УДК 544.431.8

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-119–126

У.Г. Магомедбеков, М.Г. Штанчаева, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова,
З.М. Гаджибалаева

Нелинейная динамика автоколебательных процессов, возникающих в системе кофермент Q_{10} – оксигенированные комплексы кобальта (II)

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; ukhgtmag@mail.ru

Представлены результаты по анализу методами нелинейной динамики химических колебательных процессов, протекающих в системе кофермент Q_{10} – координационные соединения кобальта (II) с диметилглиоксимом, бензимидазолом и молекулярным кислородом. Для выявления особенностей динамики исследуемых окислительно-восстановительных процессов полученные экспериментальные зависимости в виде временных рядов проанализированы при помощи таких современных подходов, как дискретное преобразование Фурье, реконструкция динамики системы по временным рядам с определением размерностей фазового пространства и аттрактора, вычисления спектра показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя.

На основе Фурье-спектроскопии установлено, что наблюдаемые флуктуационные явления обусловлены нелинейными изменениями концентраций, что свидетельствует о детерминированном характере протекающих процессов.

При определении размерности фазового пространства и аттрактора на основе реконструкции динамики получено, что аттрактор рассматриваемой динамической системы является странным, что свидетельствует о реализации в исследуемой системе детерминированного хаоса.

На основе вычисления показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя подтверждена реализация динамического хаоса в исследуемой системе.

Отмечено, что результаты описания динамики процессов, протекающих в системе кофермент Q_{10} (убихинон) – оксигенированные координационные соединения кобальта (II) с диметилглиоксимом и бензимидазолом, методами нелинейной динамики свидетельствуют, что система обладает диссипативностью и хаотичностью, а топологическим инвариантом аттрактора является фрактальная размерность.

Ключевые слова: кофермент Q_{10} (убихинон), оксигенированные комплексы, химические осцилляции, Фурье-спектроскопия, реконструкция динамики, размерность, фазовое пространство, аттрактор, показатели Ляпунова, энтропия Колмогорова–Синяя, динамический хаос.

Известно [1–3], что при протекании окислительно-восстановительных процессов с участием производных хинонов различного строения и молекулярного кислорода возможно образование интермедиатов в виде радикалов и ион-радикалов окисленных и восстановленных форм реагента, а также радикалов типа $OH^\cdot$, $NO_2^\cdot$, NO_2^- , и O_2^- за счет восстановления связанного в комплекс или растворенного в воде кислорода. Взаимодействия между указанными промежуточными частицами по различным направлениям, являясь процессами, далекими от равновесия, могут привести к образованию диссипативных структур с фрактальной размерностью [1–4], т. е. к детерминированному хаосу. В настоящей статье приведены результаты по анализу экспериментов по химическим осцилляциям, возникающим в гомогенной системе кофермент Q_{10} (убихинон, R) –

смешаннолигандные координационные соединения кобальта (II) с диметилглиоксимом (DMG), бензимидазолом (BIA) и молекулярным кислородом методами нелинейной динамики.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Особенности эксперимента обсуждены нами ранее в работах [1, 2].

Характерная зависимость изменения потенциала ΔE от времени t для случая, когда концентрации кофермента Q_{10} (R) и оксигенированного комплекса (cat) соответственно $C_R = 1,0 \cdot 10^{-3}$ и $C_{cat} = 6 \cdot 10^{-5}$ (моль/л), рН соответствует 9,7, а температура $T = 323$ К ($t = 50$ °С) в качестве примера приведена на рис. 1 [3].

Как показывают полученные данные, изменение во времени потенциала, непосредственно связанного с концентрацией реагирующих веществ, носит флуктуационный характер, что указывает на реализацию колебательного режима протекания процессов. Такого же типа кривые получены и для других условий, указанных выше [3].

Рис. 1. Зависимость изменения потенциала от времени

Рис. 2. Спектр мощности

Установлено [3], что окислительно-восстановительные процессы в системе кофермент Q₁₀ – оксигенированные комплексы кобальта (II) с ДМГ и БИА протекают в колебательном режиме при следующих определенных условиях проведения эксперимента:

$C_R = (0,7 \div 1,2) \cdot 10^{-3}$ и $C_{cat} = (5,0 \div 7,7) \cdot 10^{-5}$ моль/л, соответственно, pH 9,3÷9,8 и $T = (318 \div 328)$ К (45÷50 °C).

Для выявления особенностей колебательных процессов, протекающих в рассматриваемой системе, были использованы методы нелинейной динамики, т. е. полученные экспериментальные зависимости в виде временных рядов (рис. 1) были проанализированы при помощи таких методов, как дискретное преобразование Фурье (в варианте быстрого преобразования Фурье, БПФ), реконструкция динамики по временным последовательностям данных с определением размерностей фазового пространства и аттрактора, вычисление спектра показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя.

1. Фурье-анализ временного ряда [5]

Спектр мощности анализируемого временного ряда, представленного на рис. 1, полученный при использовании алгоритма БПФ, приведен на рис. 2. Вид этого рисунка свидетельствует о том, что выделить отдельные частоты спектра не представляется возможным, что, в свою очередь, позволяет сделать заключение о реализации хаотического режима при протекании колебательных реакций в рассматриваемой системе.

Получено, что и для других условий проведения эксперимента спектры Фурье также носят дискретный характер. Эти результаты указывают на то, что наблюдаемые флуктуационные явления связаны с нелинейными изменениями концентраций, что свидетельствует о детерминированном характере протекающих процессов. Следует отметить, что если бы эти осцилляции были связаны с шумом различного происхождения, то спектр был бы сплошным.

Необходимо отметить, что в спектрах Фурье не удастся выделять характерные частоты, что указывает на возможность реализации в исследуемой системе детерминированного (динамического) хаоса.

2. Реконструкция динамики по временным рядам

При интерпретации результатов, полученных экспериментально, использован метод реконструкции динамики сложных систем по временным последовательностям [4, 5]. В соответствии с этим подходом экспериментальные данные в виде исходного временного ряда позволяют развернуть динамику системы в многомерном фазовом пространстве [...]. Фазовый портрет в трехмерных координатах $\Delta E_{t+2\tau} - \Delta E_{t+\tau} - \Delta E_t$ (t – время, а τ – шаг дискретизации) для обсуждаемого случая представлен на рис. 3.

Рис. 3. Фазовый портрет в координатах $\Delta E(t+2\tau)-\Delta E(t+\tau)-\Delta E(t)$

Рис. 4. Зависимость $\ln C(r)$ от $\ln r$

Вид этого рисунка демонстрирует сходимость фазовых траекторий к определенному подмножеству точек фазового пространства – аттрактору. Полученный результат указывает на наличие аттрактора, а это обстоятельство свидетельствует о детерминированном характере возникновения концентрационных колебаний в изучаемой системе.

Дальнейший анализ полученных экспериментальных данных в виде временной зависимости $\Delta E(t)$ проведен на основе подходов теории динамических систем, которые

позволяют определить такие важные характеристики динамики исследуемых систем, как размерности фазового пространства и аттрактора [1, 2].

В соответствии с положениями теории динамических систем определение размерности аттрактора проводили на основе вычисления интегральной корреляционной функции [4–9]:

$$C(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1/N^2) \sum_{i,j=1}^N \theta(r - |X_i - X_j|),$$

где X_i и X_j – координаты соответствующих точек на фазовой траектории, θ – функция Хевисайда: $\theta(x) = 0$ при $x < 0$ и $\theta(x) = 1$ при $x \geq 0$.

При сравнительно малых r корреляционную функцию можно представить в виде $\ln C(r) = d \ln r$, где d – размерность аттрактора [9].

Из этого выражения следует, что размерность аттрактора d можно определить по величине тангенса угла наклона линейной части зависимости логарифма корреляционной функции ($\ln C(r)$) от логарифма расстояния r между точками X_i и X_j .

График зависимости $\ln C(r)$ от $\ln r$ для значений размерностей фазового пространства $n = 2 \div 8$ представлен на рис. 4а, зависимость в координатах размерность аттрактора d – размерность фазового пространства n приведена на рис. 5.

Рис. 5. Зависимость d от n

Данные рис. 5. показывают, что размерность аттрактора не меняет своего значения при размерностях фазового пространства, равных или больше 5 ($n \geq 5$). Отсюда следует, что размерность фазового пространства соответствует пяти, а это, в свою очередь, указывает на то, что при математическом моделировании кинетики протекающих процессов в рассматриваемом случае необходимо учитывать число степеней свободы (количество компонентов), равное пяти.

Рис. 6. Зависимость показателей Ляпунова от длины временного ряда

Важным является и то обстоятельство, что размерность аттрактора принимает дробное значение (в рассматриваемом случае $d = 1,35$). Полученный результат свидетельствует, что аттрактор рассматриваемой динамической системы является странным, имеющим фрактальную размерность, равную 1,35, что также подтверждает сделанное ранее заключение о реализации в исследуемой системе детерминированного хаоса.

3. Вычисление спектра показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя

Наряду с указанными подходами для выяснения характера динамики протекающих процессов нами использован метод оценки характеристических показателей Ляпунова (λ_i). По значениям характеристических показателей Ляпунова можно судить о реализации того или иного режима колебаний и сделать заключение о динамических и геометрических свойствах системы. Признаком реализации динамического хаоса, как известно, является наличие в спектре положительных показателей Ляпунова [1, 9, 10].

Зависимости величин показателей Ляпунова λ_1 , λ_2 и λ_3 от длины временного ряда представлены на рис. 6. Данные этого рисунка показывают, что $\lambda_1 = 0,16$, $\lambda_2 = 0$ и $\lambda_3 = -0,21$, а энтропия Колмогорова–Синяя, равная первому показателю Ляпунова ($h = \lambda_1$), имеет положительное значение. Время же, на которое может быть предсказано поведение исследуемой системы, соответствует $t = 1/h = 6,25$ с. Эти результаты также позволяют однозначно подтвердить реализацию детерминированного хаоса в исследуемой системе.

Таким образом, при исследовании окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системе кофермент Q₁₀ (убихинон) – оксигенированные комплексы кобальта (II) с диметилглиоксимом и бензимидазолом, с помощью теории динамических систем однозначно установлено, что данная система обладает диссипативностью и хаотичностью, а топологическим инвариантом аттрактора протекающих колебательных процессов является фрактальная размерность [11].

Работа выполнена на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».

Основные результаты работы доложены на II съезде химиков Республики Дагестан (Дагестанский госуниверситет, 14–15 июня 2019 г.).

Литература

1. Магомедбеков, У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. – Махачкала: Изд-во ДГУ, 2002. – 132 с.
2. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х. Нелинейная (флуктуационная) динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления биосубстратов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2009. – Т. 56, № 6. – С. 74–83.
3. Магомедбеков У.Г., Штанчаева М.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М. Возникновение химических осцилляций в гомогенной системе убихинон – оксигенированные комплексы кобальта // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. – 2017. – Т. 11, № 1. – С. 21–27.
4. Магницкий Н.А. Теория динамического хаоса. – М.: ЛЕНАНД, 2011. – 320 с.
5. Витязев В.В. Спектрально-корреляционный анализ равномерных временных рядов. – СПб.: Изд-во СПбУ, 2001. – 68 с.
6. Етмишева С.С., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г. Нелинейная динамика флуктуационных процессов при гомогенном окислении цистеина в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с о-дисалицилиденфенилендиамином и цитозином // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2018. – Т. 61, вып. 8. – С. 40–46.
7. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М. Математическая модель химических осцилляций, возникающих в гомогенной системе цистеин – оксигенированные комплексы железа (II) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. – 2013. – Т. 54, № 6. – С. 330–341.
8. Grassberger P., Procaccia I. Characterization of strange attractors // Phys. Rev. Lett. – 1983. – Vol. 50. – P. 346–349.
9. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б., Подлазов А.В. Нелинейная динамика: Подходы, результаты, надежды. – М.: Книжный дом «ЛИБРИКОМ», 2016. – 280 с.
10. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. – Черновцы: Меркурий Пресс, 2000. – 280 с.
11. Вовк И.В., Гринченко В.Т., Мацыпура В.Т., Снарский А.А. Дюжина лекций о фракталах: от объекта восхищения к инструменту познания. – М.: ЛЕНАНД, 2018. – 264 с.

Поступила в редакцию 29 июня 2019 г.

UDK 544.431.8

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-3-119–126

Nonlinear dynamics of self-oscillatory processes arising in the coenzyme Q₁₀ system - oxygenated cobalt (II) complexes

***U.G. Magomedbekov, M.G. Shtanchaeva, U.G. Gasangadzhiyeva,
Kh.M. Gasanova, Z.M. Gadzhibalaeva***

*Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st, 43a;
ukhgmag@mail.ru*

The results of the analysis by the methods of nonlinear dynamics of processes occurring in the coenzyme Q₁₀ system – coordination compounds of cobalt (II) with dimethylglyoxime, benzimidazole and molecular oxygen are presented. When identifying the features of the dynamics of the studied redox processes, the experimental dependencies obtained in the form of time series are analyzed using such modern approaches as the discrete Fourier transform, reconstruction of the system dynamics over time series to determine the dimensions of the phase space and attractor, calculation of the spectrum of Lyapunov exponents and Kolmogorov – Sinai entropy. On the basis of Fourier transform spectroscopy, it has been established that the observed fluctuation phenomena are due to nonlinear changes in concentrations, which indicates the deterministic nature of the processes.

When determining the dimension of the phase space and the attractor based on the reconstruction of the dynamics, it was obtained that the attractor of the dynamical system under consideration is strange, which indicates that dynamic chaos is realized in the system under study.

Based on the calculation of Lyapunov's indicators and Kolmogorov–Sinai entropy, the realization of deterministic (dynamic) chaos in the system under study was also confirmed.

It is noted that the results of the description of the dynamics of the processes occurring in the coenzyme Q₁₀ system (ubiquinone) – oxygenated coordination compounds of cobalt (II) with dimethylglyoxime and benzimidazole, by nonlinear dynamics methods indicate that the system has dissativity and randomness, and the fractal dimension is the topological invariant of the attractor.

Keywords: *coenzyme Q₁₀ (ubiquinone), oxygenated complexes, chemical oscillations, Fourier spectroscopy, reconstruction of dynamic, dimension, phase space, attractor, Lyapunov exponents, Kolmogorov-Sinai entropy, dynamic chaos.*

Received 29 June, 2019