

УДК 541.128.7

ОБРАЗОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР ПРИ ГОМОГЕННОМ ОКИСЛЕНИИ БИОСУБСТРАТОВ: ОЦЕНКА ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Н.Х. Магомедбеков

(Дагестанский государственный университет, кафедра общей и неорганической химии;
e-mail: ukhmag@mail.ru)

В реакции жидкофазного окисления цистеина показана возможность образования диссипативных структур в системе биосубстрат–окисгенированные комплексы железа (II). Приведены результаты по оценке динамических характеристик исследуемых процессов (тип динамики, размерности фазового пространства и аттрактора, показатели Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя). На основе подходов фликкер-шумовой спектроскопии проведена параметризация полученных временных рядов.

Ключевые слова: диссипативные структуры, фазовое пространство, аттрактор, показатели Ляпунова, энтропия Колмогорова–Синяя, фликкер-шумовая спектроскопия, биосубстрат, цистеин, окисление.

В исследовании колебательных химических реакций важная роль принадлежит установлению типа динамики протекающих процессов с определением его основных параметров [1]. Принципиальным является получение ответа на вопросы: какого типа эволюцией порожден тот или иной аналитический сигнал и каким образом можно идентифицировать экспериментально полученные временные последовательности [2].

В статье представлены результаты количественной оценки динамических характеристик и параметризации экспериментальных временных рядов, получаемых при образовании диссипативных структур в гомогенной системе биосубстрат–окисгенированные комплексы переходных металлов, на примере окисления цистеина (Cys, R) в присутствии координационных соединений железа (II) с диметилглиоксимом (DMG), гистидином (His) и молекулярным кислородом.

Экспериментальная часть

Методики приготовления растворов и проведения измерений описаны нами в [3]. В отличие от методики, приведенной в [3], наблюдение за динамическим поведением системы проводили путем синхронной регистрации изменения потенциала (с точностью $\pm 0,01$ мВ) тремя точечными платиновыми электродами (Pt1, Pt2 и Pt3) относительно хлорсеребряного электрода во времени без перемешивания раствора (при перемешивании реакционной смеси осцилляции потенциала не наблюдаются). Схема экспериментальной установки представлена на **рис. 1** (расстоя-

ние между соседними индикаторными электродами составляло 18 мм).

Выбор метода исследования обусловлен тем, что значения потенциала определяются соотношением окисленных и восстановленных форм компонентов реакционной смеси. Наблюдая изменение этих величин, можно отслеживать функцию состояния системы по изменению концентрации реагентов во времени. Характерные кривые зависимости изменения потенциала во времени представлены на **рис. 2**. Обнаружено, что флуктуации потенциала наблюдаются при следующих условиях проведения эксперимента: $C_{\text{Cys}} = (1,25-7,50) \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{cat}} = (2,5-10,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л, $T = 40-70^\circ\text{C}$ и pH 7,30–7,50 (C_{Cys} и C_{cat} – концентрации реагента и окисгенированного комплекса соответственно). Полученные результаты свидетельствуют о том, что жидкофазное окисление цистеина в указанных условиях протекает в колебательном режиме, причем наблюдаемые осцилляции носят как временной, так и пространственно-временной характер, т.е. имеет место образование диссипативных структур. На это указывает тот факт, что значения потенциала в каждой фиксированной временной точке трех зависимостей не совпадают (**рис. 2**). Наряду с этим экспериментально получено, что флуктуации потенциала наблюдаются и при проведении измерений в случае, когда индикаторные электроды и электрод сравнения находятся в одной ячейке, а также при проведении измерений с использованием в качестве индикаторного электрода и электрода

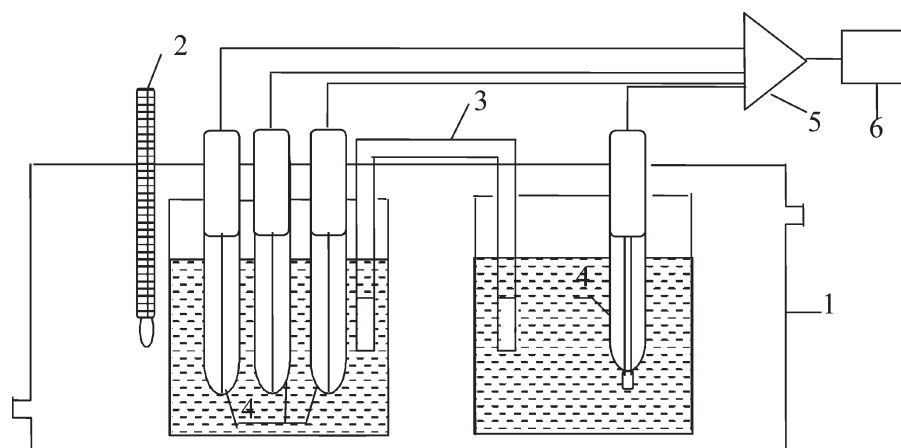


Рис. 1. Схема потенциометрической установки: 1 – жидкостный термостат, 2 – термометр, 3 – электролитический ключ, 4 – точечные платиновые электроды (Pt1, Pt2 и Pt3), 5 – мультитест (иономер) ИПЛ-111-3, 6 – компьютер

сравнения точечных платиновых электродов, помещенных в исследуемый раствор (известно, что, если пространственные критические явления не имеют места, то изменение потенциала в указанных случаях должно быть равно нулю).

Обсуждение результатов

Анализ динамики протекающих процессов

При интерпретации экспериментальных результатов, полученных в виде временных рядов, основными задачами являются количественная оценка характеристик динамических систем, а также установление возможности динамического прогнозирования и идентификации («паспортизации») временных рядов. В настоящей работе для определения количественных параметров динамики протекающих химических процессов мы проводили дискретное преобразование Фурье (ДПФ), реконструкцию динамики по временным последовательностям с определением размерностей фазового пространства и аттрактора, вычисление характеристических показателей Ляпунова (λ_i) и энтропии Колмогорова–Синяя (КС-энтропия, h).

Идентификацию временных рядов осуществляли при помощи подходов фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) – метода анализа динамических систем, успешно развивающегося в последнее время и позволяющего провести параметризацию реальных хаотических сигналов, продуцируемых открытыми системами [4].

Дискретное преобразование Фурье

Результаты ДПФ показали, что при разных условиях эксперимента число частот достаточно велико, и выделить из них специфические не удастся, что сви-

детельствует о реализации хаотического режима колебаний. Следует обратить внимание на различимость спектров Фурье каждого из трех синхронно регистрируемых временных рядов, полученных при регистрации тремя электродами (Pt1, Pt2 и Pt3), что подтверждает возможность реализации в исследуемых системах детерминированного хаоса пространственно-временного характера.

Построение фазовых портретов

При анализе полученных результатов использована идея реконструкции аттрактора, с помощью которой можно восстановить фазовое пространство и иметь представление об особенностях динамики системы по изменению одной переменной [4]. В соответствии с

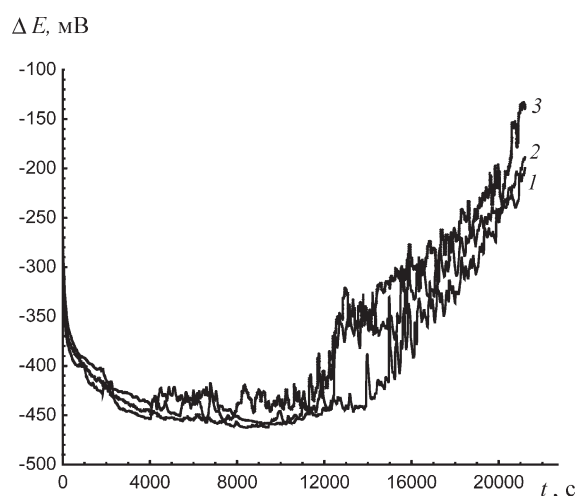


Рис. 2. Изменение потенциала (ΔE) во времени (t) ($C_{\text{Cys}} = 6,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{cat}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$, pH 7,40): 1 – Pt1, 2 – Pt2, 3 – Pt3

этим, на основе экспериментальных временных рядов построены фазовые портреты в трехмерном пространстве в координатах $\Delta E_{t+2\Delta\phi} - \Delta E_{t+\Delta\phi} - \Delta E_t$, где $\Delta\phi = 1$ с – временная задержка (рис. 3). Вид полученных кривых (рис. 3) свидетельствует о том, что траектории движения динамических систем ограничены областью фазового пространства (аттрактором), поэтому процессы, протекающие в исследуемых динамических системах, носят детерминированный характер. Сравнение вида фазовых портретов показывает различие траекторий движения динамических систем, что подтверждает факт реализации диссипативных структур в исследуемой системе.

Определение размерностей фазового пространства и аттрактора

Анализ особенностей динамики изучаемых процессов проведен с помощью интегральной корреляционной функции аттрактора [5], представленной в виде

$$C(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \sum \theta(r - |X_i - X_j|),$$

где $\theta(x)$ – функция Хевисайда ($\theta(x) = 1$ при $x > 0$; $\theta(x) = 0$ при $x \leq 0$). Эта функция позволяет на основе определения наклона линейной области зависимости $\ln C(r)$ от $\ln r$ вычислить размерности аттрактора d (нижняя граница) для разных значений размерности фазового пространства n . Зависимости в координатах $\ln C(r) - \ln r$ для временного ряда, полученного при регистрации потенциала электродом Pt1 ($n = 2-8$), представлены на рис. 4. Размерность фазового пространства и аттрактора определяли на основании зависимости d от n (рис. 5).

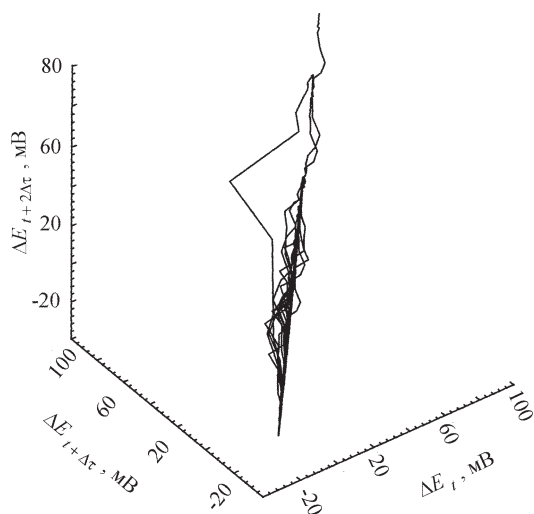


Рис. 3. Фазовые портреты в координатах $\Delta E_{t+2\Delta t} - \Delta E_{t+\Delta t} - \Delta E_t$ (здесь и далее приведены зависимости для электрода Pt1)

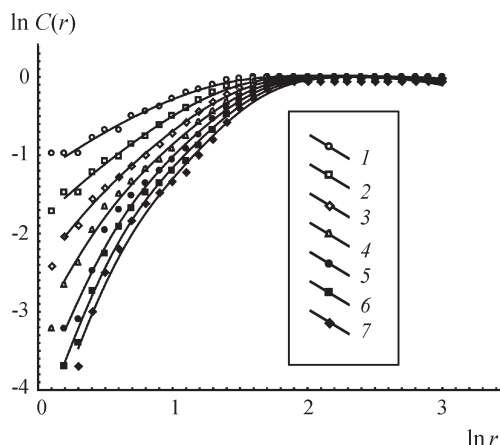


Рис. 4. Зависимость $\ln C(r)$ от $\ln r$ при n : 1–2, 2–3, 3–4, 4–5, 5–6, 7–8

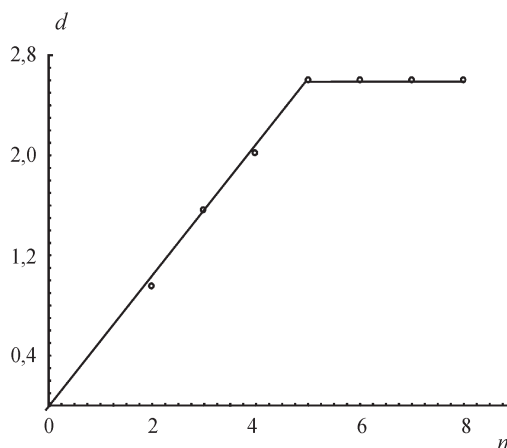


Рис. 5. Зависимость размерности аттрактора d от размерностей пространства n

Получено, что при одинаковых значениях размерностей фазового пространства величины размерностей аттрактора для трех синхронно регистрируемых сигналов электродами Pt1, Pt2 и Pt3 (табл. 1) различаются. Тот факт, что размерности аттракторов имеют дробные значения, свидетельствует о детерминированном характере исследуемых процессов, а соответствующие проявляемой динамике аттракторы являются *странными*, т.е. реализуется динамический (детерминированный) хаос.

Величины размерностей фазовых пространств соответствуют пяти, следовательно, при моделировании кинетических закономерностей протекающих процессов в исследуемых системах необходимо учитывать число компонентов, равное пяти, т.е. для описания кинетических закономерностей исследуемых процессов необходима система из пяти дифференциальных уравнений.

Т а б л и ц а 1

Характеристики динамики процесса окисления цистеина, полученные разными методами анализа временных рядов

Электрод	Размерность		Показатели Ляпунова			h	t, c
	d	n	λ_1	λ_2	λ_3		
Pt1	2,60	5	0,18	0	-0,35	0,18	5,6
Pt2	2,65	5	0,15	0	-0,38	0,15	6,7
Pt3	2,52	5	0,17	0	-0,41	0,17	5,9

Вычисление характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя

Важная особенность хаотического движения – чрезвычайная чувствительность траектории к начальным условиям. Экспоненциальную расходимость-сходимость фазовых траекторий системы оценивают при помощи вычисления характеристических показателей Ляпунова $\lambda(\lambda_i)$, являющихся количественной мерой при определении неустойчивости [6].

Результаты расчетов с использованием некоммерческой программы TISEAN 2 [7] по экспериментальным данным (рис. 2) показателей Ляпунова ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$), энтропии Колмогорова–Синяя (КС-энтропии, h) и времени ($t = 1/h$), на которое можно предсказать поведение системы, приведены в табл. 1, а график зависимости показателей Ляпунова от длины временного ряда – на рис. 6.

Полученные результаты показывают (табл. 1, рис. 6), что в трехмерном фазовом пространстве при значениях $\lambda_1 > 0, \lambda_2 = 0$ и $\lambda_3 < 0$ траектории движения динамической системы сходятся к странному аттрактору, т.е. наблюдается детерминированный хаос.

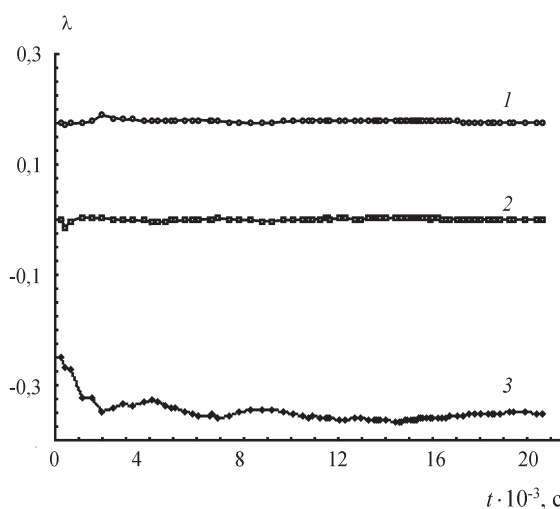


Рис. 6. Зависимость показателей Ляпунова от длины временного ряда: 1 – 11, 2 – 12, 3 – 13

Существенно, что сумма всех ляпуновских показателей ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) отрицательна, что, в свою очередь, является одним из основных признаков проявления диссипативности. Подтверждением этого является и то, что для всех случаев $h > 0$. Данные табл. 1 отражают и то обстоятельство, что описание динамики протекающих процессов путем обработки временных рядов указанными методами приводит к сходным результатам. Это подтверждает правомочность обсуждаемых подходов для анализа полученных экспериментальных данных.

Анализ динамики на основе фликкер-шумовой спектроскопии

В последнее время получил развитие метод фликкер-шумовой спектроскопии, который позволяет придать информационную значимость нерегулярностям анализируемых сигналов – всплескам, скачкам, изломам производных различных порядков на каждом пространственном, временном или энергетическом уровнях иерархической организации исследуемых систем [2, 8]. При описании свойств каждого из указанных типов нерегулярностей анализируют спектры мощности $S(f)$ (f – частота) временных рядов $V(t)$ ($\langle V(t) \rangle = 0$) в виде:

$$S(f) = 2 \int_{-T/2}^{T/2} \langle V(t)V(t+t_1) \rangle \cos(2\pi f t_1) dt_1,$$

$$\langle Q(t, t_1) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} Q(t, t_1) dt,$$

и вычисляют переходные разностные моменты $\Phi^{(p)}(\tau)$:

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t + \tau)]^2 \rangle.$$

Следует подчеркнуть, что многопараметрические выражения анализируемых процессов для спектров мощности и структурных функций оказываются инвариантными для каждого из пространственно-временных уровней рассматриваемой системы [2, 8].

На рис. 7 и в табл. 2 приведены результаты ФШС-анализа динамики фиксированных изменений потенциала $\Delta E(t)$ трех точечных платиновых электродов (Pt1, Pt2 и Pt3) относительно хлорсеребряного (см. рис. 2). Программы для расчета любезно предоставлены профессором С.Ф. Тимашевым. Для описания «экспериментальных» зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ ис-

пользовали свободные параметры σ , H_1 и T_1 , а для описания зависимости $S(f)$ – параметры $S(0)$, T_0 и n_0 . Результаты вычисления параметров ФШС для исследуемых временных последовательностей представлены в табл. 2. Видно, что каждый временной ряд имеет свой набор указанных параметров, и, поэтому представленные зависимости позволяют провести одно-

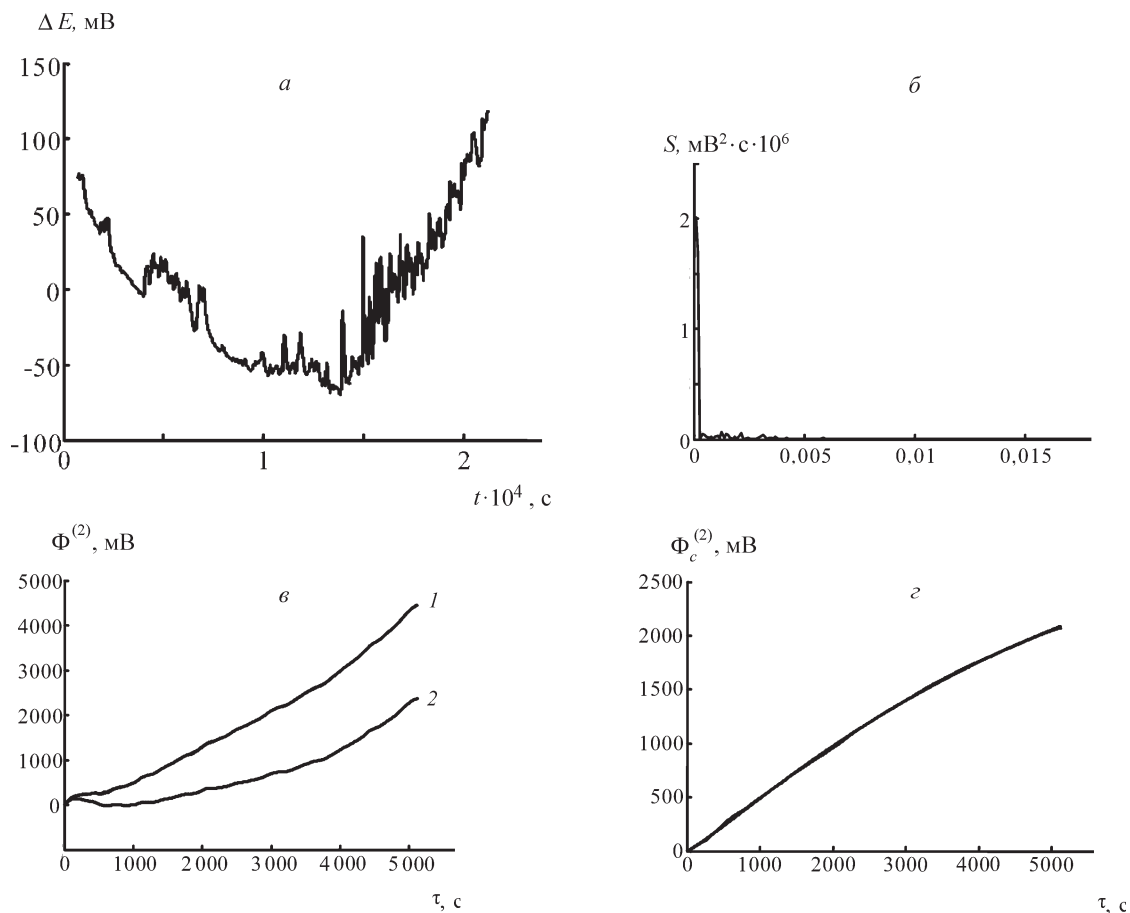


Рис. 7. ФШС-анализ зависимости $\Delta E(t)$: а – анализируемая флуктуационная область зависимости $\Delta E(t)$; б – спектр $S(f)$ в области низких частот; в – зависимости: 1 – «экспериментальная» $\Phi^{(2)}(\tau)$, 2 – расчетная $\Phi^{(2)}(\tau)$, 3 – резонансная составляющая $\Phi_r^{(2)}(\tau)$; г – «экспериментальная» зависимость $\Phi^{(2)}(\tau)$, получаемая за вычетом резонансной составляющей $\Phi_r^{(2)}(\tau)$, расчетная хаотическая составляющая $\Phi_c^{(2)}(\tau)$

Таблица 2

«Паспортные» параметры флуктуационной динамики процесса окисления цистина

Электрод	$S(0) \cdot 10^{-5}$, мВ ² ·с	T_0 , с	n_0	σ , мВ	H_1	T_1 , с
Pt1	84,5	1737	2,1	41,63	0,59	5852
Pt2	68,2	2170	1,9	40,66	0,53	7823
Pt3	32,5	1039	2,1	26,42	0,68	1511

Примечания. $S(0)$ – параметр, характеризующий низкочастотный предел спектра мощности, формируемой нерегулярностями-всплесками, n_0 – параметр, характеризующий скорость потери корреляционных связей в последовательности нерегулярностей-всплесков, происходящих на временных интервалах t_0 , H_1 – константа Херста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет «память» о своей величине на временных интервалах, меньших времени t_1 , σ – среднеквадратичное отклонение измеряемой динамической переменной.

значную параметризацию измеряемых сигналов, т.е. установить «паспортные» данные исследуемых временных рядов с получением частной информации об индивидуальности того или иного временного ряда.

Существенно, что полученный материал указывает на различимость трех параллельно зарегистрированных

(электродами Pt1, Pt2 и Pt3 в одной ячейке) сигналов, что также подтверждает заключение об образовании диссипативных структур в исследуемой системе.

Авторы выражают благодарность профессору С.Ф. Тимашеву за консультации и помощь при подготовке данной статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-96526 p_юг_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. **53**. № 6. С. 74.
2. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М., 2007.
3. Магомедбеков У.Г. // ЖФХ. 2002. **76**. № 4. С. 676.
4. Takens F. // Lecture Notes in Math. Berlin, 1985. **1025**. P. 99.
5. Grasberger P., Procaccia I. // Physica. D. 1983. **9**. N 1. P. 189.
6. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. Черновцы, 2000.
7. Программы для обработки временных рядов TISEAN 2.1. <http://www.mpi-pks-dresden.mpg.de/~tisean>
8. Тимашев С. Ф., Поляков Ю. С., Лакеев С. Г., Мисуркин П. И., Данилов А. И. // ЖФХ. 2010. **84**. № 10. С. 1980.

Поступила в редакцию 10.06.2011

FORMATION OF DISSIPATIVE STRUCTURES AT HOMOGENEOUS OXIDATION OF BIOSUBSTRATA: EVALUATION OF DYNAMIC CHARACTERISTICS AND PARAMETERIZATION OF TIME ROWS

U.G. Magomedbekov, Kh.M. Gasanova, U.G. Gasangadzhieva, N.Kh. Magomedbekov

(Dagestan state university)

On an example of liquid-phase oxidation of cysteine the possibility of formation of dissipative structures in the system of biosubstrate-oxigenated complexes of iron (II) is shown. The results of evaluation of dynamic characteristics of investigated processes (type of dynamics, dimensions of phase space and attractor, indicators of Lyapunov and the entropy of Kolmogorov-Sinai) are displayed. The results of parameterization of the received time rows based on approaches of flicker-noise spectroscopy are presented.

Key words: *dissipative structures, phase space, attractor, indicators of Lyapunov, the entropy of Kolmogorov-Sinai, flicker-noise spectroscopy, biosubstrate, cysteine, oxidation.*

Сведения об авторах: Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич – докт. хим. наук, профессор, проректор по кадровой политике и филиалам, зав. кафедрой общей и неорганической химии ДГУ (ukhmag@mail.ru); Гасанова Хадиджат Магомедовна – доцент кафедры общей и неорганической химии ДГУ, канд. хим. наук; Гасангаджиева Умукусум Гусейновна – доцент кафедры общей и неорганической химии ДГУ, канд. хим. наук; Магомедбеков Нажмудин Хайдарбекович – докторант кафедры общей и неорганической химии ДГУ, канд. хим. наук.