

СТОХАСТИЧЕСКИЙ ШУМ КАК ОТРАЖЕНИЕ КОНФОРМЕРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

Ю.И. Сухарев, Т.Г. Крупнова, А.Ю. Орлова

В настоящей работе рассмотрены отображения первого и второго возвращения гелевой системы оксигидрата циркония, являющиеся отражением конформерных взаимодействий и перестроек поляризованных ДЭС гелевых фрагментов. Выделены основные типы отображений гелей оксигидрата циркония, формирующиеся в течение пятидесяти суток. Обнаружена геометрия стохастической паутины, которая близка к геометрии периодической стохастической паутины, рассчитанной в литературе теоретически. Установлена сложная фрактальная структура стохастической паутины оксигидрата циркония.

Введение

В предыдущих работах при регистрации импульсного микроэлектротока в электрохимической ячейке было обнаружено возникновение стохастического шума в гелевой системе оксигидрата циркония [1,2]. Вероятно, оно является отражением действующих сил вязкого трения в макросистеме.

Было показано, что конформерные взаимодействия, которые в гелях (в пересчете на моль матрицеобразующего элемента) исчисляются десятками тысяч [1], и перестройки поляризованных ДЭС макромолекул оксигидратных фрагментов, служат толчком для высвобождения или, наоборот, связывания ионных потоков в геле. Это создает на платиновых электродах разность потенциалов. При этом в проводниках первого рода измерительной системы возникает электрический ток [2]. Изучение данного явления представляет огромный интерес.

Экспериментальная часть

Электролитическая ячейка регистрации тока состояла из полой стеклянной трубки, на концах которой были закреплены круглые платиновые электроды ($R = 0,4$ см), и электронного блока, регистрирующего изменения тока на электродах. Ячейку со свежеприготовленным гелевым оксигидратом помещали в термостат. Расстояние между электродами варьировали от 1 до 70 мм. Продолжительность эксперимента составляла 8 часов, частота опроса 5 Гц. Для предотвращения искажения результатов измерений внешним электромагнитным фоном ячейку с гелем и подводящие токовые шины экранировали [3].

Образец геля оксигидрата циркония готовили следующим образом. В лабораторную ёмкость на 20 л наливали 1698 мл раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0,94 М), к нему добавляли 3400 мл дистиллированной воды. При перемешивании с постоянной скоростью в систему по каплям вводили раствор NH_4OH (1:9) в количестве 7800 мл. В процессе синтеза контролировали рН раствора и доводили его до заданного значения ($pH = 9,25$). После установившегося значения рН слабое перемешивание не прекращали в течение 50 суток. Все процессы термостатировали при $t = 30,0$ °С (с ошибкой $\pm 0,1$ °С).

Результаты экспериментов и их обсуждение

С помощью вышеупомянутого прибора были получены кинетические кривые токовых выплесков гелевой системы. Одна из характерных кривых тока показана на рис. 1.

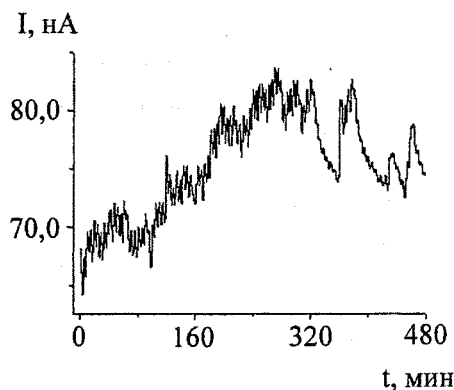


Рис. 1. Кинетика тока гелевой системы оксигидрата циркония

По данным экспериментальным зависимостям были построены отображения первого и второго возвращения. Отображения содержат по 144 000 точек (время эксперимента 8 часов, частота опроса 5 раз в секунду). Отображения носят как регулярный (рис. 2а, б), так и хаотический ха-

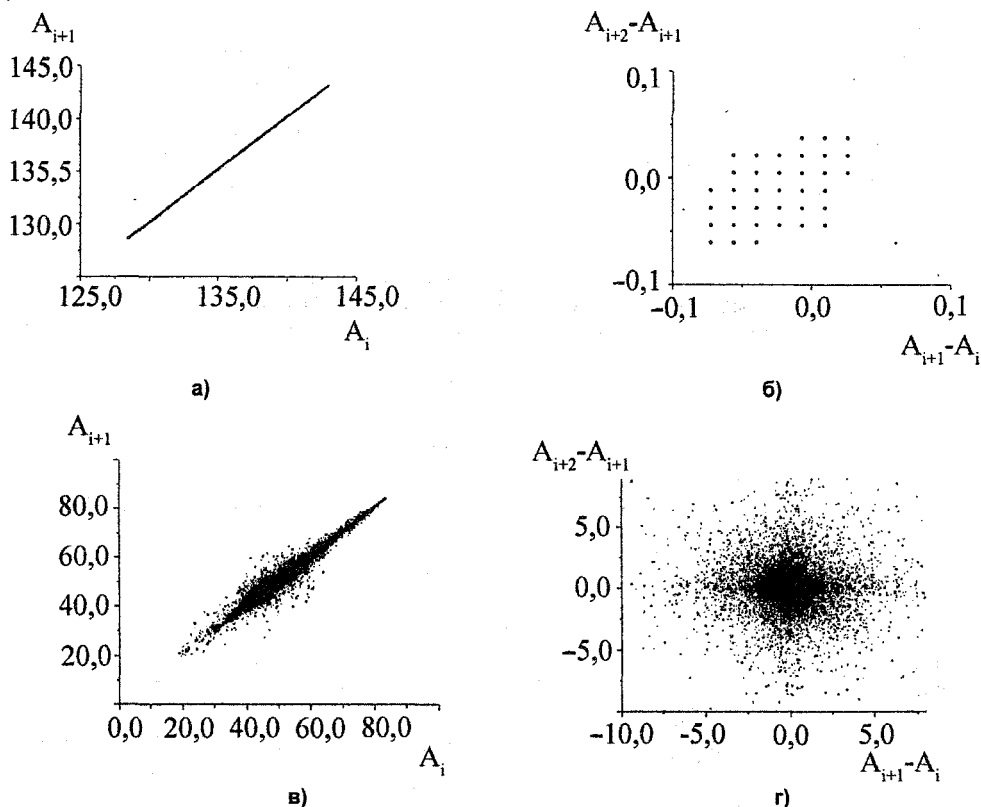


Рис. 2. Регулярный (а, б) и хаотический (в, г) характер отображений. Отображения первого (а, в) и второго возвращения (б, г). Образцы синтезированы при pH = 9,25, $n_{ZrO_2} = 0,0094$ моль. Возраст геля 35 суток (а, б), 42 суток (в, г)

актер (рис. 2в, 2г). Можно выделить следующие основные типы стохастических проявлений (точечное зачернение рисунка) в гелевой системе: 1) стохастическое море [4] (рис. 3); 2) линейные участки, окруженные стохастическим слоем (рис. 4а); 3) сэндвичевые (плоскостные) перемежающиеся структуры (рис. 4б); 4) сложная пространственная паутина (рис. 7).

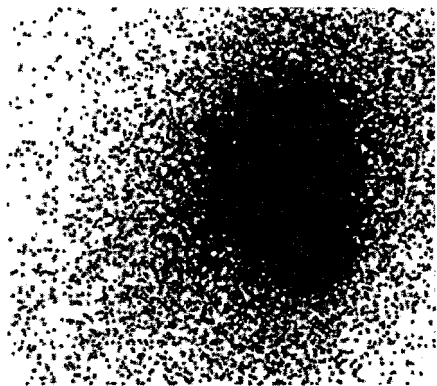


Рис. 3. Стохастическое море гелевой системы оксигидрата циркония

На рис. 5 представлена геометрия неких точечных множеств. Представленные конструкции очень напоминают предельное L множество, которое является совокупностью окружностей [5]. Эти множества похожи на дракон Сан-Марко - самоквадрируемое множество, основанное на двух инверсиях отображения $x \rightarrow 3x(1-x)$. То есть данное множество образуется в результате инверсных отображений токовых выплесков гелевой системы практически в одну точку, точнее в узкую область пространства.

На представленных рисунках отображения первого возвращения демонстрируют фактически линейные зависимости в координатах $A_{i+1} = A_i$. Однако эти прямые окружены стохастическими слоями нелинейного резонанса. Уравнение движения точек, описывающих орбиты в сечении Пуанкаре, можно записать так [4, 6]:

$$H = \frac{1}{2I^2} - K \cos \theta \sum_{m=-\infty}^{\infty} \cos(mvt), \quad (1)$$

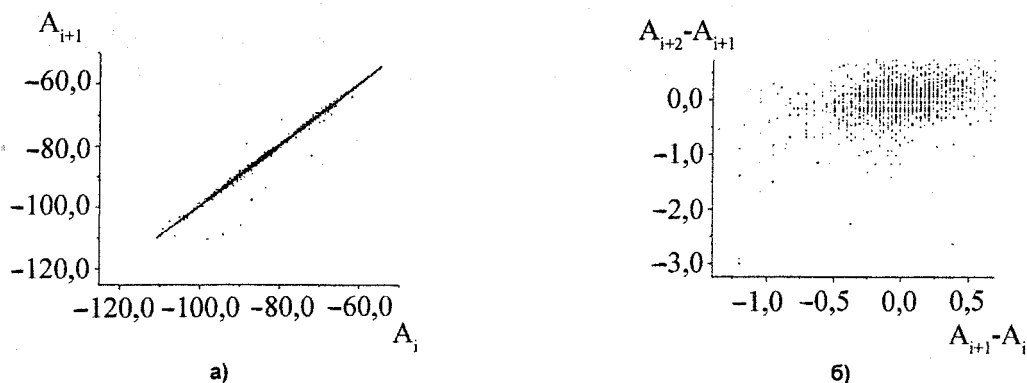


Рис. 4. Линейные участки, окруженные стохастическим слоем. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения. Образцы синтезированы при $pH = 9,25$, $p_{ZrO_2} = 0,0094$ моль; возраст геля 10 суток

$$K = \left| \frac{\delta \bar{\varphi}}{\delta \varphi} - 1 \right|,$$

где H - гамильтониан системы, I - действие, δ - функция. Поскольку возмущение является периодической функцией времени, то фаза возмущения записывается:

$$\varphi = vt + \text{const}.$$

Уравнение движения имеет вид

$$I = -K \sin \theta \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta \left(\frac{t}{T} - n \right), \theta = I \quad (2)$$

между двумя δ -функциями. При этом $I = \text{const}$, $\theta = It + \text{const}$. Принимаем, что (I, θ) - значения переменных непосредственно перед n -м толчком конформационного возмущения (или конформационной перестройки), $\bar{\theta}$, \bar{I} - значения перед следующим $(n+1)$ толчком, то из (2) следует отображение

$$\bar{I} = I - K \sin \theta, \bar{\theta} = \theta + \bar{I}, \quad (3)$$

которое эквивалентно уравнению (2).

Анализ уравнений, свидетельствует о том, что выполненные нами эксперименты и анализ полученных эффектов электрических выделений в гелевых оксигидратных системах не противоречат концепции слабого хаоса в квазирегулярных системах, развитой Г.М. Заславским и Р.З. Сагдеевым с соавторами в монографии [4]. Таким образом, оксигидратные гели - это квазирегулярные системы.

Интересны случаи малых возмущений в гелевой системе, когда $K \ll 1$. Несмотря на кажущуюся простоту уравнения (3) оно является очень сложным. Фазовые портреты следует рассматривать на торе с попарно склеенными правой и левой, а также верхней и нижней сторонами квадрата.

На приведенных экспериментальных рисунках сепаратрисы разрушены, а на их месте образованы стохастические слои. Вероятно внутри стохастического слоя (см. рис. 4а) и, особенно по краям его, располагается семейство вложенных друг в друга инвариантных кривых. На рисунках они практически не видны, вследствие ограниченного числа экспериментально сканированных точек. Вне главного стохастического слоя имеется ожерелье сепаратрисных ячеек с узкими стохастическими слоями. Эти сепаратрисные ячейки располагаются в дырах (светлых областях) стохастических областей. Дыры соответствуют нелинейным резонансам различных порядков. Между резонансами находятся инвариантные кривые, охватывающие тор. Поэтому фазовый портрет напоминает сэндвич с бесконечным числом чередующихся инвариантных кривых и стохастических слоев. Увеличение параметра K приводит к расширению стохастического слоя и, начиная с критического значения K_c , стохастические слои соединяются, образуя «стохастическое море» (см. рис. 3).

В работе [6] показано, что стохастичность является практически универсальным свойством динамических систем. В общем случае области хаоса в гелевых системах представляются достаточно узкими. Дальнейшая жизнь стохастических траекторий в гелевой системе определяется тем, как эти области хаоса взаимодействуют между собой, иначе говоря, топологией слабого хаоса в фазовом пространстве. Объединение всех стохастических слоев в фазовом пространстве может образовать единую пространственную сетку, которая называется стохастической паутиной. По паутине возможно сколь угодно далекое блуждание частиц и, как отмечают Г.М. Заславский и Р.З. Согдеев, это означает качественно новые характеристики хаоса. Во-первых, они обнаруживаются в качественно новых проявлениях неустранимой диффузии в реальных гелевых системах, отражением которых является фазовое пространство. Например, обнаружено периодическое изменение неких приведенных коэффициентов диффузии ионов [7] во времени в гелях $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (диффузия Арнольда). Другое важное свойство гелей связано с геометрией паутины.

Фазовый портрет стохастической паутины выглядит как система инвариантных П-торов внутри ячеек паутины. Сама паутина имеет свойства стохастичности, конечную толщину и внутри нее динамика взаимодействующих макромолекул также стохастическая.

Изменения, происходящие в геометрии паутины, вызываются переходом КАМ-торов в П-торы [4]. Тип паутины, представленной на рис. 6 называется равномерной. Для нашего случая гелевых оксигидратных систем характерно отображение с подкручиванием (на угол α), которое записывается следующим образом [4]:

$$\hat{M}_\alpha : \begin{cases} \bar{u} = (u + K_0 \sin v) \cos \alpha + v \sin \alpha, \\ -(u + K_0 \sin v) \sin \alpha + v \cos \alpha, \end{cases}$$

где индексы n и $(n+1)$ опущены и обозначено:

$$K_0 = K/\alpha; u = kv_x/\omega_0; v = kv_y/\omega_0 = -kx,$$

где K - некоторая константа, характеризующая условия перехода системы к хаосу, v_x, v_y - проекции скоростей перемещающейся коллоидной частицы после n -толчка (бифуркации с появлением выплеска электротока в нашем случае), k - волновая постоянная. Данное отображение позволяет проанализировать резонансные условия, которые возникают, когда за один период колебаний осциллятора $2\pi/\alpha$ происходит целое число толчков q . Условием возникновения резонанса является следующее:

$$2\pi/\alpha = q.$$

Оно эквивалентно уравнению:

$$q\omega_0 = 2\pi/T.$$

Если положить для частоты возмущения $v = 2\pi/T$, то отображение \hat{M}_q получается из отображения \hat{M}_α . При этом резонанс возникает при целочисленных значениях $q = 1, 2, 3, 4$. Начиная с $q \geq 2$, система уже не является интегрируемой, и ее анализ усложняется.

На фазовой плоскости, например, отображения \hat{M}_4 возникает периодическая паутина (рис. 8в), внутри ячеек которой основная часть семейства орбит представляет собой замкнутые периодические траектории, являющиеся сечениями инвариантных торов и которые могут быть не видны. Узкие стохастические слои отделены друг от друга инвариантными кривыми (орбитами) и поэтому значительного диффузионного продвижения перпендикулярно слоям, то есть возрастание энергии, невозможно.

Сложная фрактальная структура стохастической паутины представлена на рис. 7 и рис. 8. Эта паутина близка к квадратным ячейкам, которые выстраиваются в сэндвичевые плоскостные образования. Возмущения, возникающие в данной оксигидратной системе, приводят к слабой периодической ее модуляции на фазовой плоскости. Эта модуляция разрушает сепаратрисы с образованием периодической стохастической паутины. На рис. 8 показаны увеличенные фрагменты экспериментальной стохастической паутины и фазовый портрет расчетной периодической паутины [4] с симметрией квадратной решетки.

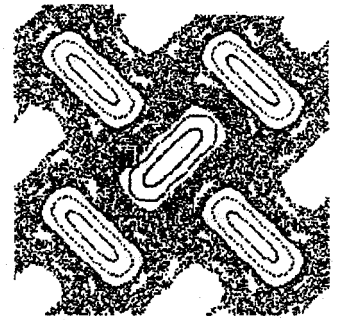


Рис. 6. Стохастическая паутина
Детали фазового портрета отоб-
ражения \hat{M}_4 : часть паутины
при $K_0 = 2$, размер квадрата
 $4\pi \times 4\pi$ (а) [4]

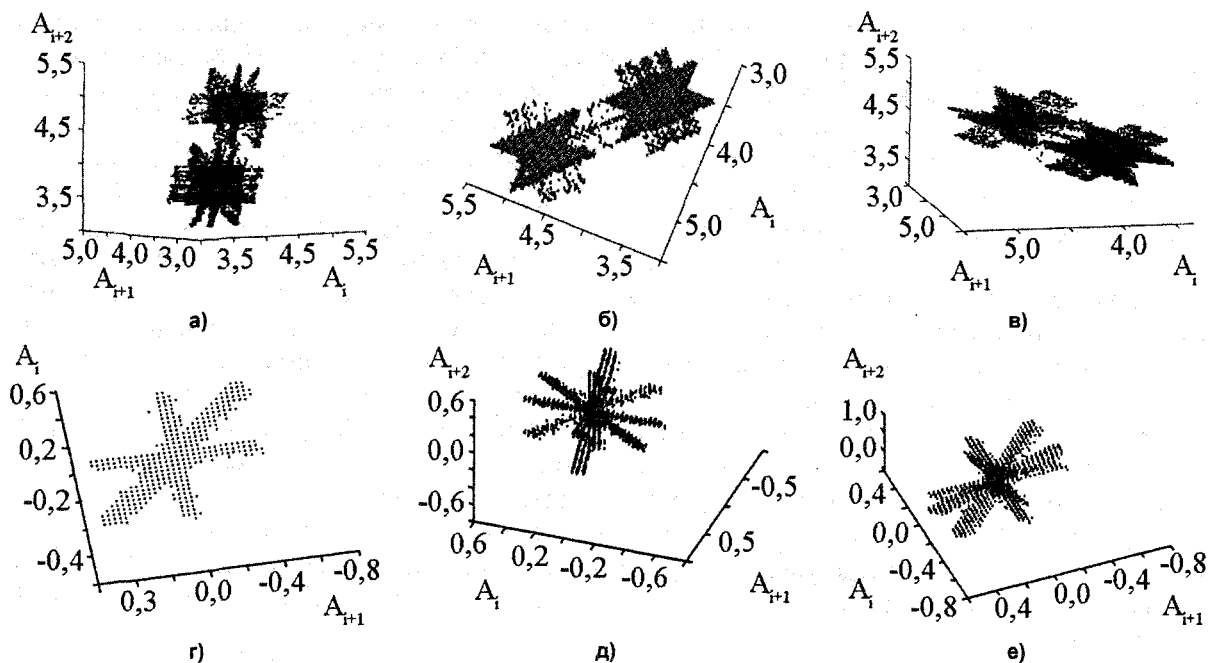


Рис. 7. Фрактальный характер стохастической паутины:
а, б, в – возраст геля 17 суток (разные проекции); г, д, е – возраст геля 36 суток (разные проекции)

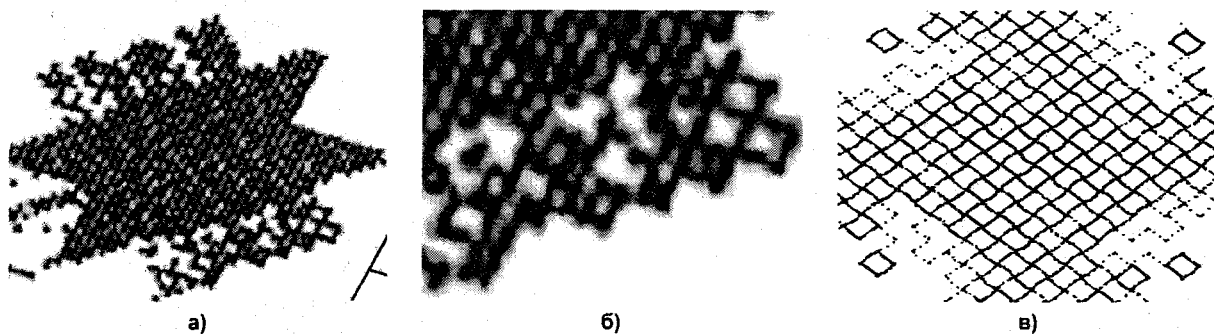


Рис. 8. Увеличенные фрагменты экспериментальной стохастической паутины рис.1 (а, б) и фазовый портрет расчетной периодической паутины (в) [4] с симметрией квадратной решетки ($K_0 = 0,7$; размер квадрата $24 \times 24 \pi$)

Заключение

Создана установка регистрации нанотоковых выплесков гелевых оксигидратных систем.

Экспериментально получены отображения первого и второго возвращения по самопроизвольным токовым выплескам гелей оксигидрата циркония, которые являются отражением конформерных взаимодействий и перестроек поляризованных ДЭС макромолекул, при этом в пространстве они выглядят как предельные (точечные) L множества, являющиеся совокупностью окружностей и похожи на дракон Сан-Марко.

Выделены основные типы отображений поведения гелей оксигидрата циркония, формирующиеся в течение пятидесяти суток.

Фазовые портреты гелевой системы напоминает сэндвич с бесконечным числом чередующихся инвариантных кривых и стохастических слоев. Увеличение параметра K приводит к расширению этих стохастических слоев, которые могут соединяться, образуя «стохастическое море».

В гелях оксигидрата циркония обнаружена геометрия стохастической паутины, которая близка геометрии периодической стохастической паутины, рассчитанной в литературе теоретически.

Установлена сложная фрактальная структура стохастической паутины оксигидрата циркония. Увеличенные фрагменты экспериментальной стохастической паутины и фазовый портрет расчетной периодической паутины имеют одинаковую симметрию квадратной решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и правительства Челябинской области (грант 04-03-96059).

Литература

1. Сухарев Ю. И., Марков Б. А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. - 468с.
2. Sukharev Yu.L, Markov B.A., Prokhorova A.Yu., Lebedeva I.Yu.. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels // WSEAS transactions on circuits and systems - Issue 11. - Vol. 4. - November 2005. - P. 1477-1484.
3. Кострюкова А.М., Сухарева И.Ю, Прохорова А.Ю. Ток самоорганизации гелевых оксигидратных систем циркония и иттрия // Новые химические технологии: производство и применение: 6 Всероссийская научно-техническая конф. авг., 2005: Сб. ст. - Пенза, 2005. - С. 50-52.
4. Слабый хаос и квазирегулярные структуры / Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Д.А. Усиков, А.А. Черников. - М.: Наука, 1991. - 235 с.
5. Mandelbrot B.B., The Fractal Geometry of Nature, New York: W.H. Freeman and Company, 1982.-P. 282.
6. Chernikov A.A., Natenzon M.Yu., Petrovichev B.A., Sagdeev R.Z., Zaslavsky G.M. // Phys. Lett. - 1987. -V. 122A. - P. 377.
7. Yu.L Sukharev, V.V. Avdin. Frequency-diffusion characteristics of silicic acid gels // Cross- Disciplinary Applied Research in Materials Science and Technology. Trans tech publications LTD 11. - Vol. 4, October 2003. - P.629-634.

Поступила в редакцию 2 ноября 2006 г.