

非线性化学反应动力学³

高庆宇 蔡遵生 赵学庄^{3 3}

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 本文从实验和理论的角度综述非线性化学反应动力学。介绍了若干非线性化学反应动力学现象如时钟反应、反馈、混合振荡、化学混沌及反应扩散图案等; 对时空序列、功率谱、Lyapunov 指数、吸引子及其维数、Poincare 截面及分叉理论等常用于分析非线性动力学特征的手段作了介绍; 探讨了对非线性化学反应的实验装置、测试方法、机理和模型研究的方法; 简要回顾了非线性化学反应动力学的发展历史, 并展望了其发展趋势。

关键词 非线性动力学 反馈 机理与模型 动力学的发展

Nonlinear Kinetics in Chemical Reactions

Gao Qingyu Cai Zunsheng Zhao Xuezhuan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract The nonlinear chemical reaction kinetics is comprehensively reviewed experimentally and theoretically. Many nonlinear chemical kinetics phenomena such as the clock reaction, feedback, mixed oscillation, chemical chaos and chemical patterns are introduced. The methods of time-space series, power spectrum, Lyapunov index, attractors and their dimensions, Poincare section, bifurcation theorem are also discussed. The reactors, measurement, mechanisms and models in nonlinear chemical reaction research are described.

Key words nonlinear kinetics; feedback; mechanism and model; development of kinetics

作为非线性科学重要方面之一的非线性化学近年来有了迅速的发展, 化学振荡、化学波和化学混沌等非线性化学现象^[1]引起越来越多化学工作者的注意。非线性化学反应动力学^[2~4]已成为一个热门方向, 它的任务就是研究非线性化学反应的速率、机理和动力学类型。本文概要介绍有关这方面的进展, 有兴趣进一步了解这方面情况的读者可参阅所附的参考文献。

收稿: 1995年1月, 收修改稿: 1996年10月

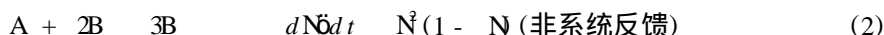
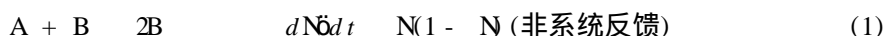
3 国家自然科学基金和国家教委留学回国人员科研启动基金资助课题

3 3 通讯联系人

一、非线性化学反应动力学现象

化学反应进行时,按质量作用定律,基元反应速率依赖于其速率常数和反应物浓度,因此在速率方程中出现浓度平方项或立方项即产生非线性。即使是一级反应,由于速率常数 k 与温度 T 之间存在指数幂关系,所以当热量的传递跟不上反应热的放出或吸收,使反应温度不恒定,也将造成反应速率随着温度呈现非线性变化。复杂反应包含多个基元反应,描述它的微分方程组往往不可避免具有非线性,使一些反应组分浓度的时间序列呈现非线性动力学特征,可能出现化学振荡或化学混沌。化学反应在扩散耦合的情况下,则可能引发化学波。

反馈在非线性化学动力学中是十分常见的要素。反应发生时,凡后步反应影响前几步反应速率,或者反应产物影响其自身生成速率的现象称为反馈,表现形式有自加速或自阻尼^[5~6]。按反馈效果考虑则可以分为系统反馈和非系统反馈:反应进度引起反应速率常数变化的称为系统反馈;而反应进度仅对反应物浓度产生影响的称为非系统反馈。例如:



其中 N 为反应进度,式(1~3)为一般计量方程式,依次包含平方自催化反馈、立方自催化反馈和热反馈。

非线性化学反应动力学现象主要是指在非平衡状态下,反应体系的状态在时空中演化的种种结构(即化学自组织)。宏观反应动力学速率方程一般为

$$\frac{dX}{dt} = F(X) + D \nabla^2 X \quad (4)$$

其中 X 为体系相空间中的向量,相应的状态变量可以是体系中组分浓度和温度。 $F(X)$ 是与传输及反应机理相关的函数, r 为空间坐标向量, D 为扩散系数矩阵。当(4)式中无扩散项时,非线性化学反应动力学现象表现为时钟反应、多稳态、化学振荡(包括混合化学振荡)和化学混沌等^[7,8];当含有扩散项时还可有前沿波、脉冲波、Turing 波和扰动波^[9,10]等形式。

目前卤酸盐的非线性反应体系研究最多^[11],氧族元素化合物主导的非线性反应体系^[11~13]也不少,氮族元素主导的非线性反应体系^[14]仅涉及前沿波的研究。已确定化学反应机理和动力学类型且研究工作较全面的反应有 BZ 反应^[15,16]、亚氯酸盐-碘化物(包括 CMA)反应^[17]、PO 生化反应^[18]以及氢氧等气相反应^[19]。经近 20 年努力,被发现的非线性化学反应数激增,涉及气、液、固各相。

微分方程表示化学反应动力学过程,除反应物浓度、反应时间皆为正数外还受非平衡热力学^[20]条件限制。化学反应的封闭体系相应于(4)式中 $F(X)$ 不包含流动项,其最终状态是它的唯一平衡态。平衡态时各组分浓度恒定,每个基元反应正逆反应速率相同,演化已经终止,当然不会保持化学自组织现象。所以,要维持稳定的非线性现象必须使封闭体系反应物浓度基本保持不变,满足浓度的 POOL 近似^[21]。

要使非平衡态持久,必须使化学反应处于开放体系,即新鲜反应物流入反应器同时反应混和物以相同的速率流出,此时(4)式中 $F(X)$ 应包含流动项。这种体系对研究非线性化学现象特别是化学混沌和稳态化学波带来方便和可能,但同时也带来了反应物不完全混和的问题^[22],还带来输出信号的噪声,增加判断非线性动力学类型的困难,从而对实验提出了更

高的要求。

二、非线性化学反应的动力学分析

为了理解丰富多采的非线性化学反应动力学现象的科学内涵, 首先面临的是如何表达或描述这些现象, 然后是运用有关的动力学理论来分析它们。这里分叉理论很重要, 在分析时还应给予常起干扰的噪声问题以足够注意。

11 非线性现象的表达

动力学状态演化中有不同的动力学现象, 为便于分析常常用时空序列(曲线)、功率谱、吸引子、庞加莱(Poincare)截面、一维映射图或返回映射图等表达。以下简要介绍它们的意义。

(1) 时空序列 表示反应动力学的状态变量在时间和位置中的演化, 通常用曲线表示。它在理论和实验研究中容易得到, 可以用来直观确定动力学现象的类型。例如: 时钟反应的时间曲线形状为 S 型, 化学振荡的时间曲线具有周期性变化特点, Turing 图案的空间曲线也是周期性变化的。但仅靠时空序列难于区分混合周期运动与混沌, 存在噪声干扰时尤其如此。反应2扩散耦合过程的时空表达较为复杂, 常采用时间序列和空间序列分开研究的方法。

(2) 功率谱 对于不同运动频率叠加的动力学系统, 通过时间信号序列的傅里叶变换求其功率谱后, 就可以清楚看到此系统所包含的各种运动频率以及该频率贡献的大小。利用功率谱可以区分混沌和混合周期运动(包括准周期运动), 混合周期运动或准周期运动只含有限个频率, 在功率谱图中只有有限个分立峰, 而混沌运动的功率谱图中出现几乎全面覆盖的背景和宽峰。

(3) 吸引子 动力学系统相空间上的每一点都代表系统在一个特定时刻的状态。当状态发生变化时, 相空间的点发生移动构成轨迹, 轨迹上点的不变集叫吸引子。周期化学振荡的吸引子可以为一条封闭的曲线即极限环; 准周期化学振荡的吸引子为轮胎曲面; 而构成化学混沌的吸引子的轨迹具有局域不稳定性、整体有限性和结构自相似性。

(4) Poincare 截面和一维(返回)映射图 用维数比相空间少的低维截面与吸引子相截即得 Poincare 截面。把 Poincare 截面上 X 的第 $n+1$ 次截值 X_{n+1} 对第 n 次截值 X_n 作图得到一维(返回)映射图, 确定性化学混沌的返回映射图中至少有一个极大点。由于实验中往往只能测定一个或少量几个独立变量的时间序列, 所以要讨论用一个变量来重构吸引子的可能性。按 Takens 定理^[23]这是可能的, 因为系统中每个变量的变化有可能代表整个动力系统的信息。重构吸引子的方法有延迟法^[23]、导数法^[24]、特选体系法^[25]。已经进行过吸引子重构的化学反应有不少, 例如 BZ 反应^[22, 26]、PO 反应^[18]、氢氧反应以及一氧化碳氧化反应^[27, 28]和亚氯酸盐2硫脲反应^[29]。化学上常用延迟法和特选体系法, 其中后一种方法在清除白噪声和处理刚性问题方面较好, 但也有别的缺点^[30]。由重构得到吸引子后, 可以进一步得到相应的 Poincare 图、一维(返回)映射图^[31]。

21 非线性化学反应系统的两个重要特征指标

在较直观地表达了有关非线性化学反应动力学现象的基础上, 进一步要对它们作定量的描绘。例如, 描述这类体系运动的微分方程对初值的敏感性, 即当反应起始条件稍有变化时, 其时空序列和吸引子曲线都可能有很大不同。需要提出定量描述的指标, 这类指标的定义及其计算方法是非线性化学反应动力学研究的一个重要方面。以下简略介绍两个此类指

标即 Lyapunov 指数与吸引子维数。

(1) Lyapunov 指数 它描述动力系统随初值的稳定性, 是初值扰动前后运动曲线间分离或收敛程度的一种指标。系统的动力学特征决定于最大的那个 Lyapunov 指数, 当它小于零时, 吸引子为稳定的焦点; 当为零时, 吸引子为极限环或环面; 当大于零时, 吸引子为混沌吸引子。计算最大 Lyapunov 指数常用 WSSW 法^[32]。

(2) 吸引子维数 它表示吸引子的几何特征, 也是一种判断动力系统类型的重要指标。Kaplan 与 York 猜想虽已提出从 Lyapunov 指数计算吸引子维数的简便方法^[33, 34], 但是这种方法需要确定所研究的动力系统的适当模型; 在模型没有确定时, 可用 NNA 法^[35~37]计算。吸引子维数有几种定义, 分别称为广义维数、Housdoff 维数、信息维数和关联维数等。稳态吸引子维数一般为零, 化学振荡吸引子维数为一或二, 三维相空间混沌运动的吸引子维数是 2 与 3 之间的非整数。

3.1 分叉理论与动力学分析

分叉理论是非线性动力学分析的重要基础理论方法。受速率方程控制的非线性化学反应是确定性动力系统, 除了系统变量如温度外, 还包含若干参数, 如反应物初始浓度和反应物流动体积速率等。当这些参数变化到一定值时, 系统的动力学类型发生变化, 这种现象称为分叉。分叉的结果使化学反应出现多稳态、化学振荡和化学混沌现象间的转化。分叉理论近几十年来取得了很大进展^[38, 39], 分叉的具体类型很多, 如鞍结分叉、叉型分叉、跨临界分叉、Hopf 分叉、同宿轨道分叉、异宿轨道分叉和极限环分叉等^[39]。重视分叉研究的重要原因是分叉导致混沌, 所谓混沌是确定性系统产生的一种对初值敏感和不可长期预测的运动。目前研究认为耗散系统的运动可以通过倍周期分叉、间歇过渡、二次 Hopf 分叉及同宿异宿轨道分叉走向混沌。

尽管分叉理论尚处于发展阶段, 但是它对非线性化学动力学研究产生重要推动作用。首先, 通过对化学反应模型的分叉分析^[3, 41], 可在理论上预言和验证实验中出现的非线性现象。其次, 可用来初步确定实验中的动力系统是否有确定性混沌以及如何通向混沌的路线。最后, 可用来验证反应机理^[42, 43]或拟合反应速率常数^[44, 45], 因为可通过理论与实验的分叉图以及相图进行对比来得知反应机理是否提得正确, 同时在拟合反应速率常数时往往可以不必积分速率方程, 而代之以利用在分叉点的浓度值等作些代数运算即可。

4.1 有关的另几个方面

在反应参数已确定的情况下, 无论是用模型或从实验所得的时间序列都可进行动力学分析, 以确定动力学类型或检验模型的正确性。这方面工作已有不少报道, 例如流动低体积速率下的 BZ 反应, 因其非周期时间序列、功率谱、重构吸引子、一维(返回)映射图和维数谱具有混沌动力学的基本特征, 被公认是化学混沌的系统。对 PO 反应的时间序列的分析^[18]表明它是非均匀引起的混沌。对此只提出过一些部分反映混沌动力学特征的模式^[46, 47]。因此由于非线性化学反应动力学系统的复杂性, 对其进行动力学分析要提些特殊要求和用些专门的方法, 以下简要讨论几种:

(1) 非线性预报方法 振荡、混沌和噪声这 3 种不同的动力学类型, 其可预报的程度有很大的不同, 周期动力系统预报的关联系数为 1, 而且不随预报时间增长而变, 混沌动力系统可预报度随着预报时间增长而降低, 纯噪声则不可预报。故可根据可预报度随着预报时间间隔长短的变化情况来确定动力学的类型^[49]。非线性预报方法有自动回归法^[50]、神经网络

法^[51]和局部预报法^[52],可预报性的标度方法有关联系数法^[53]和规范标准差法^[54]等。

(2) 噪声问题 环境多少会对反应体系施加扰动——噪声,按其来源和影响分为作用噪声和非作用噪声。非作用噪声是由测定仪器的涨落造成的,并不通过化学反应机理起作用;而作用噪声是反应参数或状态变量的涨落,它可能被非线性系统强烈放大,某些情况下尤其在分叉点附近,可能掩盖真正的动力学特征,给反应机理研究和动力学类型确定带来困难。非作用噪声可用 SDV 法清除或用非线性预报法区分。作用噪声的清除比较困难, Schneider 等^[55]研究作用噪声对受迫布鲁塞尔模型动力学行为的影响,当施加于状态变量上的噪声较小时,还可以区分原有的混沌和周期运动,但噪声大时难于区分。已经报道噪声引起非周期时间序列的例子有在封闭体系中的 BZ 反应^[56]和 CSTR 中次甲基蓝振荡的反应^[57]等。在实际测试中,可用活塞泵取代蠕动泵降低来自体积流动速率的噪声。

(3) 混和不均匀问题 混和效应包括宏观混和效应和微观混和效应:宏观混和效应是由大尺度范围的质量对流和扩散过程产生的;微观混和效应是由不同微体积元间分子水平的扩展和折叠过程产生的。通过减小反应体积、加大搅拌速率、改变搅拌器和反应器的形状可消除宏观混和效应,但不能消除微观混和效应,这通过 CARS 谱已得到验证^[58]。CD₂I 的 CSTR 反应因预先混和方式不同导致不同的动力学过程的现象,可用微观混和效应解释^[59,60]。

三、非线性化学反应体系动力学量的测试和动力学研究

要了解系统的动力学特征,就会遇到测试以及记录有关动力学量的问题。同时在对相关体系进行动力学分析时,还要探求此体系的反应机理,最终得出该反应的动力学模型。下面就这两方面进行讨论。

11 化学反应体系动力学量的测试

用作这类测试的技术,主要有离子选择电极、紫外光度计、质谱、ESR、极谱等方法,用于检测组分的变化。它们可用于 Batch 反应器研究封闭体系,也可用于 CSTR^[61]、CFUR^[62]和其它反应器^[63]研究开放体系。近年来又发展了用微机接口采集实验信号和控制非线性化学反应的技术。测试结果可表示为时间序列,也可以处理后表示成演化图和相图等等。这里所谓的演化图表示反应信号随反应参量的变化,而相图表示系统动力学类型与反应参量的关系。

21 反应机理研究和模型提取

非线性化学反应过程通常包括许多基元反应和难以检测的中间体。如有报道认为 BZ 反应包含至少 80 个基元反应和 26 个反应中间物^[64],醛氧化反应包含至少有 14 个反应和 14 种反应组分^[65]等等,总之有不少反应包括数十个基元反应和数十种组分^[66]。一般是先把复杂反应分解为几个亚反应分别研究,然后再综合起来考虑整个机理。为了便于理论分析,常要从机理提取模型,即抓住起控制作用的几个物种和基元反应,用模型代替机理描述整个非线性化学反应体系。这里的原则是简化而不失真。常用的方法有似稳定浓度法、似平衡浓度法和特征敏感度分析^[67]等,同时再适当在机理中安排一些反馈过程,如自催化、交叉催化和自阻尼等。文献中已提出不少振荡反应的模型,如 BZ 反应的 Oregonator^[68]、CMA 反应模型^[69,70]以及 R. M. Noyes 等对 Jensen 反应提出的模型^[71]等。

反应机理和模型的正确性在于它能否反映非线性反应现象以及反应的进度,衡量它的

手段有稳定性分析、分叉和动力学类型分析以及做数值模拟。

四、非线性化学反应动力学的发展概况与展望

最后, 简略回顾一下非线性化学反应动力学在国内外的状况, 并对它今后的发展方向提出初步看法。

1.1 发展概况

非线性动力学理论用于非线性化学反应的机理及模型研究, 包括设计、类型鉴定、控制等, 构成了非线性化学反应动力学领域。本世纪 60 年代前 Luther^[72]、Lotka^[73]、Bray^[74]、Be2lozov^[75]和 Zhabotinsky^[76]等在这方面已做了不少工作。美国 Oregon 大学 R. M. Noyes 受一次化学振荡演示讲座的启发后开展 BZ 反应机理研究, 提出 FKN 机理^[77]和 Oregon 模型 (Oregonator)^[68], 这是非线性化学反应动力学发展的里程碑。但它真正发展是在耗散结构论^[6]和刚性方程的数值方法^[78]提出以后, 从此化学振荡反应动力学迅速发展。后来对化学波特别是靶形波和螺旋波也有了实验和理论研究^[79]。CSTR 用于化学振荡研究后, 1977 年 Schmit 等^[80]观察和认识到 BZ 反应的非周期化学混沌。80 年代 Epstein、Kustin 等用 Boissinade-De Kepper 模型^[41]设计出大量化学振荡体系^[111]; 同一时期观察到更多的化学混沌反应, 在用时间序列分析和确定分叉产生混沌的途径方面进展也较快, 已发现通向化学混沌的路线有倍周期分叉 (BZ 反应^[81]、PO 反应^[82]、二氧化碳+ 氧反应^[28]和亚氯酸盐 2 硫氰酸盐反应^[83]等)、准周期分叉 (BZ 反应^[84]、亚氯酸盐 2 硫代硫酸盐反应^[85]、阵发混沌 (BZ 反应^[86])、同宿分叉 (BZ 反应^[87]、亚氯酸盐 2 硫脲反应^[29]及铜的电化学溶解^[88])。

化学振荡反应器设计新发展方向之一是非线性耦合反应器, 耦合的非线性因素有化学的、也有物理的 (包括外场耦合), 同一反应器中几个非线性化学反应间有化学耦合的有 BrO_3^- 2I⁻ ClO_2^- ^[89]和 ClO_2^- 2I⁻ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 系统^[90], 其中已发现有双节律、混合振荡、三稳态、混沌等现象; 前一系统反应机理已经提出, 后一系统由于对 ClO_2^- $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应^[91]的研究有困难, 机理还未提出。化学反应与物理因素间的非线性耦合多表现在不同 CSTR 间的物质交换耦合; 从 BZ 反应的耦合研究发现了相锁同步 (phase locked entrainment)、相死 (phase death) 与混沌等现象^[92, 93], Schneider 等还发现 BZ 反应与物理因素耦合时出现从倍周期分叉走向混沌^[94]和准周期分叉走向混沌^[95]的现象。

近来, 化学波研究掀起高潮: 法国 De Kepper 小组^[96]在亚氯酸盐 2 碘化物 2 丙二酸体系中首次实现化学 Turing 波图案; A. T. Winfree 等^[97, 98]对螺旋波尖动力学研究取得进展; S. K. Scott 等^[99]用自催化反应的扩散模型预言非平面对波和波混沌存在; Swinney 等^[100]验证了 J. E. Pearson^[101]报道的复杂扰动波现象。

非线性动力学控制混沌的研究^[102]也引起化学家的注意: 美国 West Virginia 大学 Showalter 等根据 OGY 方法^[103]对控制化学混沌进行理论^[104, 105]和实验研究^[106], 成功地稳定 BZ 混沌反应的不稳定周期轨道; Schneider 等依据自控反馈理论^[107]把 BZ 混沌控制在周期 2 和周期 3 轨道上^[108]; 近来控制化学反应时空图案的研究^[109-111]也引起关注。

在国内非线性化学及非线性化学反应动力学的研究虽然起步较晚, 但近几年来也取得了喜人的进步, 在反应-扩散动力学^[112]、蒙特卡罗模拟非线性反应动力学^[113]和混沌控制理论^[114]等方面有了一些结果。我们在 Lotka 模型的理论分析^[115]和硫化学的非线性反应动力

学等方面也开始做了些工作^[116~119]。相信只要大家重视,我国的非线性化学动力学研究在国际上占有一席之地并非奢望。

严格地说,非线性化学反应动力学还应包含微观非线性化学反应动力学内容,但本文不作介绍,拟以后另文讨论。

21 非线性化学反应动力学的展望

非线性化学反应动力学的研究方向初步归纳如下:

(1) 化学反应体系和反应器设计以及机理研究 非线性化学反应体系尽管已有多种并涉及化学反应的各个领域^[120],但无论从理论和实用价值上都非十分完善。另一方面,已发现的非线性化学反应中大多数的反应机理尚未搞清,例如有 70 多年历史的 BL 反应机理各家仍有不同说法^[121]。

(2) 化学反应分叉和动力学类型确定 目前分叉理论有待在化学反应,特别在它与反应动力学实验的结合方面进一步发展。非线性过程易受噪声影响,对有限数据进行分析有时得不到真正动力学类型的表征,使非线性化学反应动力学类型不易确定。例如 BZ 反应高体积流动速率时非周期时间序列是否为确定性混沌就有不同的观点^[122~124]。

(3) 非线性化学反应耦合和控制动力学研究 耦合对化学、生物等现实世界的复杂性起很大作用,生物的节律和进化、社会的发展等无一不和耦合有关;控制化学混沌的研究不仅在理论上而且在实际化工过程动力学中有重要意义。

(4) 化学波的研究 反应扩散可造成体系演化的时空有序。非平面波和波混沌在实验方面的研究有待开展。化学波的研究对生命科学的发展也具有重要作用。化学波实验研究相对于理论研究更为困难,要改变这种现状需要更大的努力。

参 考 文 献

- [1] Vidal C, Pacault A, *Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 1981
- [2] Gray P, Scott S K, *Chemical Oscillation and Instability Nonlinear Chemical Kinetics*, Clarendon Press, Oxford, 1990
- [3] Scott S K, *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991
- [4] Field R F, Gyorgyi L (eds), *Chaos in Chemistry and Biochemistry*, World Scientific, Singapore, 1993
- [5] Tyson J, *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 101
- [6] Nicolis G, Prigogine I, *Self Organization in Nonequilibrium Systems*, John Wiley, New York, 1977
- [7] Cooke O O, *Inorganic Reaction Mechanisms*, 1979, 67~751
- [8] Epstein I R, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 1871
- [9] Ortoleva P J, Schmidt S L, *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems* (eds Field R J, Burger M J), John Wiley, 1985, 333~4181
- [10] 叶其孝, 李正元, 反应扩散方程引论, 科学出版社, 北京, 1991
- [11] Epstein I R, *Physica*, 1991, 50, 1521
- [12] Orbán M, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 6893
- [13] Burger M, Field R J, *Nature*, 1984, 307, 720
- [14] Garley M S et al, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 1991, 337, 237
- [15] Field R J, *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, (eds Field R J, Burger M J), John Wiley, 1985, Chapter 2

- [16] Zhang D M, Gyorgyi L, Pelitier W R, *Chaos*, **1993**, 3, 723
- [17] De Kepper P, Boissonade J, Epstein I R, *J. Phys Chem.*, **1990**, 94, 6525
- [18] Geest T, Olsen L F, Steinmetz C G, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 8431.
- [19] Griffiths J F, Scott S K, *Prog. Energy Combust Sci.*, **1987**, 13, 161.
- [20] 李如生, 物理化学学报, **1993**, 9, 424
- [21] Merkin J H *et al*, *Proc. R. Soc.*, **1986**, A 406, 299
- [22] Schneider F W, Münster A F, *J. Phys Chem.*, **1991**, 95, 9860
- [23] Takens F, *Lecture Notes in Mathematics*, Springer, Berlin, **1981**, Vol 898
- [24] Packard N H *et al*, *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, 712
- [25] Broomhead D S, King G P, *Physica D*, **1986**, 20, 217.
- [26] Argoul F *et al*, *Acc. Chem. Res.*, **1987**, 20, 436
- [27] Johnson B R *et al*, *Chaos*, **1991**, 1, 387.
- [28] Johnson B R *et al*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 532
- [29] Doona C J, Blittersdorf R, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 7258
- [30] Frazer A M, *Physica D*, **1989**, 34, 391.
- [31] Roux J C *et al*, *Physica D*, **1983**, 8, 257.
- [32] Wolf A, Swift J B, Swinney H L, Vastano J, *Physica D*, **1985**, 16, 285
- [33] Farmer J D, Dtt E, Yorke J A, *Physica D*, **1983**, 7, 153
- [34] Kaplan J, York J, in *Lecture Notes in Mathematics* (eds Peitgen H O, Walther H O), Springer, Berlin, **1978**, Vol 730, 228
- [35] Renyi A, *Probability Theory*, North Holland, Amsterdam, **1970**
- [36] Van der Water W, Schram P, *Phys. Rev. D*, **1988**, 37, 3118
- [37] Radei R, Politi A, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, 1661.
- [38] Arnold V I, 力学进展, **1989**, 19, 217.
- [39] 库比切克 M, 马雷克 M, 分叉理论和耗散结构的计算方法, 科学出版社, **1990**
- [40] 陈予恕, 非线性振动系统分叉理论和混沌理论, 高等教育出版社, **1993**
- [41] Boissonade J, De Kapper P, *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 501.
- [42] Olsen R J, Epstein I R, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 3083
- [43] Olsen R J, Epstein I R, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 2805
- [44] Hynne F, Sørensen P G, Müller T, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 219
- [45] Clarke B L, Jiang W, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 4464
- [46] Aguda B D, Larter R, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7913
- [47] Olsen L F, *Phys. Lett. A*, **1983**, 94, 454
- [48] Crutchfield J P *et al*, *Complex System*, **1987**, 1, 417.
- [49] Sugihara G, May R M, *Nature*, **1990**, 344, 734
- [50] Serio C, *Il Nuovo Cim. B*, **1992**, 107, 681.
- [51] Elsner J B, *J. Phys. A*, **1992**, 25, 843
- [52] Farmer J D, Sidorowich J, *J. Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 59, 845
- [53] Wales D J, *Nature*, **1991**, 350, 485
- [54] Farmer J D *et al*, in *Dynamic Patterns in Complex Systems* (eds Kelso J A *et al*), World Scientific, Singapore, **1988**, 256
- [55] Kruel T M, Freund A, Schneider F W, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 416
- [56] Ruoff P, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 6405

- [57] Resch P, M ünster F, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1991**, 95, 6270
- [58] Kraus H P, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1991**, 95, 9860
- [59] Citri O, Epstein I R, *J. Phys Chem.*, **1987**, 91, 6034
- [60] Boissonade J *et al.*, in *Non-equilibrium Dynamics in Chemical Systems* (eds Vidal C, Pacault A), Springer, Berlin, **1984**, p. 172
- [61] Marek M, Stuchl J, *Biophys Chem.*, **1975**, 3, 241
- [62] Tam W Y, Horsthemke W, Noszticzius Z, Swinney H L, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 3395
- [63] Tam W Y *et al.*, *Phys Rev. Lett.*, **1988**, 61, 2163
- [64] Gyorgyi L *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 2159
- [65] 宋学煜, 赵学庄等, 高等学校化学学报, **1994**, 15, 840
- [66] Luo Y, Turanyi T, Field R J, *J. Phys Chem.*, **1990**, 94, 7162
- [67] 赵学庄编著, 化学反应动力学原理, 上册, 高等教育出版社, **1984**, 第 2、3 章.
- [68] Field R J, Noyes R M, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 60, 1877.
- [69] De Kepper P, Epstein I R, Kustin K, *J. Phys Chem.*, **1982**, 86, 170
- [70] Lengyel I, Rabai G, Epstein I R, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4606
- [71] Gauslander J, Noyes R M, Colussi A J, *J. Phys Chem.*, **1991**, 95, 4387.
- [72] Luther R, *Z. Elektrochem.*, **1906**, 12, 596
- [73] Lotka A J, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1595
- [74] Bray W C, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, 43, 12622
- [75] Belozov B P, *Sov. Ref. Rad. Med.*, *Mediz.*, Moscow, 145
- [76] Zhabotinsky A M, *Биофизика*, **1964**, 9, 306
- [77] Field R J, Koros E, Noyes R M, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8649
- [78] Gear C W, *Comm. Am.*, **1971**, 14, 176
- [79] Winfree A T, in *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems* (eds Field R J, Burger M J), John Wiley, **1985**, Chapter 12
- [80] Schmitz R A, Graziani K R, Hudson J L, *J. Chem. Phys.*, **1977**, 67, 3040
- [81] Simoyi R H, Wolf A, Swinney H L, *Phys Rev. Lett.*, **1982**, 49, 245
- [82] Steinmetz C G, Geest T, Larter R, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 5649
- [83] Doona C J, Doumbouya S I, *J. Phys Chem.*, **1994**, 98, 513
- [84] Argoul F, Arneodo A, Richetti P, Roux J C, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 3325
- [85] Meselko J, Epstein I R, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3175
- [86] Pomeau Y *et al.*, *J. Phys. Lett.*, **1981**, 42, L2271.
- [87] Argoul F, Arneodo A, Richetti P, *Phys. Lett. A*, **1987**, 120, 269
- [88] Bassett M R, Hudson J L, *J. Phys Chem.*, **1988**, 92, 1963
- [89] Langir M, Epstein I R, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 2500
- [90] Meselko M, Epstein I R, *J. Phys Chem.*, **1984**, 88, 5303
- [91] Orbán M, De Kepper P, Epstein I R, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 431.
- [92] Crowley M F, Field R J, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 1907.
- [93] Crowley M F, Epstein I R, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 2596
- [94] Doumbouya S I, Münster A F, Doona C J, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 1025
- [95] Doumbouya S I, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 6945
- [96] Castets V, Dulos E, Boissonade J, De Kepper P, *Phys Rev. Lett.*, **1990**, 64, 2953
- [97] Jahnke W, Skaggs W E, Winfree A T, *J. Phys Chem.*, **1989**, 93, 740

- [98] Plessner T, Muller S C, Hess B, *J. Phys Chem.*, **1990**, 94, 7501.
- [99] Horvath D, Petrov V, Scott S K, Showalter K, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 6332
- [100] Lee K J, McComick W D, Ouyang Q, Swinney H L, *Science*, **1993**, 261, 192
- [101] Pearson J E, *Science*, **1993**, 261, 189
- [102] Shinbrot T, *Nonlinear Science Today*, **1993**, 3, 1.
- [103] Ott E, Grebogi C, York J A, *Phys Rev. Lett.*, **1990**, 64, 1196
- [104] Peng B, Petrov V, Showalter K, *J. Phys Chem.*, **1991**, 95, 4957.
- [105] Petrov V, Peng B, Showalter K, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96, 7506
- [106] Petrov V, Gál V, Masere J, Showalter K, *Nature*, **1993**, 361, 240
- [107] Pyragas K, *Phys Lett A*, **1992**, 170, 421.
- [108] Schneider F W, Blittersdorf R, Förster A *et al.*, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 12244
- [109] Petrov V, Crowley M F, Showalter K, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 6606
- [110] Qin F, Wolf E E, Chang H C, *Phys Rev. Lett.*, **1994**, 72, 1459.
- [111] Petrov V, Metens S, *Phys Rev. Lett.*, **1995**, 75, 2895
- [112] Ouyang Q, Li R, Li G, Swinney H L, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 2551.
- [113] 郭向云, 钟炳, 彭少逸, 物理化学学报, **1995**, 11, 873
- [114] 王宏利, 辛厚文, 化学物理学报, **1995**, 8, 129
- [115] 赵学庄, 臧雅茹等, 中国科学(B), **1987**, 2, 136
- [116] 高庆宇, 赵学庄等, 物理化学学报, **1995**, 11, 488; **1996**, 12, 1.
- [117] 林娟娟, 赵学庄等, 高等学校化学学报, **1996**, 17, 739; 17, 1292
- [118] 高庆宇, 赵学庄等, 科学通报, **1996**, 41, 1289
- [119] 高庆宇, 赵学庄等, 中国科学(B), **1997**, 27(1), 34
- [120] Scott S K, *Nonlinear Science Today*, **1992**, 2(3), 1.
- [121] Treindl L, Noyes R M, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 11354
- [122] Györgyi L, Field R J, Noszticzius Z *et al.*, *J. Phys Chem.*, **1992**, 96, 1228
- [123] Blittersdorf R, Förster A F, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1992**, 96, 5894
- [124] Lebender D, Schneider F W, *J. Phys Chem.*, **1993**, 97, 8764