний [106, 114, 115].

## 6. Метод вероятностного клеточного автомата (ВКА)

Для решения наиболее трудных задач типа "реакция — диффузия — конвекция + флуктуации" был разработан метод вероятностного клеточного автомата с применением процедуры Монте-Карло (ВКА-МК или просто

ВКА) [33, 34]. Клеточный автомат представляет собой регулярную решетку, состоящую из  $N^2 = N_0$  элементарных ячеек (см. рис. 1). Форма решетки может быть не только квадратной, но и прямоугольной с сильно различающимися длинами сторон. Каждая ячейка характеризуется некоторым набором целых чисел: числом молекул соответствующего сорта в данной ячейке (например,  $n_X, n_Y, n_Z$  в случае трех сортов молекул X, Y и Z) и своими координатами ( $i$  и  $j$ ).

Ячейке приписывается также определенный объем  $V_m$  и линейный размер  $l = (V_m)^{1/3}$ . Объем  $V_m$  используется при задании вероятностей протекания химических реакций в ячейках. Все ячейки считаются гомогенными. Это условие накладывает ограничения как на характерный размер, так и на характерное время:

$$l < l_{\text{corr}} = (D_0 \tau_{\text{chem}})^{1/2}, \quad \tau_{\text{diff}} \equiv \frac{l^2}{D_0} < \tau_{\text{chem}}, \quad (36)$$

где  $\tau_{\text{chem}}$  — характерное время химической реакции, а  $D_0$  — коэффициент молекулярной диффузии [125]. Размер ячеек не должен также превышать размера самых маленьких турбулентных вихрей. Следовательно, он не должен превышать размера Колмогорова  $L_K$ , который представляет собой внутренний масштаб турбулентности, определяющий расстояния, на которых вязкость жидкости начинает играть заметную роль [82]. Оценки показывают, что  $l$  не должно превышать 1–10 мкм.

Методом ВКА независимо моделируются три процесса: молекулярная диффузия (в программе моделируется блоком "Диффузия"); химические реакции (блок "Химия"); турбулентное перемешивание (блок "Перемешивание"). При моделировании диффузии и турбулентного перемешивания использовались, как правило, периодические граничные условия, т.е. клетки одного края решетки считались в контакте с клетками противоположного края.

### 6.1. Блок "Диффузия"

В методе ВКА процесс моделирования диффузии значительно ускорен благодаря отказу от одношагового процесса [81]. Было предположено, что массообмен между двумя соседними ячейками происходит следующим образом: на короткое время ячейки сливаются, за время слияния их содержимое полностью перемешивается, а затем пара распадается на две равновеликие ячейки прежнего размера. Такой процесс происходит, например, при массообмене между водными нанокляпями обращенной микроэмульсии [126, 127]. Для такого механизма вероятность  $W(m, k|r, s)$  того, что в момент времени  $t + \text{StepDif}$  в двух произвольных соседних клетках будет  $m$  и  $k$  молекул одного сорта, если в момент времени  $t$  в них находилось соответственно  $r$  и  $s$  молекул, где  $r + s = m + k$ , а  $\text{StepDif}$  — некоторый постоянный момент времени, соответствующий одному временному шагу при моделировании диффузии, задается биномиальным распределением

$$W(m, k|r, s) = \frac{(r+s)!}{k!m!} q^k (1-q)^m, \quad (37)$$

где  $q$  — отношение объема ячейки к сумме объемов двух слившихся ячеек (в нашем случае равновеликих ячеек, поэтому  $q = 1/2$ ). Подчеркнем, что интервал времени  $\text{StepDif}$  является реальным временем, которое измеряется в секундах. Соседними в данной модели назы-

ваются восемь клеток, окружающих центральную клетку (см. рис. 1).

Нахождение чисел  $m$  и  $k$  производится следующим образом. Вначале случайным образом выбирается пара соседних ячеек и для нее определяется сумма  $r + s$ . Далее генерируется случайное число  $\theta \in (0, 1)$  и ищется такое  $k$ , которое удовлетворяет неравенствам

$$\sum_{h=0}^k W(r+s-h, h|r, s) < \theta \leq \sum_{h=0}^{k+1} W(r+s-h, h|r, s), \quad (38)$$

$m = r + s - k$ . Аналогичная операция представлена формулой (31) в разделе 5.

Интенсивность массообмена регулируется величиной  $\text{StepDif}$  и параметром  $ND$ , определяющим число случайно выбранных пар соседних клеток  $ND \times N_0$  за один временной шаг  $\text{StepDif}$ . Массообмен осуществляется независимо для каждого сорта молекул. Этому соответствуют различные числа  $ND$ , например  $ND_X, ND_Y$  и  $ND_Z$  для трех типов частиц. Как правило, число  $ND$  не превышает 0,5. Отношение  $ND/\text{StepDif}$  определяет константу (или частоту) перескока  $k_{\text{ex}}$  частицы в произвольную соседнюю клетку [33]:

$$k_{\text{ex}} = \frac{ND}{\text{StepDif}}. \quad (39)$$

Для гомогенных водных растворов величины  $k_{\text{ex}}$  и  $V_m$  (или  $l$ ) связаны через коэффициент диффузии  $D_0$ :

$$D_0 \cong k_{\text{ex}} l^2. \quad (40)$$

В тех же случаях, когда нет прямой связи между  $D_0, V_m$  и  $k_{\text{ex}}$ , например, для водных капель обращенной микроэмульсии, величины  $V_m$  и  $k_{\text{ex}}$  могут быть независимыми переменными.

Справедливость предложенного закона массообмена была проверена на примере различных задач математической физики. Например, хорошо известно, что динамика размывания резкой границы между двумя исходно однородными областями с различными концентрациями какого-либо вещества подчиняется в одномерном случае следующему закону [128]:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{2(\pi D_0 t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right). \quad (41)$$

Полагая для двумерной решетки, что  $c(x) = \langle n_{Z,i} \rangle$ , где  $\langle n_{Z,i} \rangle$  — усредненное по ячейкам  $i$ -го столбца число частиц Z, а номер столбца  $i$  заменяет координату  $x$ , и полагая, что исходные числа частиц  $n_{Z,i}$  в ячейках левой и правой половинок решетки соответственно равны  $n_1$  и  $n_2$  (например,  $n_1 = 100, n_2 = 0$ ), методом ВКА автор получил [33] точно такой же закон изменения величины  $\langle n_{Z,i} \rangle$ , что и (41). Также было показано, что среднеквадратичное перемещение частицы  $\langle r^2 \rangle$  пропорционально коэффициенту молекулярной диффузии  $D_0$  и времени  $t$ :  $\langle r^2 \rangle \propto D_0 t$ . Важным тестом применимости используемого нами закона диффузии (формулы (37) и (39)) является также то, что любое начальное распределение числа частиц по ячейкам становится в пределе  $t \rightarrow \infty$  пуассоновским (при отсутствии химических реакций).

### 6.2. Блок "Перемешивание"

В качестве основных принципов при моделировании турбулентности в методе ВКА использованы идеи, описанные в разделе 2, а именно была учтена иерархия

масштабов турбулентного движения. Модернизация заключается в частоте запуска блока программы "Перемешивание" и в несколько ином задании размеров выбираемых квадратов. Блок "Перемешивание" запускается через равномерные интервалы времени StepMix, причем интервал StepMix так же, как и StepDif, измеряется в секундах. Сторона квадрата  $L$  ( $L < N$ ), выбираемого в произвольном месте решетки, случайным образом может принимать одно из допустимых по программе значений. Интенсивность перемешивания регулируется временным шагом StepMix и масштабом наименьшего из выбираемых квадратов.

Сочетание работы блоков "Перемешивание" и "Диффузия" позволяет определить константу скорости перемешивания  $k_{mix}$ . Это можно делать в компьютерных экспериментах по перемешиванию двух равных половинок решетки, ячейки которых имеют в начальный момент времени различные состояния (так же, как и в экспериментах по тестированию блока "Диффузия"). Получая зависимости  $\sigma^2$  от времени и аппроксимируя разность  $\sigma^2 - \sigma_{eq}^2$  выражением

$$(\sigma_0^2 - \sigma_{eq}^2) \exp(-k_{mix}t), \tag{42}$$

где  $\sigma^2$  — дисперсия, определяемая по формулам (15) и (16);  $\sigma_0^2$  — дисперсия в момент времени  $t = 0$ ;  $\sigma_{eq}^2$  — равновесное значение дисперсии при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\sigma_{eq}^2 = \langle n \rangle$ ; можно легко найти коэффициент  $k_{mix}$ , так как в координатах  $t$ ,  $\ln(\sigma^2 - \sigma_{eq}^2)$  зависимости  $\sigma^2 - \sigma_{eq}^2$  от  $t$  представляют собой практически прямые линии.

Константа  $k_{mix}$  зависит от скорости микроперемешивания (так можно назвать диффузию), определяемой величиной  $k_{ex}$ , и от скорости макроперемешивания. При достаточно высокой интенсивности турбулентного перемешивания (когда StepMix мало) константа  $k_{mix}$  полностью определяется процессом диффузии, так что  $k_{mix} \cong k_{ex}$ . При увеличении StepMix и пространственного масштаба турбулентности лимитирующей стадией процесса перемешивания может стать макроперемешивание, задаваемое процедурой "Перемешивание".

### 6.3. Блок "Химия"

Для любой химической реакции существует вероятность изменения числа частиц, участвующих в этой реакции, в объеме  $V_m$  за интервал времени  $\tau$ . Для мономолекулярной реакции исчезновения частиц X, протекающей с константой  $\gamma$  в объеме  $V_m$ , содержащем  $n = n_X = [X]V_m N_A$  частиц X, вероятность  $p(k|n)$  исчезновения  $k$  частиц X за время  $\tau$  задается биномиальным распределением

$$p(k, n) = C_n^k \chi^k (1 - \chi)^{n-k}, \tag{43}$$

где  $C_n^k = n! / (k!(n - k)!)$ ,  $k = 0, 1, \dots, n$ ;  $\chi = \gamma\tau$ ,  $0 < \chi < 1$ . С целью упрощения расчетов в методе ВКА рассматривались только одношаговые процессы, для которых  $k = 1$ , и временной шаг  $\tau$  вычислялся с таким расчетом, чтобы для всех  $\gamma$  и  $n$  ( $n \neq 0$ ) выполнялось неравенство

$$n\gamma\tau < 0,1. \tag{44}$$

В этом случае из (43) следует, что  $p(1|n) \cong n\gamma\tau$ .

Рассуждая аналогичным образом, можно получить вероятности для протекания реакций любого типа. В табл. 1 представлены вероятности  $W_i$  реализации различных типов реакций в объеме  $V_m$  за интервал времени  $\tau$ .

**Таблица 1.** Вероятности  $W_i$  реализации различных реакций в методе ВКА

Реакция	Реализация	$\gamma_i, c^{-1} *$	$W_i$
$\rightarrow X$	$n_X \rightarrow n_X + 1$	$C_0 V_m N_A **$	$C_0 V_m N_A \tau$
$X \rightarrow 0$	$n_X \rightarrow n_X - 1$	$k$	$kn_X \tau$
$A + X \rightarrow 2X$	$n_X \rightarrow n_X + 1$	$k [A] ***$	$k[A]n_X \tau$
$X + Y \rightarrow Z$	$n_X \rightarrow n_X - 1$ $n_Y \rightarrow n_Y - 1$ $n_Z \rightarrow n_Z + 1$	$\frac{k}{V_m N_A}$	$\frac{k}{V_m N_A} n_X n_Y \tau$
$X + X \rightarrow 0$	$n_X \rightarrow n_X - 2$	$\frac{k}{V_m N_A}$	$\frac{k}{V_m N_A} n_X (n_X - 1) \tau$
$3X \rightarrow 2X + Y$	$n_X \rightarrow n_X - 1$ $n_Y \rightarrow n_Y + 1$	$\frac{k}{(V_m N_A)^2}$	$\frac{k}{(V_m N_A)^2} n_X (n_X - 1) (n_X - 2) \tau$

\* Константы  $\gamma_i$  псевдопервого порядка определяют скорость соответствующих реакций.  
 \*\* Скорость  $C_0$  накачки частиц X имеет размерность  $M c^{-1}$ .  
 \*\*\* Предполагается, что число частиц A велико и не меняется по ходу реакции.

При компьютерной реализации  $i$ -й химической реакции на каждом временном шаге  $\tau$  и для каждой ячейки генерируется случайное число  $\theta$  ( $\theta \in [0, 1]$ ). Если в какой-либо ячейке выполняется соотношение  $\theta < W_i$ , то для нее  $i$ -я реакция реализуется. Временной шаг  $\tau$  определяется для каждого дискретного момента времени таким образом, чтобы выполнялось соотношение

$$\max\{W_i\} = 0,1 \tag{45}$$

при условии, что операция  $\max\{ \}$  применяется для всех ячеек через каждый временной шаг  $\tau$ , а значения переменных ( $n_X, n_Y$  и других, если они есть) берутся из предыдущего момента времени  $t - \tau$ . Такое определение  $\tau$  обеспечивает выполнение неравенства (44). Шаг  $\tau$  зависит от фазы реакции и может варьировать в широких пределах, изменяясь на несколько порядков. С увеличением числа частиц в ячейке по ходу реакции шаг  $\tau$  уменьшается, и наоборот.

Остановимся несколько подробнее на особенностях моделирования химических реакций для случая, когда число частиц в ячейке мало (не превосходит суммы стехиометрических коэффициентов реакций с участием данной частицы). Предположим, что имеется две реакции, в результате которых число  $n_X$  в произвольной ячейке может уменьшиться, например, (22) и (25), и что в момент времени  $t$  для некоторой ячейки  $n_X = 2$  и  $n_Y \geq 1$ . Если в момент времени  $t + \tau$  будут генерированы два случайных числа, которые соответственно меньше  $W_{22}$  и  $W_{25}$ , то обе реакции должны быть реализованы. Однако если первой реализуется реакция (22) (или (25)), то число  $n_X$  станет равным единице (нулю), и другая реакция не сможет быть реализована. Если в компьютерной программе последовательность выполнения (точнее, возможность выполнения) реакций фиксирована, например, первой идет реакция (22), а затем (25), то реальная вероятность реализации реакции (25) окажется меньше  $W_{25} = n_X(n_X - 1)k_2\tau/2$ . Чтобы свести эту ошибку к минимуму, мы использовали следующий прием. Возможность реализоваться первой всегда предоставлялась реакциям, приводящим к повышению числа частиц (если такие есть). Два варианта последовательности выполнения

Таблица 2. Основные параметры и характеристики процессов "Диффузия", "Перемешивание" и "Химия", моделируемых методом ВКА \*

Параметры	Молекулярная диффузия	Турбулентное перемешивание	Химические реакции
Временной шаг, через который выполняется соответствующий блок программы	StepDif	StepMix	$\tau$
Число операций в одном блоке программы	$ND \times N_0$	$\sum_{L=1}^{Lev} N_L$	$nN_0$
Вероятности выполнения единичных операций	$W(m, k r, s)$	$W_s$	$W_i$
Константы псевдопервого порядка, характеризующие скорость процесса	$k_{ex}$	$k_{mix}$	$\gamma_i$

\* Вероятности  $W_i$  и константы  $\gamma_i$  даны в табл. 1;  $N_0$  — число элементарных ячеек на квадратной решетке автомата;  $n$  — число моделируемых химических реакций;  $i$  — номер химической реакции;  $W_s$  — вероятность того, что по крайней мере два из четырех квадрантов случайно выбранного квадрата  $L \times L$  будут случайно переставлены местами за одну операцию,  $W_s = 3/4$ ;  $N_L$  — число выборок квадрата со стороной  $L$ ; число Lev определяет наименьший размер выбираемых квадратов (масштаб турбулентности).

конкурирующих реакций типа (22) и (25) чередовались случайным образом. Если таких вариантов было больше, то все они чередовались случайным образом с равной вероятностью появления. В результате реальные вероятности выполнения реакций (22) и (25)  $w_{22}$  и  $w_{25}$  при условии выполнения соотношений  $n_X = 2$ ,  $n_Y \geq 1$  определяются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} w_{22} &= W_{22} \left[ 1 - \frac{W_{25}(1 - W_1)}{2} \right], \\ w_{25} &= W_{25} \left[ 1 - \frac{W_{22}(1 - W_1)}{2} \right], \end{aligned} \quad (46)$$

где  $W_1$  — вероятность реализации какой-либо реакции (или суммы реакций), приводящей к повышению числа частиц X. Так как  $W_i < 0,1$ , то вероятности  $w_{22}$  и  $w_{25}$  отличаются от  $W_{22}$  и  $W_{25}$  соответственно не более, чем на 5%. С учетом же того факта, что для многих клеток соотношения  $n_X = 2$  и  $n_Y \geq 1$  не выполняются, это отличие еще меньше. Для пуассоновского распределения частиц X и Y отличие  $w_{22}$  и  $w_{25}$  от  $W_{22}$  и  $W_{25}$  соответственно составляет не более 1%, а в большинстве случаев менее 0,1%. Для системы, не обладающей критическими точками или отстоящей от критической точки более, чем на 1%, такое отличие несущественно.

Основные характерные параметры и константы всех трех процессов, моделируемых методом ВКА, суммированы в табл. 2. Корректность предлагаемого метода проверялась путем сравнения численных результатов с точными аналитическими решениями простейших уравнений, а также с численными решениями сложных систем ОДУ. Можно сказать, что за исключением небольших флуктуаций при относительно малых числах  $n_X$  и  $n_Y$  сходство во всех случаях было абсолютным.

## 7. Возможности методов LGCA, DSMC и ВКА на примере модели Вильямовского – Рёсслера

### 7.1. Достоинства и ограничения моделей LGCA, DSMC и ВКА

Просуммируем вначале основные достоинства, особенности и ограничения методов LGCA, DSMC и ВКА, описанных в разделах 4–6. Все три метода рассматривают химические реакции на мезоскопическом уровне, которому соответствуют масштабы, большие, чем в

методе молекулярной динамики, и меньше, чем в макрометодах, к которым относятся методы КА-ОДУ. Во всех трех методах переменными являются дискретные числа, равные количеству частиц того или иного сорта в небольших пространственных ячейках. Методы LGCA, DSMC и ВКА органически учитывают влияние внутренних флуктуаций на поведение макросистемы. Во всех трех методах ячейки считаются гомогенными, т.е. вероятность столкновения двух каких-либо частиц, находящихся в данной ячейке, одинакова для любых частиц, или, что то же самое, все частицы в пределах одной ячейки имеют одинаковые пространственные координаты. Метод DSMC дает результаты, эквивалентные решению управляющего уравнения, и является в некотором смысле единственной проверкой верности самого управляющего уравнения [43]. По-видимому, то же самое относится и к методам LGCA и ВКА, но для них такое прямое сравнение с управляющим уравнением не проводилось.

В методах DSMC и ВКА задаются вероятности протекания элементарных химических реакций, а в методе LGCA задаются вероятности изменения числа частиц, которые складываются из вероятностей реализации всех элементарных химических реакций, в которых эти частицы участвуют. Такой способ избавляет от необходимости определять последовательность выполнения реакций.

Методы DSMC и LGCA в той или иной степени родились из газодинамических представлений, из Больцмановского газа (частицы как твердотельные шарики), для которого существуют понятия длины свободного пробега и скорости частицы. Эти понятия продолжают использоваться для моделирования диффузии в жидкой фазе, для которой тем не менее такие понятия отсутствуют. Метод ВКА обходится без газодинамических представлений о движении частиц. В этом методе используется представление о слиянии-разделении капелек жидкости или соседних микрообъемов (нанообъемов).

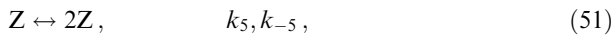
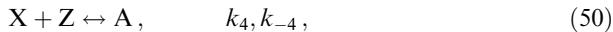
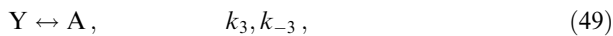
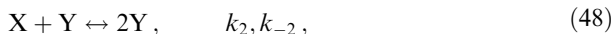
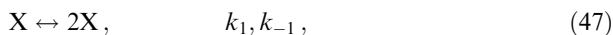
Метод DSMC применим только для бимолекулярных реакций. Для описания же мономолекулярных и тримолекулярных реакций приходится использовать искусственные приемы. Методы LGCA и ВКА лишены этого недостатка. Метод DSMC хорошо работает, когда характерные времена элементарных химических реакций несильно отличаются друг от друга и когда число различных сортов частиц невелико. В методах LGCA и ВКА наличие сильно отличающихся характерных времен реак-

ций и большого числа сортов частиц приводит к увеличению времени счета, но не к ухудшению результатов.

В основном метод DSMC применялся для решения задач о влиянии флуктуаций на гомогенные динамические системы и лишь эпизодично для задач типа "реакция-диффузия", да и то лишь в одномерном пространстве. Метод LGCA применялся в основном к пространственно распределенным системам, т.е. к задачам типа "реакция-диффузия". Метод ВКА применялся как к описанию точечных систем с учетом флуктуаций подобно методу DSMC, так и к описанию пространственно распределенных систем подобно методу LGCA. Принципиального ограничения для использования этих методов в трехмерном пространстве не существует. В настоящее время только метод ВКА способен описывать задачи типа "реакция-диффузия-конвекция". Применение методов DSMC и LGCA ограничено задачами типа "реакция-диффузия".

**7.2. Модель Вильямовского-Рёсслера**

К сожалению, методы LGCA, DSMC и ВКА не применялись для решения одной и той же задачи с полностью идентичными условиями, и поэтому их прямое сравнение затруднительно. Тем не менее наиболее удобной моделью для демонстрации возможностей и надежности всех трех методов является модель Вильямовского-Рёсслера (ВР) [129, 130], представленная схемой реакций



где нижние индексы у констант скоростей  $k$  со знаком + и - относятся к прямым и обратным реакциям соответственно.

Модель ВР исследовалась методами LGCA [24, 35], DSMC [114] и ВКА. Структурно модель ВР представляет собой объединение двух блоков: 1) известной модели Лотки-Вольтерра (реакции (47)-(49)), в которой частицы X и Y, связанные через реакцию (48), автокаталитически размножаются; 2) так называемого элемента "переключатель" ("switch"; реакции (47), (50), (51)), в котором помимо частиц X частицы Z также могут автокаталитически размножаться. Модель Лотки-Вольтерра дает структурно неустойчивые колебания, а элемент "переключатель" имеет два устойчивых стационарных состояния (Z велико, X мало (почти нуль) и наоборот). Объединение этих двух блоков в модели ВР порождает огромное многообразие динамических режимов, включая прямой и обратный каскады бифуркаций удвоения периода с переходом к хаотическим колебаниям в гомогенной перемешиваемой системе и автоволновые явления и структуры Тьюринга в распределенной неперемешиваемой системе. На рисунке 4 представлены фазовые портреты различных динамических режимов точечной модели ВР при варьировании константы  $k_{-1}$  (константа  $k_{-1}$  имеет размерность  $M^{-1} c^{-1}$ , которую в дальнейшем мы будем опускать), а на рис. 5 — бифуркационная диаграмма системы ВР. Как видно из рис. 5, в диапазоне значений константы  $k_{-1}$  приблизи-

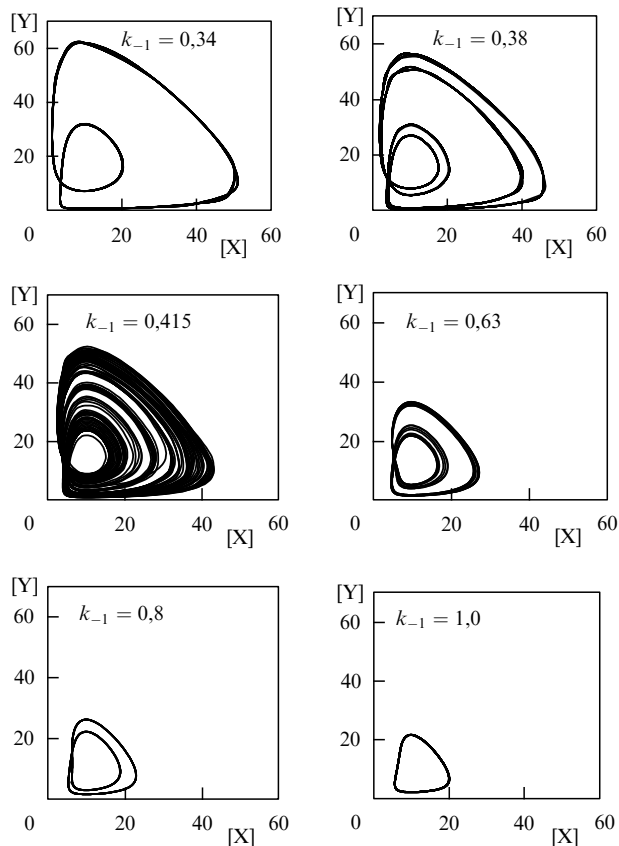


Рис. 4. Проекция трехмерных аттракторов точечной модели Вильямовского-Рёсслера (47)–(51) на плоскость X – Y (X, Y и Z выражаются в моль/л) при варьировании константы  $k_{-1}$ . Константы:  $k_1 = 30 c^{-1}$ ;  $k_2 = k_4 = 1 M^{-1} c^{-1}$ ;  $k_3 = 10 c^{-1}$ ;  $k_{-2} = k_{-3} = k_{-4} = 0$ ;  $k_5 = 16,5 c^{-1}$ ;  $k_{-5} = 0,5 M^{-1} c^{-1}$ .

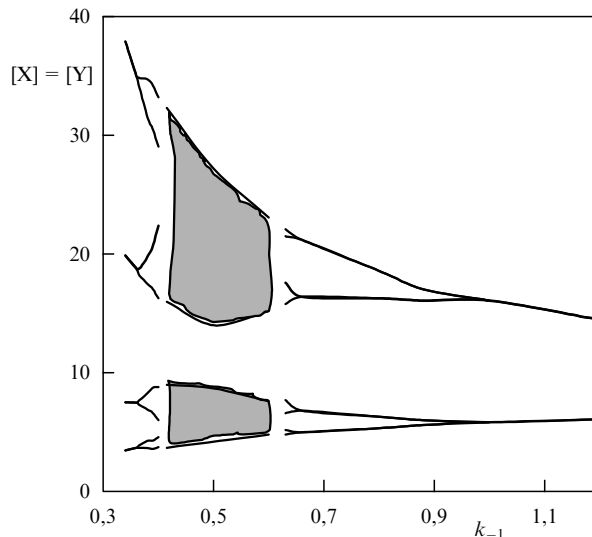


Рис. 5. Бифуркационная диаграмма точечной модели Вильямовского-Рёсслера (47)–(51), полученная в результате численного интегрирования системы ОДУ. По оси ординат отложены X-значения точек сечения аттрактора плоскостью  $X = Y$ . Значения других констант такие же, как на рис. 4.

тельно от 0,41 до 0,6 модель ВР демонстрирует хаотические колебания.

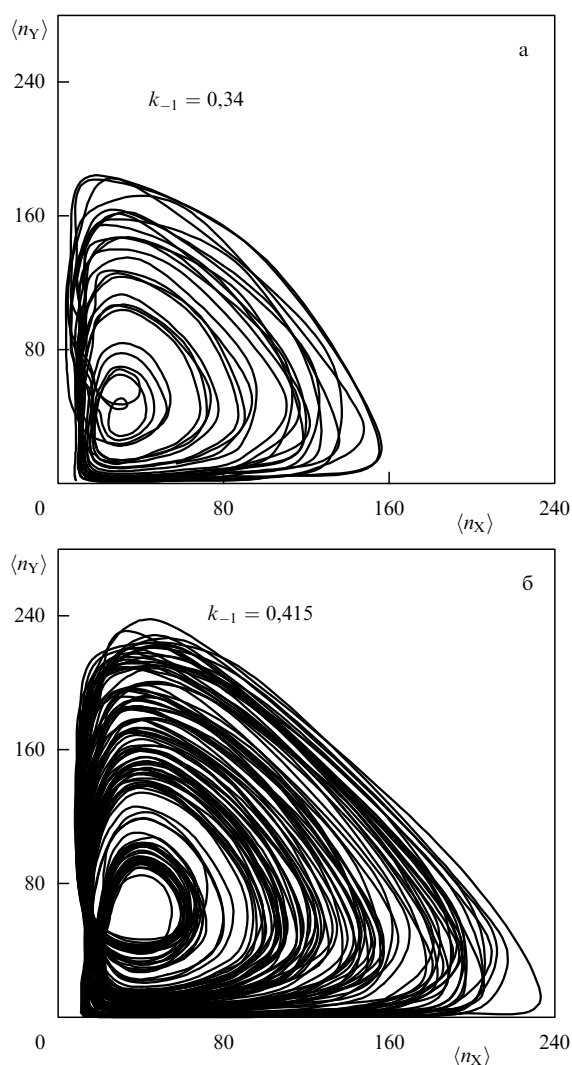
Роль флуктуаций при переходе системы ВР через бифуркационные точки, а также влияние флуктуаций на

поведение системы, находящейся вблизи или внутри области хаотических колебаний, анализировались с помощью методов LGCA [24, 35] и ВКА, причем в случае метода LGCA исследование проводилось для двух предельных случаев: для неперемешиваемой пространственно распределенной системы и для хорошо перемешиваемой (точечной) системы. Методом же ВКА изучались также и промежуточные случаи. Очевидно, что влияние флуктуаций должно возрастать при приближении управляющего параметра (например, константы  $k_{-1}$  или  $k_2$ ) к области, соответствующей хаотическим колебаниям. Если в детерминистической системе без флуктуаций значения точек бифуркации определяются точно и хорошо видны на бифуркационной диаграмме (см. рис. 5), то при наличии флуктуаций бифуркационные переходы становятся смазанными. Это является следствием диффузионного размывания орбит периодического движения и расплывания и слияния полос хаотического аттрактора. Становится трудно различать шумящий

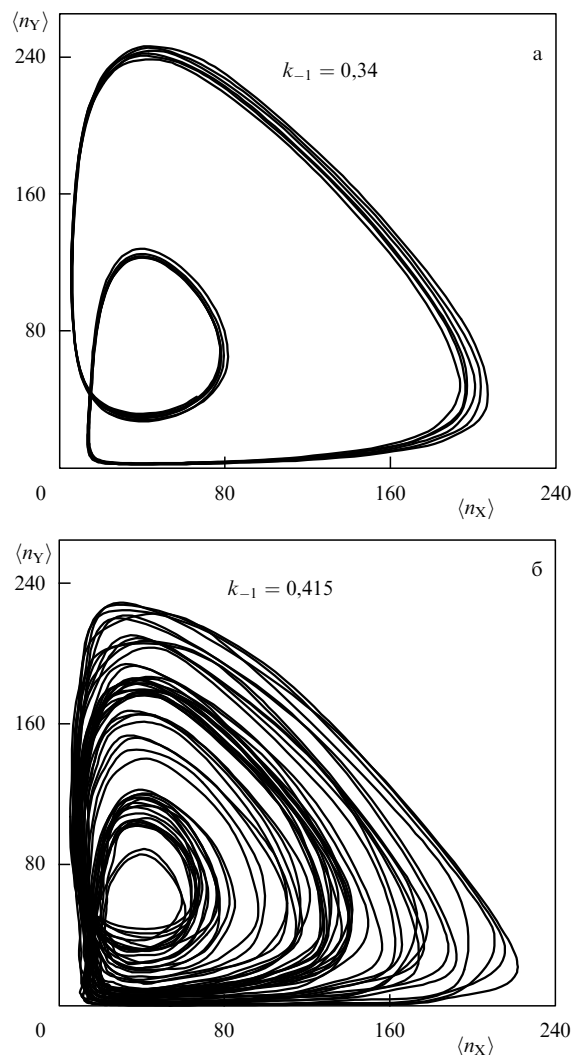
предельный цикл и хаотический аттрактор. Это видно из рис. 6, где представлен предельный цикл и хаотический аттрактор, полученные методом ВКА при  $k_{-1} = 0,34$  и  $k_{-1} = 0,415$  соответственно.

Однако для случая предельного цикла ( $k_{-1} = 0,34$ ) из сильно шумящего аттрактора можно получить аттрактор, сколь угодно близкий к детерминистическому. Для этого нужно уменьшить амплитуду шумов. Это можно сделать, увеличивая, например, объем ячейки  $V_m$  и, следовательно, увеличивая число частиц в ячейке, а также увеличивая коэффициент диффузии и интенсивность перемешивания. Для странного аттрактора все эти процедуры не должны существенно изменить его вид. Свидетельством этого являются аттракторы, представленные на рис. 7. Это те же аттракторы, что и на рис. 6, но полученные при больших значениях  $k_{ex}$  и меньших значениях StepMix.

Влияние внутренних флуктуаций на детерминистический хаос также наглядно видно из сравнения сечений Пуанкаре аттракторов, полученных численным реше-

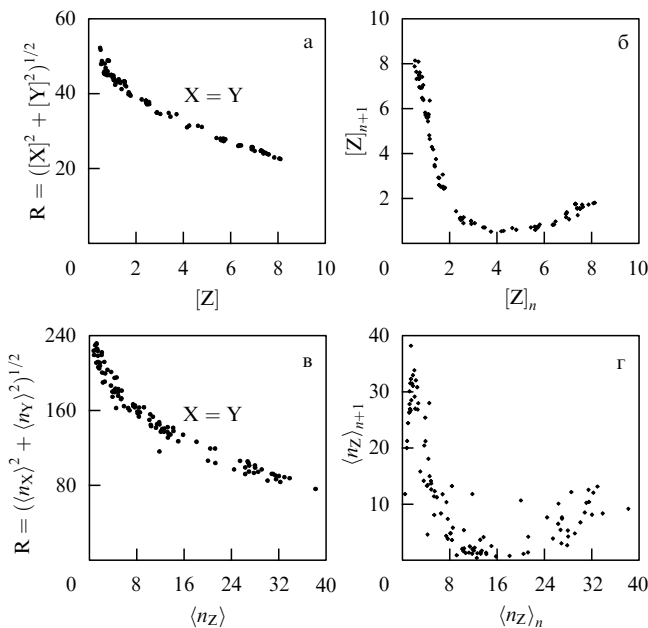


**Рис. 6.** Предельный цикл и странный аттрактор, полученные при моделировании системы Вильямовского–Рёсслера методом ВКА для  $k_{-1} = 0,34$  (а) и  $k_{-1} = 0,415$  (б). Остальные константы модели ВР такие же, как на рис. 4. Параметры клеточного автомата для случая (а):  $N \times N = 48 \times 48$ ,  $V_m N_A = 3 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_{ex} = 500 \text{ c}^{-1}$ , Lev = 4, StepMix = 0,1 с; для случая (б):  $N \times N = 16 \times 16$ ,  $V_m N_A = 4 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_{ex} = 1000 \text{ c}^{-1}$ , Lev = 3, StepMix = 0,01 с.



**Рис. 7.** Предельный цикл и странный аттрактор, полученные при моделировании системы Вильямовского–Рёсслера методом ВКА для  $k_{-1} = 0,34$  (а) и  $k_{-1} = 0,415$  (б). Все параметры такие же, как на рис. 6, за исключением  $k_{ex} = 1000 \text{ c}^{-1}$ , StepMix = 0,01 с (а) и  $k_{ex} = 5000 \text{ c}^{-1}$ , StepMix = 0,001 с (б).

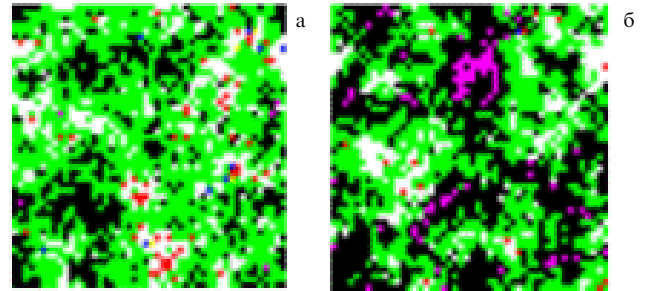
нием соответствующих ОДУ и методом ВКА, а также из сравнения соответствующих одномерных отображений первого возвращения (next amplitude maps), строящихся из сечений Пуанкаре. На рисунке 8 представлены сечения странного аттрактора (полученного численным интегрированием системы ОДУ) плоскостью  $[X] = [Y]$  (а) и его одномерное отображение  $[Z]_{n+1} = f([Z]_n)$  (б), где  $[Z]_n$  — Z-координата сечения Пуанкаре в момент времени  $t_n$ , а  $[Z]_{n+1}$  — Z-координата в следующий момент времени  $t_{n+1}$ . На рисунке 8в, г представлены аналогичные зависимости для того же странного аттрактора ( $k_{-1} = 0,415$ ), но полученные методом ВКА. Как видно из сравнения рис. 8б и рис. 8г, характерная для хаотических колебаний форма согнутой кривой  $Z_{n+1} = f(Z_n)$  не изменяется при влиянии на систему ВР внутренних шумов. Однако для флуктуирующей системы разброс точек становится значительно более широким.



**Рис. 8.** Сечение Пуанкаре (а, в) странного трехмерного аттрактора модели Вильямовского–Рёсслера и его одномерное отображение первого возвращения, полученные из решения ОДУ (а, б) и методом ВКА (в, г) для  $k_{-1} = 0,415$ . Остальные константы такие же, как на рис. 4. Для метода ВКА использовались следующие параметры:  $N \times N = 16 \times 16$ ,  $V_m N_A = 4 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_{ex} = 1000 \text{ c}^{-1}$ ,  $Lev = 3$ ,  $StepMix = 0,01 \text{ c}$  (как на рис. 6б).

Если перемешивание отсутствует, а диффузия недостаточно интенсивна, чтобы гомогенизировать всю систему, то для колебательного или хаотического режима модели ВР могут возникать неустойчивые пространственные неоднородности, меняющиеся со временем. Это явление называется *пространственно-временной турбулентностью*. При этом аттрактор системы существенно сжимается в фазовом пространстве, а дисперсия значительно превосходит равновесное пуассоновское значение. На рисунке 9 представлены изображения решетки (карты) для Z-частиц, полученные методом ВКА при симулировании модели ВР в режиме хаотических колебаний для двух моментов времени,  $t_1$  и  $t_2$ . На представленных картах видны белые, серые и черные области, которые соответствуют существенно различным плотностям Z-частиц. С течением времени эти

области изменяются. Пространственные неоднородности возникают в тех случаях [35], когда выполняется неравенство  $l_{\text{corr}} < lN$ , где  $l_{\text{corr}}$  определяется формулой (36);  $l$  — длина стороны одной ячейки,  $lN$  — длина всей решетки. Наличие пространственных неоднородностей, аналогичных зародышам в эффектах нуклеации, заставляет рассчитывать амплитуду флуктуаций не в расчете на всю систему, а в расчете на значительно меньшую коррелированную область размера порядка  $l_{\text{corr}}$ . Флуктуации в таких областях велики и могут оказывать реальное воздействие на поведение всей системы.



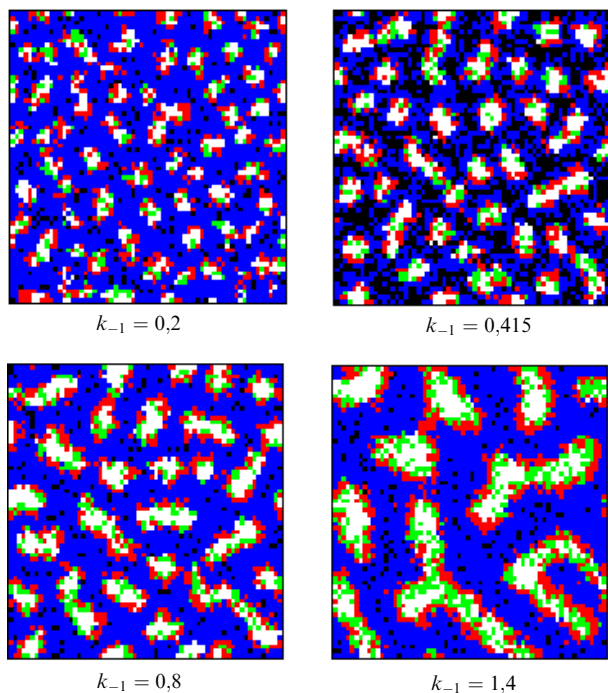
**Рис. 9.** Изображение Z-решетки для двух моментов времени:  $t_1 = 1,2458 \text{ c}$  (а) и  $t_2 = 1,7152 \text{ c}$  (б), при симулировании модели Вильямовского–Рёсслера методом ВКА для случая  $k_{-1} = 0,415$ . Остальные значения констант такие же, как на рис. 4. Параметры решетки:  $N \times N = 48 \times 48$ ;  $V_m N_A = 4 \text{ M}^{-1}$ ;  $k_{ex} = 10 \text{ c}^{-1}$ .

Если же система интенсивно перемешивается, то амплитуда флуктуаций может зависеть от размера всей системы. Чем больше  $N \times N$ , тем меньше влияние флуктуаций при прочих равных условиях. В [35] показано, что существует некоторый критический размер системы, выше которого флуктуирующий аттрактор мало отличается от детерминистического (можно сравнить аттракторы на рис. 7а и рис. 4а). При уменьшении же размера системы флуктуации могут изменить предельный цикл до состояния, мало отличающегося от странного аттрактора (можно сравнить рис. 6а, рис. 4а и рис. 4в). Это влияние внутренних флуктуаций аналогично переходам, индуцированным внешними шумами [131].

Все вышеописанные эффекты влияния флуктуаций были получены как методом LGCA, так и методом ВКА. Анализ модели ВР при различных коэффициентах диффузии трех ее переменных был проведен только методом ВКА. Вариацией соотношений между коэффициентами диффузии  $D_X$ ,  $D_Y$  и  $D_Z$  (или между константами перескоков  $k_X$ ,  $k_Y$  и  $k_Z$ ) было обнаружено, что в перемешиваемой изначально гомогенной системе могут образовываться стационарные структуры (структуры Тьюринга) при выполнении неравенств

$$k_X \ll k_Y, \quad k_Z \ll k_Y. \tag{52}$$

Подчеркнем, что термин "структуры Тьюринга" относится к таким структурам, которые образуются в системе, точечная модель которой имеет устойчивое стационарное состояние. В данном случае мы, по всей видимости, впервые демонстрируем пример, когда появление стационарных структур не зависит от того, в каком состоянии находится динамическая система — в колебательном, хаотическом или стационарном. На рисунке 10 показано, как меняются структуры Тьюринга



**Рис. 10.** Стационарные структуры (структуры Тьюринга), полученные методом ВКА для системы Вильямовского–Рёсслера. Представлены Z-карты; более темный цвет соответствует большей концентрации. Параметры решетки:  $N \times N = 64 \times 64$ ;  $V_m N_A = 1 \text{ M}^{-1}$ ;  $k_X = k_Z = 5 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_Y = 500 \text{ c}^{-1}$ . Константы модели ВР такие же, как на рис. 4.

при изменении константы  $k_{-1}$ , которая пробегает значения, соответствующие различным динамическим режимам точечной модели ВР. Как видно из рис. 10, с ростом  $k_{-1}$  характерный размер структур увеличивается. Эти структуры весьма устойчивы по отношению к флуктуациям, амплитуда которых менялась путем изменения размера ячейки  $V_m$ .

Влияние флуктуаций на распространение автоволн в осциллирующей и хаотической средах анализировалось методом LGCA [24]. Показано, что флуктуации могут приводить к появлению дополнительных волн, существование которых не вытекает из решения соответствующих детерминистических реакционно-диффузионных уравнений.

В заключение данного раздела остановимся кратко на результатах, полученных методом DSMC при анализе гомогенной модели ВР [114]. Основной акцент в этой работе был сделан на сопоставление функций плотности вероятности и спектров мощности странного аттрактора, полученного методом DSMC и из численного решения управляющего уравнения. Показано, что имеется удовлетворительное соответствие между результатами, полученными этими методами. На другой, более простой системе этот вывод был подтвержден [15, 43, 108], что рассматривается как доказательство надежности результатов, полученных из решения управляющего уравнения. Отметим также, что в этих работах методом DSMC был получен довольно важный теоретический результат. Установлено, что уравнение Ланжевена и управляющее уравнение дают одинаковые результаты только для систем, обладающих одним устойчивым состоянием. Для бистабильной же системы бимодальные функции плотности вероятности, полу-

чающиеся из решения этих уравнений, различны. Методом DSMC была получена функция плотности вероятности, полностью совпадающая с решением управляющего уравнения. Это свидетельствует о неприменимости подхода Ланжевена к мультистабильным системам. Заметим, что применение метода ВКА к этой же системе дало точно такой же результат, что и в случае применения метода DSMC (неопубликованные данные).

## 8. Примеры решения конкретных задач методом ВКА

В предыдущем разделе мы рассмотрели различные эффекты флуктуаций на поведение гипотетической модели ВР, не имеющей реального аналога. Здесь рассмотрим реальные химические системы и способы их описания методом ВКА.

### 8.1. Реакции типа $X + Y \rightarrow 0$ и $X + X \rightarrow 0$

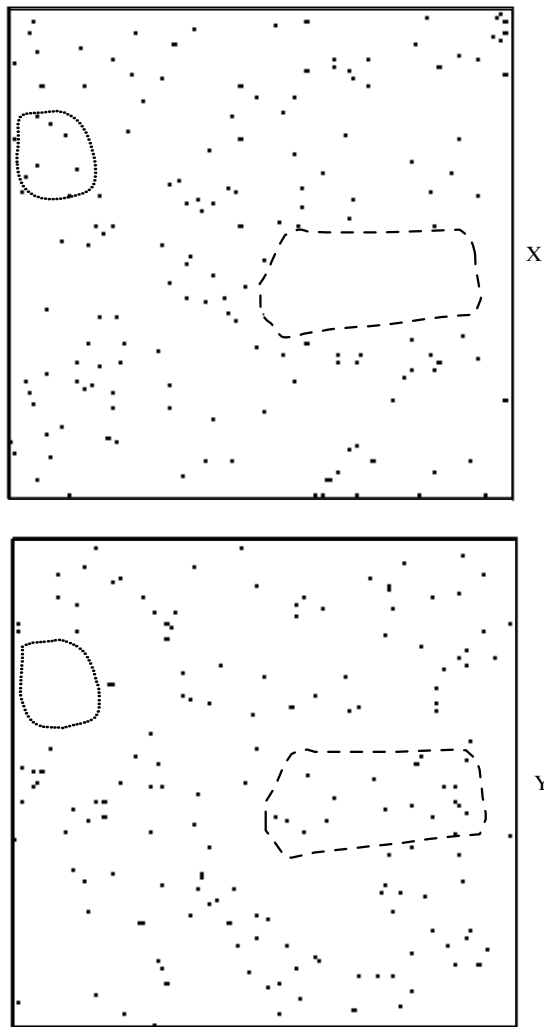
Влияние диффузии, флуктуаций и размерности пространства на реакции типа (22) и (25) рассматривалось во многих работах [83, 95, 132–142], и в настоящее время имеется практически полное представление о динамике этих реакций. Для диффузионно-контролируемой реакции  $X + Y \rightarrow 0$ , обладающей константой скорости  $k_{\text{diff}}$ , хорошо известен эффект кластеризации [133], заключающийся в следующем. Изначально равные концентрации частиц X и Y, которые случайно распределены в пространстве, с течением времени образуют области (кластеры), в которых частиц одного сорта нет совсем, а частицы другого сорта присутствуют. При образовании кластеров реакция идет в основном на их границе. Результатом этого является уменьшение наблюдаемой константы скорости и отклонение реакции от классического закона

$$[X]^{-1} - [X]_0^{-1} = k_{\text{diff}} t, \quad (53)$$

в частности изменяется асимптотическая зависимость  $[X]$  от времени.

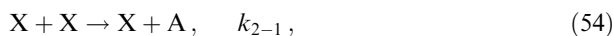
Эти результаты были получены как аналитически, так и с помощью решеточных моделей, используемых в методе Монте-Карло. В большинстве решеточных моделей константа скорости химической реакции принимается равной бесконечности. Это означает, что если в одной ячейке оказываются частицы X и Y, то они мгновенно взаимно уничтожаются. В этом случае скорость реакции полностью определяется константой блужданий частиц по решетке, т.е. диффузией. В методе ВКА константа скорости химической реакции  $k_{\text{chem}}$  конечна. Если  $k_{\text{chem}}$  много больше константы перескоков  $k_{\text{ex}}$ , то реакция оказывается диффузионно-контролируемой. На рисунке 11 для частиц X и Y представлены две карты решетки, полученные методом ВКА, по прошествии достаточно большого времени после начала реакции (22). Можно видеть области-кластеры, оккупированные только частицами X (см., например, контур в левой половине решетки) или только частицами Y (см., например, контур в правой половине решетки). Для диффузионно-контролируемой реакции  $X + X \rightarrow 0$  флуктуации также приводят к уменьшению скорости реакции, если она протекает в условиях низкой пространственной размерности  $d$ , когда  $d < d_c$ , где  $d_c$  — некоторая критическая размерность [137, 143, 144].





**Рис. 11.** X- и Y-карты решетки, полученные методом ВКА для реакции  $X + Y \rightarrow 0$ . Исходное распределение частиц по ячейкам является биномиальным; исходное среднее число частиц X и Y в ячейках:  $\langle n_X \rangle_0 = \langle n_Y \rangle_0 = 1$ . Плотности числа частиц на картах:  $\langle n_X \rangle = \langle n_Y \rangle = 0,01$ . Константы:  $k_1 = 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ;  $k_1/(V_m N_A) = 10^3 \text{ c}^{-1}$ ;  $k_{ex} = 50 \text{ c}^{-1}$ ;  $N \times N = 256 \times 256$ . Каждый пиксель на карте соответствует ячейке, в которой находится только одна частица, X или Y.

Метод ВКА позволяет проследить переход от химически контролируемого режима реакции к диффузионно-контролируемому. В качестве примера рассмотрим реакцию [50]



скорость которой записывается как

$$\frac{dn_X}{dt} = -k'_{2-1} n_X^2. \tag{55}$$

Из (55) следует, что

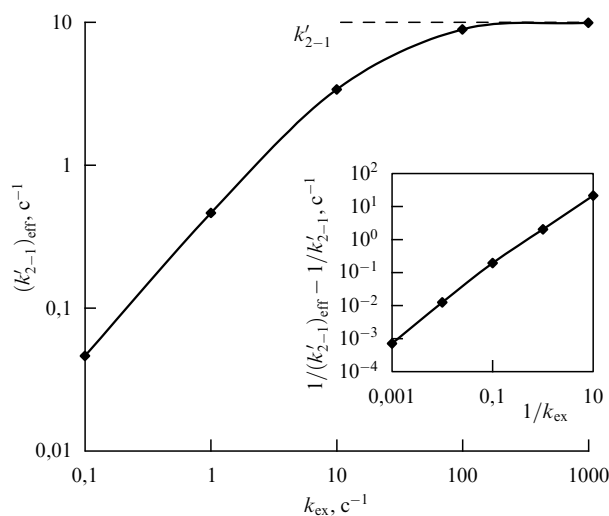
$$\frac{1}{n_X} - \frac{1}{n_0} = k'_{2-1} t,$$

где  $k'_{2-1} = k_{2-1}/(V_m N_A)$ . Кинетические кривые  $\langle n_X \rangle = f(t)$  для реакции (54) при различных константах диффузии  $k_{ex}$  были получены на решетке размера  $128 \times 128$  при начальном пуассоновском распределении частиц со

средним значением  $n_0 = 0,25$  при условии интенсивного перемешивания. Во всех случаях кинетические кривые идеально спрямлялись в координатах  $(1/\langle n_X \rangle - 1/n_0, t)$ . Эффективная константа  $(k'_{2-1})_{eff}$  определялась как тангенс угла наклона этих спрямленных кривых. Отметим, что величина  $(k'_{2-1})_{eff}$  не зависит от формы начального распределения и от величины  $\langle n_X \rangle_0$ , если только  $\langle n_X \rangle_0$  меньше единицы. Зависимость  $(k'_{2-1})_{eff}$  от  $k_{ex}$ , представленная на рис. 12, хорошо описывается уравнением

$$(k'_{2-1})_{eff} = \frac{\gamma k_{ex} k'_{2-1}}{\gamma k_{ex} + k'_{2-1}}, \tag{56}$$

где  $\gamma = 0,463$ . Из (56) следует, что если  $\gamma k_{ex} \ll k'_{2-1}$ , то  $(k'_{2-1})_{eff} = \gamma k_{ex}$ , т.е. эффективная константа скорости реакции полностью определяется коэффициентом диффузии.



**Рис. 12.** Зависимость  $(k'_{2-1})_{eff}$  от  $k_{ex}$ , полученная методом ВКА для реакции (54). На вставке: изоморфоза зависимости  $(k'_{2-1})_{eff}$  от  $k_{ex}$  в координатах  $(1/k_{ex}, 1/(k'_{2-1})_{eff} - 1/k'_{2-1})$ . Константы:  $k_{2-1} = 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ;  $k'_{2-1} = k_{2-1}/(V_m N_A) = 10 \text{ c}^{-1}$ ;  $\langle n_X \rangle_0 = \langle n_Y \rangle_0 = 0,25$  [50].

### 8.2. Тушение люминесценции в мицеллах ( $X + Y \rightarrow Y$ )

Отдельным и важным частным случаем реакционного взаимодействия двух частиц является реакция вида



которая описывает тушение люминесценции как в растворах, так и в мицеллах; X — частица люминофора в фотовозбужденном состоянии, Y — молекула (или ион) тушителя, A — люминофор в основном состоянии. Точная зависимость  $\langle n_X \rangle$  от времени дается известным уравнением Инфельта–Тачия [145, 146]

$$\langle n_X(t) \rangle = \langle n_X \rangle_0 \exp \left\{ -\frac{\langle n_Y \rangle k_{ex} k_r}{k_{ex} + k_r} t - \frac{\langle n_Y \rangle k_r^2}{(k_{ex} + k_r)^2} \left[ 1 - \exp(-(k_{ex} + k_r)t) \right] \right\}, \tag{58}$$

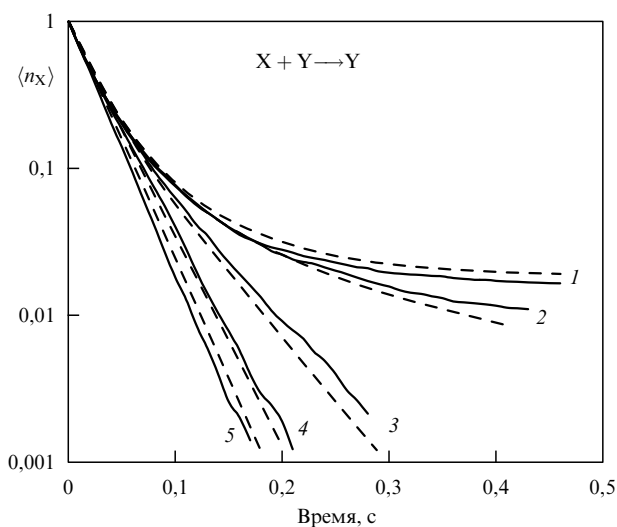
где  $\langle n_X \rangle$  — усредненное число частиц X в микрообъеме (МО)  $V_m$ , под которым мы будем понимать водное ядро нанокapsли обращенной микроэмульсии;  $k_r = k_3/(V_m N_A)$ ;

$k_{ex}$  — константа массообмена между МО псевдопервого порядка,  $k_{ex} = k_e C_m$ ;  $k_e$  — бимолекулярная константа массообмена;  $C_m$  — концентрация МО (или нанокнопель) во всей системе (в методе ВКА  $k_{ex}$  задается выражением (39)). Сложная форма уравнения (58) является следствием пуассоновского распределения частиц тушителя по нанокноплям.

На рисунке 13 представлены кинетические кривые, полученные методом ВКА и аналитически из уравнения (58). Видно, что имеется удовлетворительное соответствие между кривыми, полученными различными способами, а имеющееся небольшое отличие носит чисто статистический характер и меняется от опыта к опыту. При условии, что  $k_{ex} \gg k_r$ , формула (58) переходит к обычному виду

$$\langle n_X(t) \rangle = \langle n_X \rangle_0 \exp(-\langle n_Y \rangle k_r t). \quad (59)$$

В этом случае зависимость  $\langle n_X \rangle$  от времени хорошо спрямляется в координатах  $(\ln \langle n_X \rangle, t)$  (см. кривую 5 на рис. 13). Когда же  $k_{ex} \ll k_r$ , т.е. когда реакция (57) лимитируется диффузией, становится заметным влияние флуктуаций, и кинетические кривые существенно отличаются от кривой 5 на рис. 13 (см. кривые 1 и 2). Исследование реакции (57) на одно-, двух- и трехмерных решетках проведено в [147].



**Рис. 13.** Кинетические кривые для реакции  $X + Y \rightarrow Y$ . Пары кривых (штриховая линия и сплошная) соответствуют теоретическому уравнению Инфельта–Тачия (штриховые кривые) и "экспериментальным" кривым, полученным методом ВКА (сплошные кривые) при начальных условиях  $n_X = 1$  и  $\langle n_Y \rangle = 4$  (пуассоновское распределение частиц  $Y$  по ячейкам). Для теоретических кривых использованы параметры:  $\langle n_Y \rangle = 4$ ,  $k_r = 10 \text{ c}^{-1}$  и  $k_{ex} = 0$  (кривая 1),  $k_{ex} = 1 \text{ c}^{-1}$  (2),  $k_{ex} = 9,8 \text{ c}^{-1}$  (3),  $k_{ex} = 45 \text{ c}^{-1}$  (4),  $k_{ex} = 135 \text{ c}^{-1}$  (5). Параметры для "экспериментальных" кривых:  $k_3 = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ;  $V_m N_A = 10^5 \text{ M}^{-1}$ ;  $k_3 / (V_m N_A) = k_r = 10 \text{ c}^{-1}$ ;  $\text{StepDif} = 10^{-3} \text{ c}$ ;  $k_{ex, X} = 0$  (молекулы  $X$  не диффундируют),  $k_{ex, Y} = 0$  (кривая 1),  $k_{ex, Y} = 1 \text{ c}^{-1}$  (2),  $k_{ex, Y} = 10 \text{ c}^{-1}$  (3),  $k_{ex, Y} = 50 \text{ c}^{-1}$  (4),  $k_{ex, Y} = 10^3 \text{ c}^{-1}$  (5);  $N_0 = 64^2$  [33].

Уравнение (58) интенсивно используется для определения константы массообмена  $k_{ex}$  между каплями микроэмульсии при интерпретации кинетических кривых, получаемых в экспериментах по динамическому (или разрешенному во времени) тушению люминесценции с импульсным возбуждением люминофора  $A$  [148–150].

Метод ВКА позволяет получить очень простую формулу для определения  $k_{ex}$  в экспериментах по статическому тушению люминесценции, описываемому тремя элементарными реакциями:



и реакцией (57)



которые протекают только в водных нанокноплях микроэмульсии. Константа скорости реакции (60) прямо пропорциональна интенсивности освещения системы, реакция (61) — это все мономолекулярные процессы, приводящие к деактивации возбужденного состояния. Интенсивность люминесценции  $I$  прямо пропорциональна стационарной концентрации частиц  $X$ ,  $[X]_{SS}$ , так что верно соотношение

$$\frac{I}{I_B} = \frac{[X]_{SS}}{[X]_B},$$

где  $I_B$  — интенсивность люминесценции при отсутствии тушителя,  $[X]_B = k_1[A]/k_2$ .

На рисунке 14 представлены зависимости  $\langle n_X \rangle_{SS}$  от  $k_{ex}/k_2$ , полученные методом ВКА при различных параметрах модели (60), (61), (57), где  $\langle n_X \rangle_{SS}$  — среднее число частиц в ячейке, определяющееся по формуле (15),  $\langle n_X \rangle_{SS} / (V_m N_A) = [X]_{SS}$ . Математическая обработка данных, представленных на рис. 14, показала, что полученные зависимости идеально описываются некоторым простым выражением, которое, будучи разрешено относительно  $k_{ex}$ , имеет вид

$$k_{ex} = f(n_0) k_2 \frac{I_{\max}/I_B - I/I_B}{I/I_B - I_{\min}/I_B}, \quad (62)$$

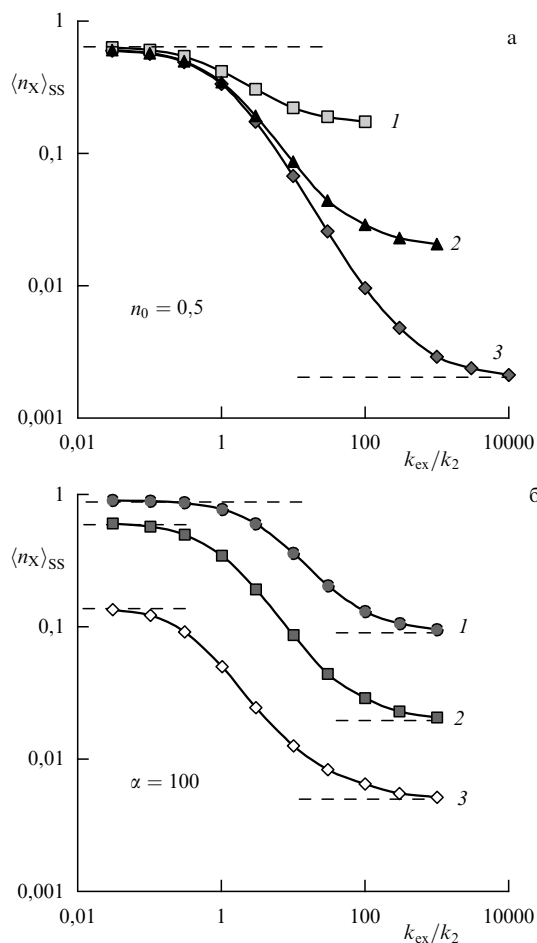
где

$$\frac{I_{\max}}{I_B} = \exp(-n_0) + \frac{S_1(n_0)}{\alpha}, \quad \frac{I_{\min}}{I_B} = \frac{1}{1 + \alpha n_0}, \quad (63)$$

$$\alpha \equiv \frac{k'_3}{k_2}, \quad S_1(n_0) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{P(n, n_0)}{n}, \quad k'_3 \equiv k_r = \frac{k_3}{V_m N_A};$$

$f(n_0) \cong 5$  для  $n_0 = 0,1$ ,  $f(n_0) \cong 1,35$  для  $n_0 = 0,5$  и  $f(n_0) \cong 0,62$  для  $n_0 = 2$ ;  $n_0 \equiv \langle n_Y \rangle$  — среднее число частиц тушителя в нанокнопле. Формула (62) является альтернативой или дополнением к уравнению Инфельта–Тачия при определении  $k_{ex}$ . Вывод этой формулы свидетельствует о перспективности метода РСА при его применении к исследованию химических и фотохимических реакций в организованных молекулярных ансамблях вообще и в микроэмульсиях в частности.

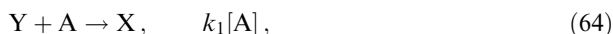
Подводя черту под описанием трех типов элементарных нелинейных реакций (22), (54), (25) и (57), мы можем констатировать, что метод ВКА в полной мере описывает все нюансы этих реакций, связанные в первую очередь с влиянием флуктуаций и с ограниченной подвижностью частиц. Далее мы перейдем к описанию методом ВКА более сложных пространственно распределенных систем, состоящих из двух и более элементарных стадий и обладающих критическими и бифуркационными точками.



**Рис. 14.** Зависимости  $\langle n_X \rangle_{SS}$  от  $k_{ex}/k_2$ , полученные методом ВКА для случаев  $n_0 = 0,5$  (а) и  $\alpha = 100$  (б). Параметры:  $k_1[A]V_mN_A = k_2 = 1$ ; для (а)  $k'_3 = 10$  (кривая 1),  $k'_3 = 100$  (2),  $k'_3 = 1000$  (3); для (б)  $n_0 = 0,1$  (кривая 1),  $n_0 = 0,5$  (2),  $n_0 = 2$  (3). Максимальное и минимальное значения для каждой кривой изображены штриховыми линиями, которые описываются выражениями (63).

**8.3. Эффекты перемешивания в системе "активатор–ингибитор"**

Рассмотрим теперь так называемые эффекты перемешивания (ЭП), обусловленные процессами зародышеобразования (nucleation) в гомогенном перемешиваемом растворе [33, 151–153]. Мы уже рассматривали эти эффекты в разделе 2 при помощи простых КА, которые позволили качественно описать основные характерные черты ЭП. Однако использование простых КА привело к появлению некоторых странных зависимостей, которые никогда не встречаются в эксперименте. Применение же ВКА позволяет точно и адекватно эксперименту описать ЭП. Феноменологически ЭП выражаются в увеличении периода и амплитуды концентрационных колебаний или индукционного периода  $T_{ind}$  автокаталитической реакции при увеличении интенсивности турбулентного перемешивания. Такие эффекты были обнаружены, например, в реакциях Белоусова–Жаботинского (БЖ) [153], Бриггса–Раушера (БР) [152] и в хлорит-иодидной системе [151]. Наиболее простой моделью, позволяющей проиллюстрировать ЭП, является модель неполного Орегонатора [154]



где  $X = \text{HBrO}_2$ ,  $Y = \text{Br}^-$ ,  $A = \text{BrO}_3^-$ . Схема (64)–(67) аналогична схеме (3)–(6) и описывает автокаталитический рост частиц активатора  $X$  при наличии частиц ингибитора  $Y$ . Реакция (67), обрывающая автокаталитический рост  $[X]$ , не играет сколько-нибудь значимой роли на начальном этапе автокатализа, когда концентрация  $[X]$  мала. При понижении  $[Y]$  ниже критической точки

$$[Y]_{crit} = \frac{k_3[A]}{k_2} \quad (68)$$

начинается автокатализ, а концентрация  $[Y]$  падает почти до нуля, так как реакция (65) предполагается быстрой. Реакция (64) является медленной и определяет скорость приближения  $[Y]$  к  $[Y]_{crit}$ , если  $[Y] > [Y]_{crit}$ . Реакция (64) эквивалентна сумме реакций (5) и (6) в родственной модели (3)–(6). В качестве базовых параметров модели (64)–(67) выбран следующий набор:

$$[A] = 0,1 \text{ М}, \quad k_1 = 0,1 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}, \quad k_2 = 10^6 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}, \\ k_3 = 100 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}, \quad k_4 = 10^3 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

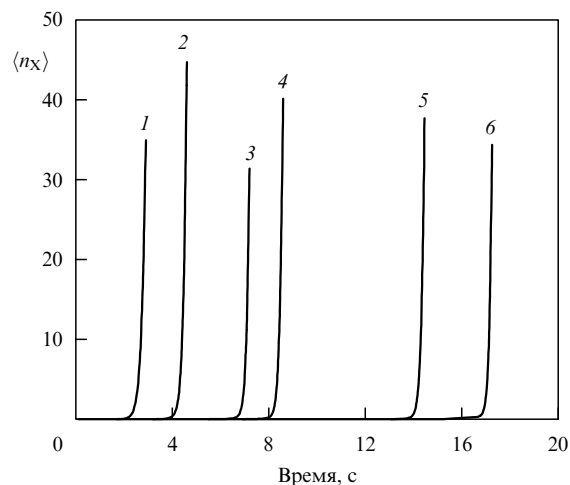
который весьма близок к реальным константам элементарных стадий реакции Белоусова–Жаботинского.

На рисунке 15 приведены типичные кинетические кривые, полученные методом ВКА для средних значений  $\langle n_X \rangle$  при различных интенсивностях перемешивания, характеризуемых числами Рейнольдса  $Re$ , которые определялись по формуле [33]

$$Re = c k_{mix}^{1/2}, \quad (69)$$

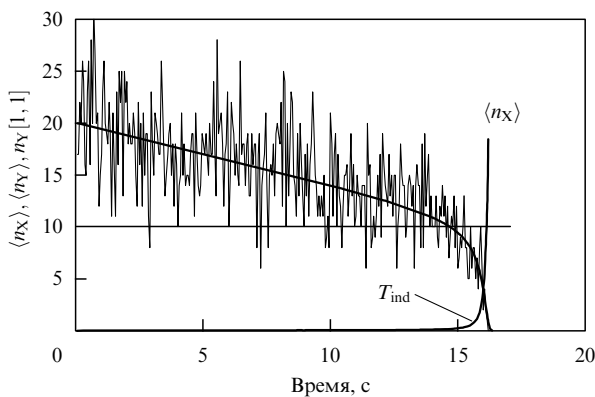
размерный множитель  $c$  равен  $1 \text{ с}^{1/2}$ , а константа  $k_{mix}$  определяется по формуле (42). Для всех кинетических кривых использовались начальные концентрации

$$[Y]_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ М}, \quad [X]_0 = 0,$$



**Рис. 15.** Зависимости средних значений  $\langle n_X \rangle$  молекул  $X$  от времени при различных  $Re$  и  $k_{ex}$ , полученные при моделировании системы (64)–(67) методом ВКА. Параметры:  $N \times N = 128 \times 128$ ,  $V_mN_A = 5 \times 10^4 \text{ М}^{-1}$ ,  $\text{StepDif} = 10^{-3} \text{ с}$ ,  $\langle n_Y \rangle_0 = 1$ ,  $\langle n_X \rangle_0 = 0$ ; для кривых 1–4  $k_{ex} = 50 \text{ с}^{-1}$ , для кривой 5  $k_{ex} = 1000 \text{ с}^{-1}$ ;  $Re = 1,3$  (для кривой 1),  $Re = 1,7$  (2),  $Re = 2,57$  (3),  $Re = 4,32$  (4),  $Re = 1,46$  (5) [33].

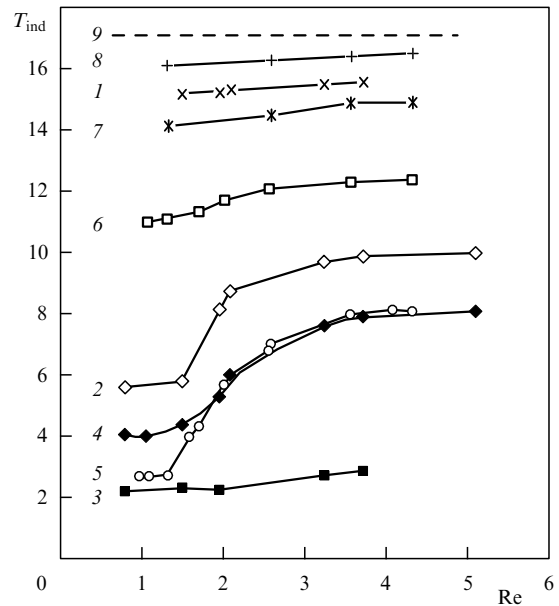
а начальное распределение молекул  $Y$  по ячейкам было пуассоновским. На рисунке 15 представлена также зависимость  $[X]$  от  $t$  (в виде произведения  $[X]V_m N_A$ , где  $V_m N_A = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ), полученная из решения ОДУ модели (64)–(67) (кривая б). Кривая б служит в качестве сравнения для аналогичных зависимостей, полученных методом ВКА. Как следует из рис. 15, для кривой б  $T_{\text{ind}} \cong 17 \text{ с}$ . В отличие от однопараметрической модели, рассмотренной в разделе 2 при помощи простых КА, в данной модели есть возможность проследить как за кинетикой исчезновения ингибитора  $Y$  в отдельной ячейке, так и за усредненной по всем ячейкам автомата величиной  $\langle n_Y \rangle$ . На рисунке 16 представлены примеры таких кинетических кривых, по которым определялись времена  $T_{\text{ind}}$ .



**Рис. 16.** Кинетические кривые для средних значений  $\langle n_X \rangle$  и  $\langle n_Y \rangle$  (толстые гладкие линии) и для значений  $n_Y[1, 1]$  (тонкие "шумящие" линии) в ячейке с координатами  $[1, 1]$ . Горизонтальная линия соответствует критическому значению  $\langle n_Y \rangle_{\text{cr}} = 10$ . Условия:  $k_{\text{ex}} = 50 \text{ с}^{-1}$ ;  $V_m N_A = 1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ;  $\text{Re} = 1,3$ ;  $\langle n_Y \rangle_0 = 20$  [33].

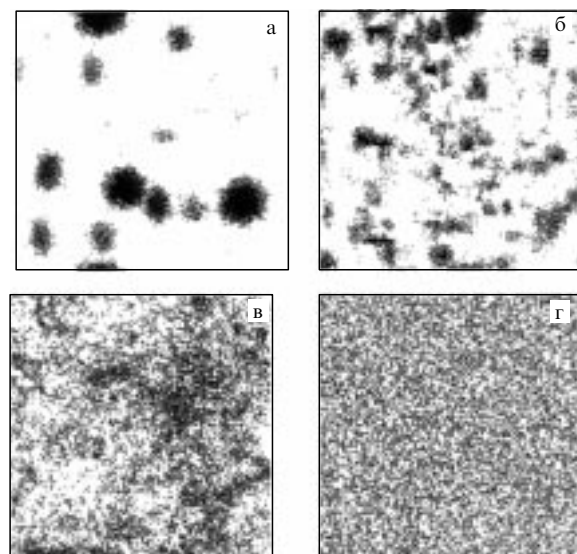
На рисунке 17 представлены зависимости  $T_{\text{ind}}$  от  $\text{Re}$  для различных  $V_m N_A$  и  $k_{\text{ex}}$ , которые имеют S-образную форму (кривые 2, 4–6), подобную полученной в эксперименте [152]. Для тех пар величин  $V_m N_A$  и  $k_{\text{ex}}$ , при которых проявляется выраженный ЭП, определяемый как  $T_{\text{ind}}^{\text{max}}/T_{\text{ind}}^{\text{min}}$  (кривые 2, 4, 5), произведение  $k_{\text{ex}}(V_m)^{2/3}$  является величиной постоянной:  $k_{\text{ex}}(V_m)^{2/3} \cong \text{const} \cong D_0$ . Это значит, что ЭП определяется коэффициентом молекулярной диффузии  $D_0$  и, следовательно, зависит от вязкости.

Модель ВКА позволила обнаружить зависимость ЭП от общего числа клеток  $N_0$  в решетке. Сравним кривые 4 и 5 на рис. 17. Кривая 4 получена для  $N_0 = 64^2$ , а кривая 5 — для случая  $N_0 = 128^2$ . Максимальное значение  $T_{\text{ind}}$  (при  $\text{Re} = 4–5$ ) практически не изменяется с увеличением  $N_0$ , а минимальное значение  $T_{\text{ind}}$  (при  $\text{Re} \cong 1$ ) уменьшается в 1,4 раза. Полученный результат весьма интересен. Известно, что с ростом числа объектов флуктуации, или шумы, происходящие за счет дискретности взаимодействий, усредняются и стремятся к нулю. В нашем случае мы наблюдаем совершенно иную картину. С ростом  $N_0$  (или числа объектов) вероятность появления крупномасштабных флуктуаций увеличивается. Эти флуктуации локализируются в некоторых кластерах, состоящих из близлежащих ячеек, которые можно назвать *зародышами*. Как следует из компьютерного эксперимента, последствия от появления крупно-



**Рис. 17.** Зависимости индукционного периода  $T_{\text{ind}}$  от числа  $\text{Re}$ , полученные методом ВКА при моделировании системы (64)–(67). Параметры:  $k_{\text{ex}} = 20 \text{ с}^{-1}$  (для кривых 1–3),  $k_{\text{ex}} = 50 \text{ с}^{-1}$  (4, 5, 8),  $k_{\text{ex}} = 200 \text{ с}^{-1}$  (6),  $k_{\text{ex}} = 1000 \text{ с}^{-1}$  (7);  $N_0 = 64^2$  (кривые 1–4),  $N_0 = 128^2$  (5–8);  $V_m N_A = 10^6 \text{ M}^{-1}$  (кривые 1, 8),  $V_m N_A = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  (2),  $V_m N_A = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  (3–7); кривая 9 — теоретический предел  $T_{\text{ind}} = 17 \text{ с}$ , полученный из решения ОДУ модели (64)–(67) с базовыми параметрами, приведенными в тексте [33].

масштабных критических флуктуаций превосходят сглаживающий эффект увеличивающегося числа дискретных объектов (ячеек). Это обусловлено автокаталитическим ростом числа молекул  $X$  в зародышах. Влияние интенсивности перемешивания на зародыши можно видеть на рис. 18: чем выше интенсивность перемешивания, тем



**Рис. 18.** X-карты решетки для  $\langle n_X \rangle = 3$  и различных чисел  $\text{Re}$  при моделировании методом ВКА системы (64)–(67). Окрашенные в темные цвета клетки соответствуют состояниям с  $n_X \geq 2$ . Параметры:  $N \times N = 128 \times 128$ ;  $k_{\text{ex}} = 50 \text{ с}^{-1}$ ;  $V_m N_A = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ;  $\text{StepDif} = 10^{-3} \text{ с}$ ;  $\text{Re} = 1,08$  (а),  $\text{Re} = 1,57$  (б),  $\text{Re} = 2,02$  (в),  $\text{Re} = 4,34$  (г) [33].

более мелкозернистой делается картинка. При  $Re = 4,34$  (рис. 18г) зародышей в системе нет.

Методом ВКА был также подтвержден экспериментальный вывод о том, что величина ЭП в реакции БЖ растет с уменьшением скорости  $v_Y$  приближения  $[Y]$  к критическому значению  $[Y]_{cr}$  [153]. Скорость  $v_Y$  определялась из наклона начального линейного участка зависимости  $[Y]$  от  $t$  (см., например, кривую  $\langle n_Y \rangle$  на рис. 18) к оси времени и регулировалась константой  $k_1$ . Из

**Таблица 3.** Зависимость величины эффекта перемешивания  $T_{ind}^{max}/T_{ind}^{min}$  от скорости  $v_Y^*$  приближения системы БЖ к критической точке  $[Y]_{cr} = [A]k_3/k_2^{**}$

$[A]k_1, c^{-1}$	$100v_Y/[Y]_0, c^{-1}$	$T_{ind}^{min}, c^{***}$	$T_{ind}^{max}, c$	$T_{ind}^{max}/T_{ind}^{min}$
0,01	2,94	2,87	8,2	2,85
0,02	5,98	2,55	5,45	2,13
0,03	8,69	2,18	4,15	1,9
0,04	11,36	1,82	3,2	1,75

\* Скорости  $v_Y$  получены из решения ОДУ модели (64)–(67).

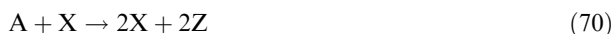
\*\*  $[Y]_0 = 2 \times 10^{-5} M, [X]_0 = 0, [A] = 0,1 M, k_2 = 10^6 M^{-1} c^{-1}, k_3 = 100 M^{-1} c^{-1}, k_4 = 10^3 M^{-1} c^{-1}$ .

\*\*\* Величины максимального и минимального индукционных периодов  $T_{ind}^{max}$  и  $T_{ind}^{min}$  получены методом ВКА при  $Re = 4$  и  $Re = 1$  соответственно.

таблицы 3 видно, что чем меньше скорость  $v_Y$ , тем больше величина ЭП. Это полностью соответствует экспериментальным данным [153] и подтверждает способность предложенного метода объяснять ЭП, т.е. решать задачи типа "реакция–диффузия–конвекция" с учетом флуктуаций.

#### 8.4. Связанные стохастические химические осцилляторы

Рассмотрим теперь полную модель Орегонатора [154], которая является математической моделью колебательной реакции Белоусова–Жаботинского. Если модифицировать реакцию (66) в



и добавить к измененной схеме (64)–(67) еще одну реакцию



где  $B$  — малоновая кислота, которая всегда в избытке ( $[B] = \text{const}$ ),  $g$  — стехиометрический фактор ( $0 < g < 1$ ), то мы получим модель Орегонатора (64), (65), (67), (70), (71). Релаксационные колебания, описываемые Орегонатором, можно представить как быстрый автокаталитический рост активатора  $X$  (реакция (70)), за которым с некоторой задержкой следует быстрый рост ингибитора  $Y$  (реакция (71)), и медленный процесс понижения концентрации ингибитора до критической концентрации  $[Y]_{cr}$  (реакция (64)).

В предыдущем разделе мы показали, что флуктуации (зародыши) способствуют уменьшению индукционного периода автокатализа, описываемого реакциями (64)–(66). Для модели орегонатора это означает, что флуктуации должны уменьшать период колебаний, который определяется в основном длительностью индукционного периода. Флуктуациями в свою очередь можно управлять, варьируя, например, константы массообмена  $k_X, k_Y$  и  $k_Z$  для переменных  $X, Y$  и  $Z$ . При

понижении констант  $k_X, k_Y$  или  $k_Z$  сила связи между ячейками уменьшается, что позволяет рассматривать каждую ячейку как стохастический осциллятор, слабо связанный с соседними осцилляторами. Величиной  $V_m$  можно регулировать число частиц в отдельной ячейке и соответственно степень стохастичности: чем меньше  $V_m$ , тем меньше частиц, тем выше амплитуда флуктуаций. Таким образом, при рассмотрении пространственно распределенной колебательной системы мы естественным образом приходим к проблеме взаимодействующих стохастических осцилляторов. Это может быть еще более очевидно, если под ячейкой клеточного автомата понимать обращенные мицеллы или везикулы, представляющие собой замкнутые микрообъемы (нанообъемы) с полупроницаемыми стенками. Проблема взаимодействующих осцилляторов имеет давнюю историю и продолжает интересовать исследователей и поныне [155–159]. В данном разделе мы рассмотрим зависимость периода колебаний всей системы взаимодействующих стохастических осцилляторов-Орегонаторов от констант массообмена  $k_X, k_Y, k_Z$ .

Моделирование стохастического орегонатора [34] проводилось в основном на решетке размера  $32 \times 32$  (1024 объемных элемента, или 1024 связанных стохастических микроосциллятора). Были использованы следующие значения констант скоростей реакций (64), (65), (67), (70), (71):

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,2 M^{-1} c^{-1}, & k_2 &= 2 \times 10^5 M^{-1} c^{-1}, \\ k_3 &= 20 M^{-1} c^{-1}, & k_4 &= 2 \times 10^3 M^{-1} c^{-1}, \\ k_5 &= 1 M^{-1} c^{-1}, & [B] &= 1 M. \end{aligned}$$

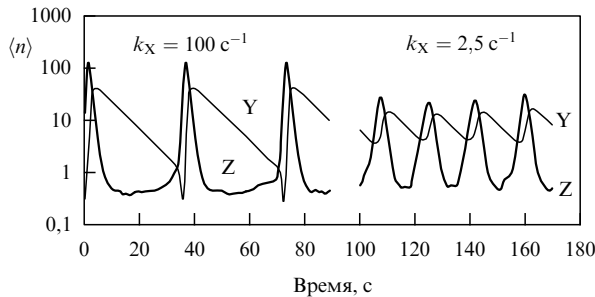
Концентрация  $A$  была меняющимся параметром и варьировалась от  $[A] = 0,01 M$  до  $[A] = 1 M$ . Для описания реакции (71) методом ВКА мы положили  $g = 0,5$  и трактовали реакцию (71) как процесс



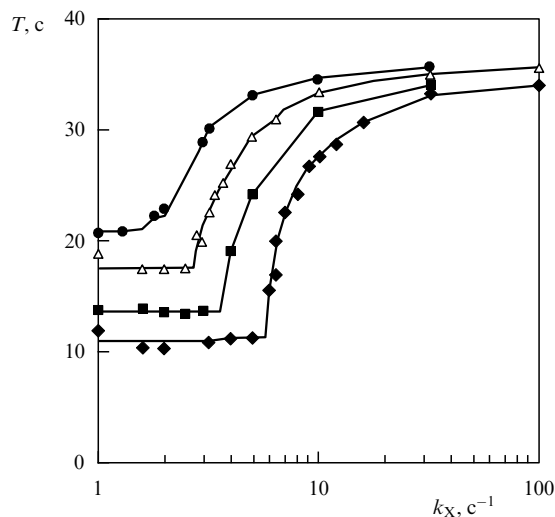
протекающий с вероятностью  $W_5 = k_5[B]\langle n_Z \rangle \tau / 2$  вместо  $W_5 = k_5[B]\langle n_Z \rangle \tau$ . Это оказалось хорошей аппроксимацией, так как кинетические кривые, полученные методом ВКА при сильной силе связи между ячейками, практически полностью совпадали с соответствующими кинетическими кривыми, полученными численным интегрированием соответствующей системы ОДУ модели (64), (65), (67), (70), (71).

Характерные кинетические кривые для различных значений  $k_X$  в условиях интенсивного перемешивания ячеек представлены на рис. 19. При высоких значениях  $k_X, k_Y$  и  $k_Z$ , больших  $30 c^{-1}$ , колебательные кинетические кривые полностью совпадают с кривыми, полученными из решения соответствующих ОДУ. При уменьшении констант  $k_X$  и  $k_Y$  ( $k_X = k_Y$ ) и при  $k_Z = \text{const} = 32 c^{-1}$  период и амплитуда колебаний начинают уменьшаться, релаксационная форма колебаний сменяется синусоидальной.

Зависимости периода колебаний от констант  $k_X = k_Y$  для различных значений  $V_m N_A$  представлены на рис. 20. Видно, что при уменьшении  $k_X$  период  $T$  выходит на плато со значениями периода  $T_m$ . Это происходит, когда  $k_X$  становится меньше некоторого критического значения  $k_{cr}$ . Из рисунка 20 также видно, что чем меньше



**Рис. 19.** Колебания усредненного числа частиц  $Y$  и  $Z$  в модели стохастического Орегонатора, полученные методом ВКА при различных константах массообмена  $k_X = k_Y$  и  $k_Z = 32 \text{ c}^{-1}$ . Параметры:  $[A] = 0,3 \text{ M}$ ;  $V_m N_A = 4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ;  $N \times N = 32 \times 32$ ;  $\text{StepMix} = 0,05 \text{ с}$ . Период колебаний  $T = 35 \text{ с}$  для  $k_X = 100 \text{ c}^{-1}$  и  $T = 17,5 \text{ с}$  для  $k_X = 2,5 \text{ c}^{-1}$  [34].



**Рис. 20.** Зависимость периода колебаний стохастического Орегонатора от константы массообмена  $k_X$  ( $k_X = k_Y$ ) для случая  $[A] = 0,3 \text{ M}$ ,  $k_Z = 32 \text{ c}^{-1}$ ,  $N \times N = 32 \times 32$ ; перемешивание ячеек осуществлялось каждые  $\text{StepMix} = 0,05 \text{ с}$  путем случайной выборки 32 раз квадратов размера  $8 \times 8$  и случайной перестановки составляющих их четырех квадрантов. Для кривых, расположенных сверху вниз:  $V_m N_A = 1 \times 10^5, 4 \times 10^4, 2 \times 10^4, 1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  [34].

$V_m N_A$ , тем меньше  $T_m$  и тем больше отношение  $T_0/T_m$ , где  $T_0$  — предельное значение  $T$  при  $k_X \rightarrow \infty$ . В окрестности критической точки  $k_{cr}$  разность  $T - T_m$  зависит от разности  $k_X - k_{cr}$  как

$$T - T_m \propto (k_X - k_{cr})^{1/2}.$$

Такая зависимость параметра порядка от управляющего параметра характерна для фазовых переходов второго рода.

В работе [34] показано, что с изменением силы связи между стохастическими осцилляторами (в основном благодаря изменению константы  $k_X$ ) происходит бифуркация умножения частоты колебаний (не путать с бифуркацией удвоения периода!). Одной из отличительных черт этой бифуркации является ее зависимость от размера микрообъема. Чем меньше объем  $V_m$ , тем на большее число умножается частота колебаний при

понижении  $k_X$  ниже  $k_{cr}$ . Был сделан вывод, что источником умножения частоты колебаний является стохастичность индивидуальных микроосцилляторов. Если в каком-либо одном из большого числа  $N \times N$  микроосцилляторов начинается автокаталитическое размножение частиц  $X$  и соответственно  $Z$  в реакции (70), то этот осциллятор как бы "поджигает" все остальные микроосцилляторы, хотя в них значение  $n_Y$  еще не понизилось до критического  $(n_Y)_{cr}$ .

Такой механизм умножения частоты колебаний возможен при не слишком маленькой и не слишком большой силе связи между микроосцилляторами. Когда константа скорости массообмена настолько велика, что  $k_{ex} \gg \gamma_i$  (где  $\gamma_i$  — константы скоростей реакций псевдопервого порядка для реакций (64), (65), (67), (70), (71)), "индивидуальность" (или стохастичность) микроосцилляторов подавляется, и все они колеблются синфазно. При малой скорости массообмена, когда  $k_{ex} \ll \gamma_i$ , какая-либо связанность микроосцилляторов утрачивается, и наступает полный хаос, при этом колебания всей системы как единого целого не наблюдаются. Наибольшая чувствительность системы к силе связи проявляется в критической точке  $k_{cr}$ , в которой константа массообмена  $k_X$  по порядку величины совпадает с константой  $\gamma_3$  экспоненциального роста активатора,  $\gamma_3 = k_3[A]$ .

### 8.5. Другие задачи

За рамками настоящего обзора остались примеры использования методов КА при решении многих других задач, например исследование влияния флуктуаций на положение точек бифуркации в бистабильной системе. Отдельного обсуждения заслуживает анализ структур Тьюринга и автоволновых явлений в возбудимых средах [160]. Совершенно незатронутой осталась такая обширная тема, как гетерогенный катализ, а также колебательные и хаотические реакции на поверхности катализатора [161]. Интересный эффект синхронизации работы ферментов в микрообъеме был обнаружен методом КА в работе Б. Хесса и А. Михайлова [162, 163]. Огромная область применения КА — это работы по самоорганизованной критичности (см., например, [164, 165], а также многочисленные публикации в *Physical Review E*), другими словами, метод КА имеет весьма обширную область применения.

## 9. Заключение

Существует много вариантов метода КА. Математики предпочитают развивать метод простых КА, так как в нем совершенно неожиданно возникают интересные абстрактные математические задачи. Физики и химические физики работают больше с методами типа LGCA, DSMC и ВКА, так как эти методы способны на микро- и мезоскопическом уровнях описывать тонкие детали поведения реальных систем, в частности влияние внутренних флуктуаций на поведение динамических систем. Химики же чаще используют методы КА-ОДУ (или СМ), так как в них фигурирует привычное понятие "концентрация". Все эти методы объединяет общее представление о локальном описании пространственно распределенной системы, более того, в своих предельных вариантах эти методы плавно переходят друг в друга. Некое суммирование методов клеточных автоматов представлено в табл. 4; оно может служить иллюстрацией динамики и

**Таблица 4.** Различные типы клеточных автоматов\* и решаемые с их помощью задачи

Тип КА	Автор, год [библи. ссылка]	Моделирование
Конечные автоматы	М. Л. Цетлин, 1961 [1, 2]	Разумного поведения, самообучаемости
ПКА	J. von Neumann, 1966 [8]	Размножения живых организмов
ПКА	W. Keirstead, B. A. Huberman, 1986 [73, 74]	Кристаллообразования, кластерообразования
ПКА	Y. Oono, M. Kohmoto, 1987 [78]	Волновых процессов в среде из осциллирующих ячеек
ПКА	В. К. Ваняг, А. Ю. Вирченко, К. В. Ваняг, А. О. Айт, 1996 [14, 79]	Эффектов перемешивания в реакциях Белоусова – Жаботинского и Бриггса – Раушера
ПКА	A. Deutsch, 1996 [19]	Коллективного движения живых организмов
ПКА	T. Pöschel, J. A. Freund, 1997 [53]	Переходов "свободное движение – затор" в городе
СМ	W. Horsthemke, L. Hannon, 1984 [88]; P. Ruoff, 1993 [94]; J. Hlavacova, P. Sevcik, 1994 [95]; F. Ali, M. Menzinger, 1997 [93]	Эффектов перемешивания в реакции Белоусова – Жаботинского
LGA	D. d’Humières, 1990 [17, 18]; U. Frisch, B. Hasslacher, Y. Pomeau, 1986 [102]	Проблем гидродинамики
LGSA	R. Kapral et al., 1990 – 1996 [22 – 25, 35, 46, 96, 98]	Реакционно-диффузионных уравнений с учетом флуктуаций (хаос, химические волны, структуры Тьюринга, зародышеобразование и т.д.)
DSMC	G.A. Bird, 1976, 1987 [109 – 111]; D.T. Gillespie, 1976 [119]; J.S. Turner, 1977 [121]; F. Baras, M. Malek Mansour, 1990 – 1997 [15, 43, 57, 106 – 108, 114]	Газодинамики, управляющего уравнения в общем виде, химических реакций с учетом флуктуаций
ВКА	В.К. Ваняг, 1996 – 1998 [33, 34, 50]	Реакционно-диффузионных уравнений с учетом флуктуаций и турбулентного перемешивания, протекающих как в гомогенной, так и в структурированной среде

\* ПКА — простые, или классические клеточные автоматы; СМ — Cellular Models, LGA — Lattice Gas Automata; LGCA — Lattice Gas Cellular Automata; DSMC — Direct Simulation Monte Carlo, ВКА — вероятностный клеточный автомат с использованием процедуры Монте-Карло.

развития этих методов. Для простых, или классических КА табл. 4 не претендует на полноту охвата.

Развитие вычислительной техники способствует и развитию методов КА. Имея персональный компьютер типа Pentium 200, можно в течение минуты – дня численно просчитать любую задачу из обсуждавшихся в этом обзоре и за день – неделю получить зависимости,

проясняющие природу того или другого эффекта. Однако дело не только в скорости достижения результата. Барас и Малек Мансур [15, 43, 108] считают, что метод DSMC, а следовательно, методы LGCA и ВКА являются единственным инструментом для проверки правильности результатов, полученных из решения управляющего уравнения, так как в их основе лежат "первопричины", основные постулаты статистической физики.

На очереди детальное исследование нелинейных реакций в трехмерном пространстве, включая гетерогенные пространственные объекты с фрактальной размерностью. Можно ожидать появления работ, в которых КА будут иметь конфигурацию исследуемого объекта или просчитываемого реактора с учетом входящих и выходящих потоков, а клетки КА — различные размеры и геометрию, причем эти параметры будут меняться по ходу реакции в зависимости от нарабатываемых продуктов, а изменяющиеся размеры ячеек смогут в свою очередь влиять на вероятности протекающих в них реакций.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 97-03-32436а).

## Список литературы

1. Цетлин М Л *ДАН СССР* **139** 830 (1961)
2. Цетлин М Л *Исследования по теории автоматов и моделированию биологических систем* (М.: Наука, 1969)
3. Кобринский Н Е, Трахтенберг Б А *Введение в теорию конечных автоматов* (М.: Физматгиз, 1962)
4. Глушков В М *Синтез цифровых автоматов* (М.: Физматгиз, 1962)
5. Глушков В М *Введение в теорию самосовершенствующихся систем* (Киев: КВИРТУ, 1962)
6. Цетлин М Л, Крылов В Ю *ДАН СССР* **149** 284 (1963)
7. Кринский В И *Биофизика* **9** 484 (1964)
8. von Neumann J *Theory of Self-Reproducing Automata* (Urbana: University of Illinois Press, 1966)
9. Wolfram S *Cellular Automata and Complexity* (New York: Addison-Wesley, 1994)
10. Wolfram S *Rev. Mod. Phys.* **55** 601 (1983)
11. Wolfram S *Theory and Applications of Cellular Automata* (Singapore: World Scientific, 1986)
12. Wolfram S *Physica D* **10** 1 (1984)
13. Лоскутов А Ю, Михайлов А С *Введение в синергетику* (М.: Наука, 1990)
14. Айт А О, Ваняг В К *Журнал физической химии* **70** 1385 (1996)
15. Baras F, Malek Mansour M, in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 100 (Eds I Prigogine, S A Rice) (New York: Wiley, 1997) p. 393
16. Chou H-H, Reggia J A *Physica D* **110** 252 (1997)
17. d’Humières D, in *Cellular Automata and Modeling of Complex Physical Systems* (Springer Proceedings in Physics, Vol. 46, Eds P Manneville et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 1990) p. 186
18. d’Humières D *Physica D* **47** 299 (1991)
19. Deutsch A *Int. J. Bifurcation and Chaos* **6** 1735 (1996)
20. Dow R A *Physica D* **110** 67 (1997)
21. Greeberg J M, Hastings S P *SIAM J. Appl. Math.* **34** 515 (1978)
22. Gruner D, Kapral R, Lawniczak A *J. Chem. Phys.* **99** 3938 (1993)
23. Kapral R, Lawniczak A, Masiar P *J. Chem. Phys.* **96** 2762 (1992)
24. Kapral R, Wu X-G, in *Chemical Waves and Patterns* (Eds R Kapral, K Showalter) (New York: Kluwer, 1995) p. 609
25. Kapral R, Wu X-G *J. Phys. Chem.* **100** 18976 (1996)
26. Markus M et al. *Int. J. Bifurcation and Chaos* **6** 1817 (1996)
27. Maselko J *J. Phys. Chem.* **99** 2949 (1995)
28. Moore C *Physica D* **111** 27 (1998)
29. Munuzuri A, Markus M *Int. J. Bifurcation and Chaos* **6** 1837 (1996)
30. Prakash S, Nicolis G *J. Stat. Phys.* **86** 1289 (1997)

31. Provata A, Turner J W, Nicolis G *J. Stat. Phys.* **70** 1195 (1998)
32. Stampfle M *Int. J. Bifurcation and Chaos* **6** 603 (1996)
33. Vanag V K *J. Phys. Chem.* **100** 11336 (1996)
34. Vanag V K *J. Phys. Chem. A* **101** 7074 (1997)
35. Wu X-G, Kapral R *J. Chem. Phys.* **100** 5936 (1994)
36. Bunimovich L A *Int. J. Bifurcation and Chaos* **6** 1127 (1996)
37. Durrett R *Nonlinear Science Today* **1** 1 (1991)
38. Durrett R, Griffeath D *J. Exp. Math.* **2** 183 (1993)
39. Fisch R, Gravner J, Griffeath D *Statistics and Computing* **1** 23 (1991)
40. Gravner J, Griffeath D *Trans. Am. Math. Soc.* **340** 837 (1993)
41. Gutowitz H *Complexity* **1** 16 (1996)
42. Gutowitz H *Complexity* **1** 29 (1996)
43. Baras F, Malek Mansour M *Phys. Rev. E* **54** 6139 (1996)
44. Brieger L, Bonomi E *Physica D* **47** 159 (1991)
45. Gerhardt M, Schuster H, Tyson J J *Science* **247** 1563 (1990)
46. Lawniczak A et al. *Physica D* **47** 132 (1991)
47. Markus M, Hess B *Nature* (London) **347** 56 (1990)
48. Prakash S, Nicolis G *J. Stat. Phys.* **82** 297 (1996)
49. Schepers H E, Markus M *Physica A* **188** 337 (1992)
50. Vanag V K, Nicolis G *J. Chem. Phys.* (in press)
51. Gutowitz H, in *Cellular Automata and Cooperative Phenomena* (Eds E Goles, N Boccara) (New York: Kluwer, 1993)
52. Chen S et al. *Physica D* **47** 97 (1991)
53. Pöschel T, Freund J A, in *Stochastic Dynamics* (Eds L Schimansky-Geier, T Poschel) (Berlin: Springer, 1997) p. 220
54. Meinhardt H *Int. J. Bifurcation and Chaos* **7** 1 (1997)
55. Климонтович Ю Л *УФН* **164** 811 (1994)
56. Alexander S et al. *Rev. Mod. Phys.* **53** 175 (1981)
57. Baras F *Phys. Rev. Lett.* **77** 1398 (1996)
58. Havlin S, Ben-Avraham D *Adv. Phys.* **36** 695 (1987)
59. Nicolis G, Prigogine I *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (New York: Wiley, 1977)
60. Nicolis G, Altares V J *J. Phys. Chem.* **93** 2861 (1989)
61. Crutchfield J P, Hanson J E *Physica D* **69** 279 (1993)
62. Hardy J, Pomeau Y *J. Math. Phys.* **13** 1042 (1972)
63. Taguchi Y, Takayasu H *Physica D* **69** 366 (1993)
64. Domany E, Kinzel W *Phys. Rev. Lett.* **53** 311 (1984)
65. Kinzel W *Z. Phys. B* **58** 229 (1985)
66. Boissonade J *Phys. Lett. A* **74** 285 (1979)
67. Boissonade J *Physica A* **113** 607 (1982)
68. Ortoleva P, Yip S *J. Chem. Phys.* **65** 2045 (1976)
69. Chate H, Manneville P *Europhys. Lett.* **14** 409 (1991)
70. Langton C G *Physica D* **22** 120 (1986)
71. Langton C G, in *Emergent computation* (Ed. S Forrest) (Amsterdam: North-Holland, 1990) p. 12
72. Li W, Packard N H, Langton C G *Physica D* **45** 77 (1990)
73. Keirstead W, Huberman B A *Phys. Rev. Lett.* **56** 1094 (1986)
74. *Fractals in Physics* (Amsterdam: North-Holland, 1986)
75. Малинецкий Г Г, Шакаева М С *ДАН СССР* **321** 711 (1991)
76. Малинецкий Г Г, Шакаева М С *ДАН СССР* **325** 716 (1992)
77. Малинецкий Г Г, Шакаева М С *Журнал физической химии* **69** 1523 (1995)
78. Oono Y, Kohmoto M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2927 (1987)
79. Ванаг В К, Вирченко А Ю, Ванаг К В *Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика* **4** (3) 97 (1996)
80. *Компьютеры и нелинейные явления: Информатика и современное естествознание* (М.: Наука, 1988)
81. Tachiya M, in *Kinetics of Nonhomogeneous Processes* (Ed. G R Freeman) (New York: Wiley, 1987) p. 575
82. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теоретическая физика. Т.6. Гидродинамика* (М.: Наука, 1988)
83. Anacker L W, Kopelman R *Phys. Rev. Lett.* **58** 289 (1987)
84. Tretyakov A, Provata A, Nicolis G *J. Phys. Chem.* **99** 2770 (1995)
85. Curl R L *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **9** 175 (1963)
86. Spielman L A, Levenspiel O *Chem. Eng. Sci.* **20** 247 (1965)
87. Evangelista J J, Katz S, Shinnar R *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **15** 843 (1969)
88. Horsthemke W, Hannon L *J. Chem. Phys.* **81** 4363 (1984)
89. Chang P C, Mou C Y, Lee D J *Chem. Eng. Sci.* **51** 2601 (1996)
90. Fox R O, Erjaee G, Zou Q *Chem. Eng. Sci.* **49** 3465 (1994)
91. Lee D J, Chang P C, Mou C Y *J. Phys. Chem. A* **101** 1854 (1997)
92. Villermaux J *Rev. Chem. Eng.* **7** 51 (1991)
93. Ali F, Menzinger M *J. Phys. Chem. A* **101** 2304 (1997)
94. Ruoff P *J. Phys. Chem.* **97** 6405 (1993)
95. Hlavacova J, Sevcik P *J. Phys. Chem.* **98** 6304 (1994)
96. Dab D et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 2462 (1990)
97. Dab D, Boon J-P, Li Y-X *Phys. Rev. Lett.* **66** 2535 (1991)
98. Kapral R, Lawniczak A, Masiar P *Phys. Rev. Lett.* **66** 2539 (1991)
99. *Lattice Gas Methods for Partial Differential Equations* (New York: Addison-Wesley, 1990)
100. Boghosian B M et al. *Phys. Rev. E* **55** 4137 (1997)
101. d'Humières D et al. *Complex Systems* **1** 648 (1987)
102. Frisch U, Hasslacher B, Pomeau Y *Phys. Rev. Lett.* **56** 1505 (1986)
103. Grosfils P, Boon J-P, Lallemand P *Phys. Rev. Lett.* **68** 1077 (1992)
104. Grosfils P et al. *Phys. Rev. E* **48** 2665 (1993)
105. Weimar J R et al. *Europhys. Lett.* **20** 627 (1992)
106. Baras F, Pearson J E, Malek Mansour M *J. Chem. Phys.* **93** 5747 (1990)
107. Baras F, Nicolis G, in *Microscopic Simulation of Complex Flows* (Ed. M Mareschal) (New York: Plenum, 1990)
108. Baras F, Malek Mansour M, Pearson J E *J. Chem. Phys.* **105** 8257 (1996)
109. Bird G A *Molecular Gas Dynamics* (Oxford: Clarendon, 1976)
110. Bird G A *Phys. Fluids* **30** 364 (1987)
111. Bird G A *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows* (Oxford: Clarendon, 1994)
112. Chenoweth D R, Paolucci S *Phys. Fluids* **28** 2365 (1985)
113. Garcia A L *Numerical Methods for Physics* (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1994)
114. Geysersmans P, Baras F *J. Chem. Phys.* **105** 1402 (1996)
115. Mareschal M, De Wit A J *J. Chem. Phys.* **96** 2000 (1992)
116. Muntz E P *Annu. Rev. Mech.* **21** 387 (1989)
117. Романовский Ю М, Степанова Н В, Чернавский Д С, в кн. *Математическое моделирование в биофизике* (М.: Наука, 1975) p. 224
118. Климонтович Ю Л *Турбулентное движение и структура хаоса* (М.: Наука, 1990)
119. Gillespie D T *J. Comput. Phys.* **22** 403 (1976)
120. Gillespie D T *J. Phys. Chem.* **81** 2340 (1977)
121. Turner J S *J. Phys. Chem.* **81** 2379 (1977)
122. Bunker D L et al. *III, Combust. Flame* **23** 373 (1974)
123. Nakanishi T *J. Phys. Soc. Jpn.* **32** 1313 (1972)
124. Nakanishi T *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** 1232 (1976)
125. Aronovitz J A, Nelson D R *Phys. Rev. A* **29** 2012 (1984)
126. Almgren M, in *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems* (Eds M Gratzel, K Kalyanasundaram) (New York: Dekker, 1991) p. 63
127. Koper G J M et al. *J. Phys. Chem.* **99** 13291 (1995)
128. Даниэльс Ф, Олберти Р *Физическая химия* (М.: Мир, 1978)
129. Aguda B D, Clarke B L *J. Chem. Phys.* **89** 7428 (1988)
130. Willamowski K-D, Rössler O E *Z. Naturforsch. A* **35** 317 (1980)
131. Хорстхемке В, Лефевр Р *Индукцированные шумом переходы* (М.: Мир, 1987)
132. Deering W D, West B J *J. Stat. Phys.* **65** 1247 (1991)
133. Овчинников А А, Зельдович Я Б *Химическая физика* **28** 215 (1978)
134. Lin A L, Kopelman R, Argyrakakis P *J. Phys. Chem. A* **101** 802 (1997)
135. Molski A, Bergling S, Keizer J J *J. Phys. Chem.* **100** 19049 (1996)
136. Noyes R M, Gardiner W C (Jr) *J. Phys. Chem.* **85** 594 (1981)
137. Oshanin G et al. *J. Phys. Chem.* **98** 7390 (1994)
138. Reigada R et al. *J. Chem. Phys.* **105** 10925 (1996)
139. Reigada R et al. *J. Chem. Phys.* **107** 843 (1997)
140. Sancho J M et al. *J. Phys. Chem.* **100** 19066 (1996)
141. Sokolov I M, Argyrakakis P, Blumen A *J. Phys. Chem.* **98** 7256 (1994)
142. Toussaint D, Wilczek F *J. Chem. Phys.* **78** 2642 (1983)
143. Бурацкий С Ф, Овчинников А А *ЖЭТФ* **92** 1618 (1987)
144. Kopelman R *Science* **241** 1620 (1988)
145. Infelta P P, Gratzel M, Thomas J K *J. Phys. Chem.* **78** 190 (1974)
146. Tachiya M *Chem. Phys. Lett.* **33** 289 (1975)
147. Lianos P, Argyrakakis P *J. Phys. Chem.* **98** 7278 (1994)
148. Almgren M, Johannsson R *J. Phys. Chem.* **96** 9512 (1992)
149. Almgren M, Johannsson R, Eriksson J C *J. Phys. Chem.* **97** 8590 (1993)
150. Johannsson R, Almgren M, Alsins J J *J. Phys. Chem.* **95** 3819 (1991)
151. Epstein I R *Nature* (London) **374** 321 (1995)



152. Vanag V K, Alfimov M V *J. Phys. Chem.* **97** 1884 (1993)  
153. Vanag V K, Melikhov D P *J. Phys. Chem.* **99** 17372 (1995)  
154. Трой В, в кн. *Колебания и бегущие волны в химических системах* (Под ред. Р Филда, М Бургера) (М.: Мир, 1988) с. 167  
155. Astakhov V V et al. *Physica D* **109** 11 (1997)  
156. Абарбанель Г Д И и др. *УФН* **166** 363 (1996)  
157. Daido H *Int. J. Bifurcation and Chaos* **7** 807 (1997)  
158. Han S K et al. *Int. J. Bifurcation and Chaos* **7** 877 (1997)  
159. Kuramoto Y *Int. J. Bifurcation and Chaos* **7** 789 (1997)  
160. Иваницкий Г Р, Медвинский А Б, Цыганов М А *УФН* **164** 1041 (1994)  
161. Mertens F, Imbihl R, Mikhailov A S *J. Chem. Phys.* **101** 9903 (1994)  
162. Hess B, Mikhailov A S *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** 1198 (1994)  
163. Mikhailov A S, Hess B *J. Phys. Chem.* **100** 19059 (1996)  
164. Bak P, Boettcher S *Physica D* **107** 143 (1997)  
165. Newman M E J *Physica D* **107** 293 (1997)

### Study of spatially distributed dynamical systems using probabilistic cellular automata

V.K. Vanag

Center for Photochemistry, United Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Novatorov ul. 7A, 117421, Moscow, Russian Federation

Tel. (7-095) 932-03 90

Fax (7-095) 936-12 55

E-mail: Vanag@photochemphys.msk.su; Vanag@binah.cc.brandeis.edu

Distributed dynamical systems are ubiquitous and include such things as insect and animal populations; complex chemical, technological, and geochemical processes; humanity itself, and much more. It is clearly desirable to have a certain universal tool with which the highly complex behaviour of nonlinear dynamical systems can be analyzed and modeled. For this purpose, cellular automata seem to be good candidates. In the present review, emphasis is placed on the possibilities that various types of probabilistic cellular automata (PCA), such as DSMC (direct simulation Monte Carlo) and LGCA (lattice-gas cellular automata), offer. The methods are primarily designed for modeling spatially distributed dynamical systems with inner fluctuations accounted for. For the Willamowski-Rössler and Oregonator models, PCA applications to the following problems are illustrated: the effect of fluctuations on the dynamic performance of nonlinear systems; Turing pattern formation; the effect of hydrodynamic modes on the behaviour of nonlinear chemical systems (mixing effect); bifurcation changes in the dynamical regimes of complex systems under limited-mobility low-space-dimensionality conditions; and the description of microemulsion chemical systems.

PACS numbers: 02.50.Ng, 02.70.Lq, 05.70.Ln, **87.10.+e**

Bibliography — 165 references

Received 26 August 1998, revised 25 December 1998