

ЕДИНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ В ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЯХ ПРИ ТОКОВЫХ ВЫПЛЕСКАХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Ю.И. Сухарев, К. И. Носов

В статье проведено объединение идей слабого хаоса с экспериментально обнаруженными нелинейными свойствами оксигидратных гелевых систем.

Введение

В гелевых образцах оксигидрата циркония наблюдается сложная система движения (как линейно-перемещательного и колебательно-вращательного) крупных макромолекулярных образований (микроэлектрофорез) [1], так и ионного потокового направленного перемещения внутри или вокруг них. Помимо молекулярно конформерного движения существует и поступательное перемещение гелевых макромолекул иной природы (это установлено Дерягиным [2]). Поэтому представляется вполне реальным возникновение разности потенциалов на платиновых электродах и, следовательно, возможна экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени. Кроме того, эти динамические системы постоянно эволюционируют, вследствие развития в оксигидрате циркония процессов полимеризации - деструкции, самопроизвольной гидратации, дегидратации и т.д., в которых участвуют ионно-молекулярные потоковые выплески. Поэтому наблюдается периодическое (колебательное) изменение динамической вязкости оксигидратных систем, что продемонстрировано нами в [3]. Следует отметить, что форма геометрического объема геля (форма электрохимической ячейки), вероятно, очень сильно, если не определяюще, характеризует величину возникающей разности потенциалов в гелевой системе, так как линейная скорость зависит от нормального сечения электрохимической ячейки. Все названные явления можно описать с единых физических позиций и математических представлений, которые используются для анализа квазикристаллического состояния [4]. В статье проведено компилятивно-теоретическое объединение идей [4] слабого хаоса с экспериментально обнаруженными авторами нелинейными свойствами оксигидратных гелевых систем.

Экспериментальные результаты

Методики синтеза оксигидрата циркония и наблюдение за его физико-химическим состоянием описаны нами в [5-7].

При исследовании влияния времени созревания геля в маточном растворе, использовали большую емкость реактора (20 л). Объем раствора оксихлорида циркония 2 л разбавляли водой до 6 л. При постоянном перемешивании механической мешалкой из капельной воронки добавляли раствор аммиака 1:9 ($\rho = 0,987 \text{ г/см}^3$) по каплям до $\text{pH} = 9,25$. Свежеприготовленный гелеобразный осадок выдерживали в маточном растворе при очень медленном перемешивании в течение 60 суток. Для исследования тока системы гель оксигидрата циркония через сутки отбирали из общей емкости и помещали в электро-химическую ячейку.

Способ наблюдения за ионно-молекулярными потоками, характеризующими разрушение ДЭС макромолекулярных конформеров при их течении (динамической вязкости) - опосредованный, так как представляет собой наблюдение изменений вязкостных характеристик с помощью прибора Реотест-2, в котором в качестве регистрирующей системы используются коаксиальные вращающиеся цилиндры. Вязкость гелевых оксигидратных систем, представляющих собой неньютоновские жидкости, определяется взаимодействием изменяющихся ДЭС макромолекул во времени, вследствие их конформерных трансформаций, а, следовательно, и взаимодействием ионно-молекулярных потоков при трении (при небольших напряжениях сдвига), как это показано в работе [3].

Электрическую регистрацию характеристики вязкости стандартным прибором пришлось видоизменить. Для этих целей установка Реотест-2 была переоборудована и оснащена электронным модулем Е-270 с частотой опроса исследуемой системы 5 раз в секунду. Модуль Е-270 [8]

является современным универсальным программно-аппаратным устройством, которое используется со стандартной шиной USB и предназначено для построения многоканальных измерительных систем ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в составе персональных IBM совместимых компьютеров.

Обсуждение результатов

В оксигидратных гелевых системах (оксигидрата циркония), как нами показано ранее [9], колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются огромным множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные переходы), которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» постоянно возобновляемые (колебательные) ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. Эти потоки образуются из геометрически видоизменяющихся ДЭС, окружающих конформеры. В этом состоит смысл и своеобразие диффузии Арнольда в гелях. Эти переходы можно рассматривать как периодические толчки или возмущения гелевой системы.

Известно [4], что в общем случае любая динамическая система имеет неустраняемую область стохастичности в фазовом пространстве. Фактически это классические представления Ланжевена [10]. Гамильтониан такой колебательно-вращательной ионно-молекулярной коллоидно-химической системы можно записать в форме:

$$H = H_0(I) + \epsilon V(I, \theta, t). \quad (1)$$

Здесь I, θ – N_0 -мерные векторы. Такая система имеет $N = N_0 + 1/2$ степеней свободы, причем $1/2$ относится к переменной t (время). В общем случае часть гамильтониана $H_0(I)$ имеет сепаратрисы, поэтому возмущение ϵV , разрушая их, образует стохастические слои при любых ϵ . Дальнейшая судьба стохастических траекторий определяется тем, какова топология слабого хаоса коллоидно-химической системы в фазовом пространстве. Объединение всех стохастических слоев в фазовом пространстве может образовать единую сеть – стохастическую паутину.

Как образуется стохастическая паутина в оксигидратной коллоидно-химической системе? КАМ – теория [10], определяющая условия сохранения инвариантных торов гамильтоновских систем при действии на коллоидно-химические системы малого возмущения. В соответствии с этой теорией количество разрушенных торов невелико, поэтому определенные области, в которых лежат разрушенные торы, зажаты между инвариантными торами. Если торы, вложенные друг в друга, могут пересекаться, то различные стохастические слои оказались бы соединенными друг с другом, сетью каналов со стохастической динамикой внутри рис. 4. По топологическим причинам такое пересечение возможно лишь при $N > 2$.

Рассмотрим для ионных потоков случай $N = 2$. Гамильтониан системы записывается в обычном виде:

$$H = H_0(I_1, \dots, I_N) + \epsilon V(I_1, \theta_1; \dots; I_N, \theta_N). \quad (2)$$

Выделим резонансные торы, которые определяются уравнением

$$\sum_{j=1}^N n_j \omega_j = 0, \quad (3)$$

где n_j – какие-либо целые числа, $\omega_j = \partial H_0 / \partial I_j$ ($j = 1, \dots, N_0$). Каждая частота динамической системы $\omega_j = \omega_j(I_1, \dots, I_N)$ является функцией, вообще говоря, всех действий (I_j). Каждое решение $I^{(0)}$ определяет резонансный тор. С ним связано, с одной стороны, образование сепаратрисной петли и, с другой стороны, ее разрушение и появление на ее месте стохастического слоя. При этом предполагается отсутствие вырождения по частотам:

$$\det \left[\frac{\partial^2 H_0}{\partial I_i \partial I_j} \right] \neq 0.$$

Если перейти от переменных (I_1, I_2) к переменным (ω_1, ω_2) , то на континуальную энергетическую поверхность можно записать в самом общем случае:

$$E = H_0(I_1, I_2).$$

Это значит, что резонансные торы на заданной энергетической поверхности определяются некой системой уравнений [10, с. 83], для каждой пары целых чисел (n_1, n_2) . Решениями этих уравнений могут быть точки на плоскости (ω_1, ω_2) . Каждой точке соответствует один резонанс и каждому резонансу соответствует стохастический слой, который создает на плоскости область хаоса. Итак, возмущение коллоидно-химической системы под действием $\in V$ приводит к образованию областей фазового пространства, внутри которых динамика ионно-молекулярных потоков (токовых выплесков) стохастическая. Слабый хаос может реализоваться или в виде стохастических слоев (при $N > 1$), или в виде стохастической паутины (при $N > 2$). Естественно, визуализация этой динамики может дать нам определенные экспериментальные представления о структуре самого геля. Анализ этих экспериментальных токовых выплесков, вероятно, позволит создать новые принципы, новые методы структурного анализа коллоидного состояния вещества.

Заславским проведен анализ некоторой динамической системы вообще, возникающей в резонансном случае. Если подставить для H_0 следующее выражение

$$\tilde{H}_0 = \epsilon \frac{\omega_0^2}{k^2} J_{n_0}(k\rho) \in \cos \theta = \epsilon \frac{\omega_0^2}{k^2} J_{n_0}(k(2n_0 I / \omega_0)^{1/2}) \cos \theta, \quad (4)$$

то можно получить систему гиперболических точек $(\rho_h, \theta_h): J_{n_0}(k\rho_h) = 0, \theta_h = \pm \pi/2$ и эллиптических точек $(\rho_e, \theta_e): J_{n_0}'(k\rho_e) = 0, \theta_e = 0, \pi$.

Семейство сепаратрис образовано $2n_0$ лучами и пересекающимися их окружностями с радиусами $\rho_h^{(s)}$, где $k\rho_h^{(s)}$ – различные корни функции Бесселя J_{n_0} . В ячейках паутины, образованной сепаратрисами, движение происходит по замкнутым орбитам вокруг эллиптических точек. Эти точки расположены в центрах ячеек. Так описывается практически невозмущенное движение, задаваемое гамильтонианом (2). По паутине ионно-молекулярные заряженные частицы перемещаются в радиальном направлении. Движение по радиусу ионно-молекулярных частиц возможно только по сепаратрисам. При этом движение будет замораживаться вблизи гиперболических точек.

Эти гиперболические области экспериментально хорошо выражены и прослеживаются на рис. 1 (а, и), где представлены аттракторы второго возвращения гелей оксигидрата циркония и смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия. Экспериментальное перекрытие сепаратрис (или их разрушение) ионно-молекулярных потоковых движений выражается в формировании стохастических (зачерненных) областей в фазовой плоскости. Это наблюдается и для токовых выплесков (рис. 1, а) и для колебательного изменения динамической вязкости (рис. 1, б). Образование стохастической связности сепаратрис благоприятствует радиальной диффузии ионных потоков в геле и формированию связной паутины.

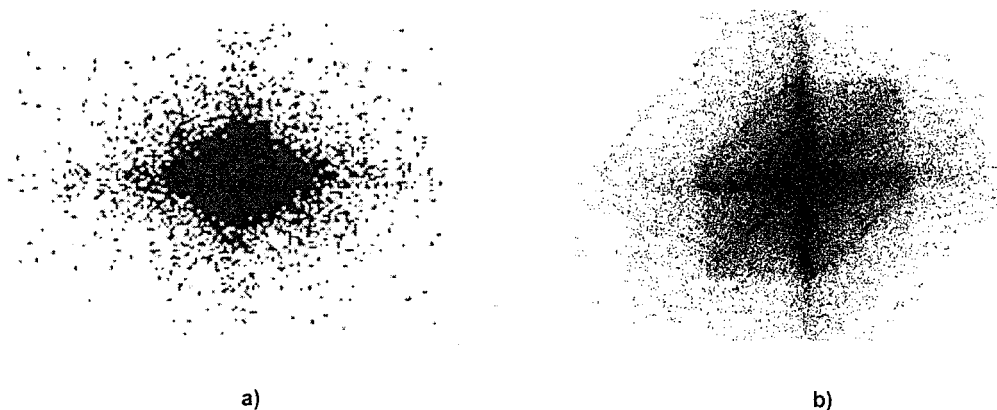


Рис. 1. Экспериментальное перекрытие сепаратрис ионно-молекулярных потоковых движений и формирование стохастических областей в фазовой плоскости для гелей оксигидрата циркония (а) и смешанной кремниевой кислоты (б), образующих аттракторы второго возвращения
а) при этом возраст геля оксигидрата циркония составляет 32 суток, образец синтезирован при $pH = 9,25$, $\mu = 0,94$ моль, $L = 7$ см, $H = 0$ Э;
б) смешанный гель кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия синтезирован в соответствии с [3]

Примеры на рис. 6, 8, 9 демонстрируют сложную фрактальную структуру стохастической паутины.

Для гамильтониана (4) продвижения по радиусу не происходит. Если принять во внимание действие возмущения на ионно-молекулярные потоки

$$\tilde{V}(I, \theta, t) = \frac{\omega_0^2}{k^2} \sum_{m \neq n_0} J_m(k\rho) \cos \left[\frac{m}{n_0} \theta - \left(1 - \frac{m}{n_0}\right) \nu t \right], \tag{5}$$

а для ρ использовать выражение $\rho = (2n_0 I / \omega_0)^{1/2}$, то при этих условиях сепаратрисы разрушаются и на их месте образуются каналы с конечной шириной, в которых происходит стохастическая динамика, то есть внутри паутины образуются инвариантные П-торы, вместо К-торов.

Что же происходит внутри П-торовой паутины? Если рассмотреть для простоты достаточно удаленные от центра паутины области, то есть $k\rho > 1$. Используя асимптотику функций Бесселя $J_n(k\rho) \sim (2/\pi k\rho)^{1/2} \cos(k\rho - \pi n/2 - \pi/4)$ выделим фиксированную ячейку паутины и опишем семейство траекторий внутри нее, сначала пренебрегая возмущением \tilde{V} . Тогда введенный гамильтониан

$$H_w = \omega_w \cos \xi \cos \theta, \tag{6}$$

где $\omega_w = -\sigma(2/\pi)^{1/2} \in n_0 \omega_0 / (k\rho_0)^{3/2}$, $\xi = k\tilde{\rho}$, можно считать гамильтонианом паутинных торов (П-торов). Величина ω_w является частотой малых колебаний для траекторий ионных потоков, обматывающих П-торы. На сепаратрисах $H_w = 0$. Тогда из (9) следует, что четыре сепаратрисы определяются уравнениями: $\cos \xi = 0$; $\xi = \pm \pi/2$; $\cos \theta = 0$; $\theta = \pm \pi/2$; Они соответствуют четырём сторонам квадрата в приближении $\tilde{\rho} \ll \rho_0$, рис.3. На двух горизонтальных сепаратрисах следует уравнение движения $\sin = \pm \text{th} [|\omega_w|(t-t_0)]$; $\xi = \pm \pi/2$, а на двух вертикальных: $\sin = \pm \text{th} [2|\omega_w|(t-t_0)]$; $\theta = \pm \pi/2$.

Замкнутые траектории являются сечениями инвариантных торов (сечения Пуанкаре, рис. 2), если дополнить фазовое пространство (I, θ) переменной «время» обычным способом, учитывая периодическое по времени возмущение \tilde{V} . Инвариантные торы внутри паутины следует называть П-торами. Отличие от КАМ-торов прослеживается в зависимости периода от $\in (T_w \sim 1/\epsilon)$.

В случае КАМ-торов $T \sim 1/\epsilon^{1/2}$.

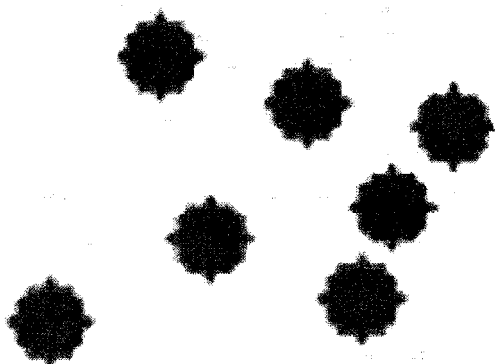


Рис. 2. Геометрия точечных множеств токовых выплесков образцов оксигидрата циркония

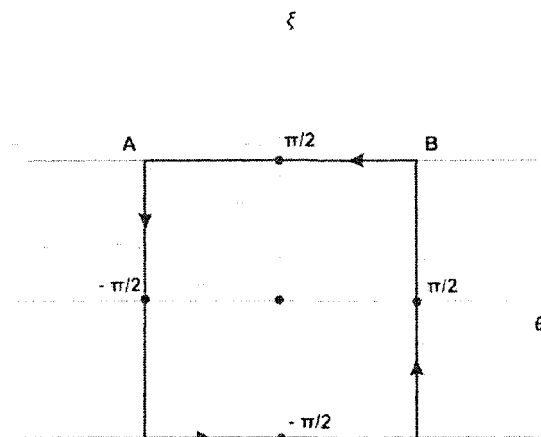


Рис. 3. Различные сепаратрисные ветви одной ячейки паутины

Как происходит разрушение сепаратрис и образование на их месте стохастической паутины? На участке траектории вблизи сепаратрисы АВ (рис. 3) имеем $k\tilde{\rho} = \pi/2$, $\cos(2k\tilde{\rho}) = -1$.

Тогда имеем:

$$\Delta\tilde{H}_0 = -2\pi^2 \frac{\omega_0^2}{k^2} \exp\left[-\frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{5/2} (k\rho_0)^{1/2}\right] \sin(\omega_0 t_0). \quad (7)$$

Выражение (7) справедливо при движении частицы на участке вблизи одной из сепаратрис АВ (рис. 3).

На рис. 4 приведен экспериментально полученный вид клюва Арнольда на приведенных (выбранных) векторах параметров токовых выплесков оксигидратной системы циркония [10, с. 156]. На рис. 4 указаны направления *A*, *B* и *C*, отвечающие трем механизмам разрушения резонансного тора (и аттрактора, построенного на этих торах). На рисунке показаны следующие обозначения: l_0 – линия рождения торов; l_1 – линии касательной бифуркации циклов на торе, определяющие границы области синхронизации; l_2 – линия потери устойчивости резонансным циклом в области синхронизации; l_h – линия гомоклинического касания многообразий W^u и W^s [11]. В момент бифуркации длина инвариантной кривой в сечении тора становится бесконечной, то есть тор разрушается. При дальнейшем движении по направлению *A* может образоваться хаотический аттрактор либо в результате последовательности бифуркаций удвоения периода, либо через разрушение тора, родившегося на линии l_2 .

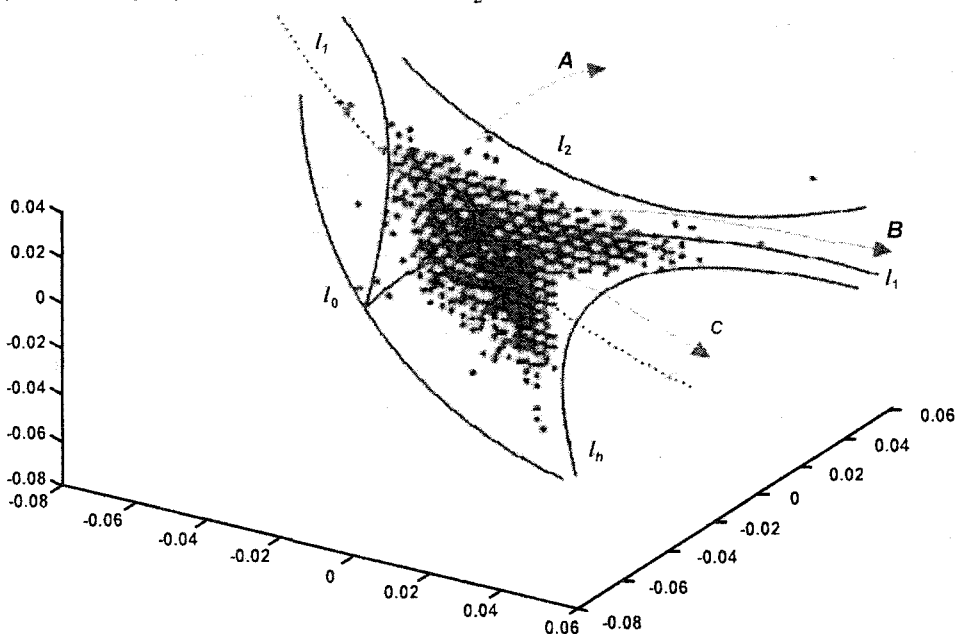


Рис. 4. Экспериментальный клюв Арнольда на приведенных (выбранных) векторах-параметрах токовых выплесков (амплитуд, A_1) оксигидратной системы циркония, определяющий механизм разрушения резонансных торов

При движении по направлению *B* неустойчивое многообразие седлового цикла W^u , образующее поверхность тора, искривляется по линии l_h , происходит его гомоклиническое касание с устойчивым многообразием W^s . В этот момент образуется негрубая гомоклиническая кривая Γ_0 , а тор T^2 разрушается. Таким образом, рассмотренные механизмы разрушения резонансного тора приводит к образованию в окрестности тора хаотического множества, которое может стать притягивающим (аттрактором или паутиной).

Выражение (7) одинаково на всех четырех ветвях ячейки в силу симметрии задачи. Меняются лишь моменты времени t_0 , определяющие положение частицы при прохождении середины участка орбиты вблизи каждой из четырех сепаратрис. Интервал времени между двумя последовательными прохождениями вблизи середин сепаратрис равен одной четверти периода, то есть $T(H_w)/4$. Это позволяет описать динамику системы внутри одной ячейки, соответствующую

гамильтониану \tilde{H}_0 ($\partial\tilde{H}_0/\partial I=0$, $\partial\tilde{H}_0/\partial\theta=0$), в виде отображения для переменных \tilde{H}_0 и $\psi = \omega(H_w)t$, где

$$\omega(H_w) = 2\pi/T(H_w) \quad (8)$$

есть частота нелинейных колебаний внутри сепаратрисной ячейки. Используя формулы (7) и (8), имеем отображение вблизи сепаратрис паутины

$$\begin{aligned} H_{n+1} &= \tilde{H}_n - 2n^2 \frac{\omega_0^2}{k^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi}{2}\right)^{5/2} \frac{(k\rho_0)^{1/2}}{\epsilon}\right] \sin\psi_n, \\ \psi_{n+1} &= \psi_n - \left(\frac{\pi}{2}\right)^{3/2} \frac{(k\rho_0)^{1/2}}{\epsilon} \ln\left[4\epsilon \frac{\omega_0^2}{k^2} \left(\frac{2}{\pi k\rho_0}\right)^{1/2} \frac{1}{\tilde{H}_{n+1}}\right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Условие стохастической динамики $K \equiv |\partial\psi_{n+1}/\partial\psi_n - 1| \geq 1$ определяет границу H_c стохастического слоя, образующегося в окрестности сепаратрис. Из уравнений (9) при условии $k=1$ получаем, что толщина стохастической паутины равна $2H_c$. Из анализа уравнений (9) следует, что она экспоненциально мала по параметру ϵ и экспоненциально убывает по мере удаления от центра паутины (рис. 5, 6).

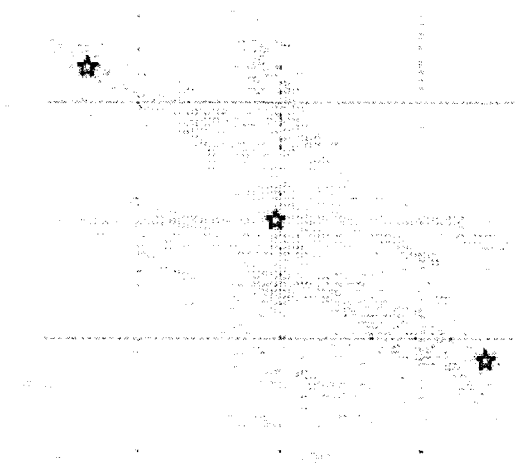


Рис. 5. Геометрия стохастической паутины оксигидрата циркония по токовым выплескам, где $pH = 9,00$, $L = 0,01$ см, $T = 286$ К, время экспозиции 2 ч (координаты рисунка те же, что и в [7, 8, 9])

Таким образом, различные П-торы отделены друг от друга стохастической паутиной. Она образует единую сетку с экспоненциально малой толщиной. В показателе экспоненты стоит множитель $1/\epsilon$, а не $1/\sqrt{\epsilon}$, как в случае паутины Арнольда. Кроме того, сужение паутины с ростом энергии ионно-молекулярных частиц, то есть по мере удаления от центра паутины, затрудняет диффузию по паутине на большие расстояния и практически обрывает ее.

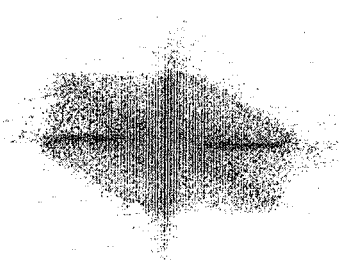


Рис. 6. Геометрия формирования стохастической паутины смешанного оксигидрата иттрия и кремниевой кислоты (по данным изменения динамической вязкости)

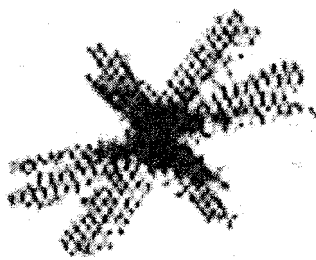


Рис. 7. Геометрия отображения второго возвращения оксигидрата циркония с подкручиванием (по данным токовых выплесков)

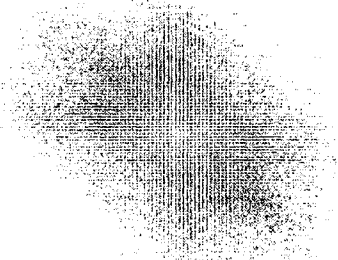


Рис. 8. Равномерная паутина смешанного геля кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия

Рассмотрим паутину, когда ширина паутины в среднем не изменяется на всей фазовой плоскости. Такую паутину называют равномерной (рис. 8). Необходимо ввести новый вид отображения, сохраняющего меру, к которому нельзя непосредственно применить результаты КАМ-теории. Рассмотрим отображения с подкручиванием (рис. 7). Эта паутина возникает при анализе движения заряженных частиц (ионных потоков) в магнитном поле и поле перпендикулярного волнового пакета с большим числом гармоник.

Исходные уравнения движения частицы имеет вид:

$$\ddot{r} = \frac{(\ddot{x})}{m} \vec{E}(x, t) + \frac{e}{mc} [\dot{\vec{r}} \vec{B}_0], \quad (10)$$

где $\vec{r} = (x, y)$ – вектор, лежащий в плоскости (x, y) , \vec{E} – волновой пакет, распространяющийся вдоль оси x и направленный вдоль x , \vec{B}_0 – постоянное магнитное поле, направленное вдоль оси z . Отсутствие зависимости правой части (10) от y приводит к интегралу движения $\dot{y} = v_y = -\omega_0 x + \text{const}$, где $\omega_0 = eB_0 / (mc)$ есть циклотронная частота. Без ограничения общности можно положить $\text{const} = 0$ и тогда

$$\dot{y} = -\omega_0 x. \quad (11)$$

Для волнового пакета

$$\vec{E} = -\vec{E}_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sin(kx - \omega t - nvt) = -\vec{E}_0 T \sin(kx - \omega t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - nT), \quad (12)$$

где \vec{E}_0 направлено вдоль x и $T = 2\pi / \nu$. Тогда уравнение (10) с учетом (11) и (12) записывается так:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{e}{m} E_0 T \sin(kx - \omega t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - nT). \quad (13)$$

Уравнение описывает линейный осциллятор, на который действуют короткие (δ -образные) толчки с периодом T (толчки конформерных перестроений коллоидно-химической системы). Для перехода к разностным уравнениям введем обозначения:

$x_n = x(t_n - 0)$, $\dot{x}_n = v_{x,(n)} = \dot{x}_x(t_n - 0)$. Соотношения между величинами x , \dot{x} слева и справа от

δ -функции имеют вид: $x(t_n + 0) = x(t_n - 0)$, $\dot{x}(t_n + 0) = \dot{x}(t_n - 0) - \frac{e}{m} T E_0 \sin(kx_n - \omega t_n)$, где $t_n = nT$.

Эти соотношения приводят к следующему стандартному отображению при $\omega_0 \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} v_{x,(n+1)} &= v_{x,(n)} + (e/m) E_0 T \sin(kx_n), \\ x_{n+1} &= x_n + T(v_{x,(n+1)} - \omega/k). \end{aligned} \quad (14)$$

Для этого отображения глобальный хаос возникает при условии

$$K = (e/m) E_0 k T^2 \geq 1. \quad (15)$$

При $K \ll 1$, как показано ранее, в фазовом портрете узкие стохастические слои отделены друг от друга инвариантными кривыми, препятствующими диффузии. Свойства отображения (14) совсем иные. Наличие слагаемого в уравнениях $\omega T \neq 2\pi m$, где m – целое число, в аргументе синуса уравнений (13), (14) имеет простой физический смысл. Если сделать замену $\tilde{x} = x - \omega t / k$, то из (14) следует, что частицы ускоряются. Изменение скорости на одном конформерном толчке равно $\omega \omega_0 T / k$. Поэтому за время t скорость изменится на величину $\Delta v \sim \omega_0 t (\omega / k)$, где ω / k – фазовая скорость волнового пакета. Ускорение обусловлено тем, что волна регулярно «подталкивает» частицу. Если положим $\omega = 0$, то есть исключим возможность постоянного ускорения, то

$$\alpha = \omega_0 T. \quad (16)$$

Введем новые безразмерные переменные $u = kv_x / \omega_0$, $v = kv_y / \omega_0 = kx$. Тогда уравнение (11) переходит в следующее отображение:

$$\widehat{M}_\alpha : \begin{cases} \bar{u} = (u + K_0 \sin v) \cos \alpha + v \sin \alpha, \\ \bar{v} = -(u + K_0 \sin v) \sin \alpha + v \cos \alpha \end{cases} \quad (17)$$

где индексы n и $n+1$ для простоты записи опущены, а $K_0 = K/\alpha$. **Отображение \widehat{M}_α называется отображением с подкручиванием на угол α .** В безразмерных переменных u, v гамильтониан задачи движения (13) при $\omega = 0$ имеет вид

$$H = \frac{\alpha}{2}(u^2 + v^2) - K_0 \cos v \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\tau - n), \quad (18)$$

$\tau = t/T$ – безразмерное время и уравнения движения записываются следующим образом:

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{\partial H}{\partial v} = \alpha v + K_0 \sin v \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\tau - n), \quad (19)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = -\frac{\partial H}{\partial u} = -\alpha u.$$

В переменных u, v, τ осциллятор имеет частоту α , а толчки следуют через интервалы времени $\Delta\tau = 1$. Резонанс в системе возникает тогда, когда за один период колебания осциллятора $2\pi/\alpha$ происходит целое число толчков q . Условием этого является равенство $2\pi/\alpha_q = q$.

Или

$$\alpha_q = 2\pi/q. \quad (20)$$

Резонансное условие (23) эквивалентно следующему $q\omega_0 = 2\pi/T$. **Частота возмущения** равна $\nu = 2\pi/T$. Отображение \widehat{M}_q в этом случае получается из \widehat{M}_α , если в (17) подставить значение (20) для α :

$$\widehat{M}_q : \begin{cases} \bar{u} = (u + K_0 \sin v) \cos(2\pi/q) + v \sin(2\pi/q), \\ \bar{v} = -(u + K_0 \sin v) \sin(2\pi/q) + v \cos(2\pi/q). \end{cases} \quad (21)$$

Рассмотрим некоторые частные случаи для \widehat{M}_q .

При $q = 1$ (один толчек конформера)

$$\widehat{M}_1 : \begin{cases} \bar{u} = u + K_0 \sin v, \\ \bar{v} = v. \end{cases} \quad (22)$$

Отсюда:

$$v = \text{const} = v_0, \quad u_n = u_0 + K_0 n \sin v_0. \quad (23)$$

Отображение \widehat{M}_1 соответствует случаю основного циклотронного резонанса ($\omega_0 = \nu$), а решение (20) описывает ускорение вдоль оси x и n играет роль дискретного времени ($n = t/T$). При $q = 2$ (двухтолчковая система) имеем из (18)

$$\widehat{M}_2 : \begin{cases} \bar{u} = -u - K_0 \sin v, \\ \bar{v} = -v. \end{cases} \quad (24)$$

Этот случай соответствует полуполому циклотронному резонансу. Два последовательных отображения $\widehat{M}_2 \widehat{M}_2 = \widehat{M}_2^2$:

$$\widehat{M}_2^2 : \begin{cases} \bar{u} = -\bar{u} - K_0 \sin \bar{v} = u + 2K_0 \sin v, \\ \bar{v} = -\bar{v} = v. \end{cases}$$

Это выражение совпадает с (19) и поэтому имеет тоже решение (20), описывающее ускорение частиц. Начиная с $q > 2$ система (21) уже не является интегрируемой и ее анализ усложняется. Рассмотренные случаи резонанса $q = 1, 2$ оказались очень простыми, то есть допускают точные решения.

Периодическая паутина.

Рассмотрим резонансы с $q = 3, 4$, и 6. Положим в (21) $q = 4$:

$$\widehat{M}_4 : \begin{cases} \bar{u} = v, \\ \bar{v} = -u - K_0 \sin v. \end{cases} \quad (25)$$

Гамильтониан, соответствующий отображению \widehat{M}_4 , может быть получен из (21):

$$H = \omega_4(u^2 + v^2) - K_0 \cos v \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(\tau - n); \quad (26)$$

$$\omega_4 = \pi/4.$$

Фазовый портрет отображения \widehat{M}_4 приведен на рис. 9. На фазовой плоскости имеется неограниченная паутина, то есть область стохастической коллоидно-химической динамики, вероятно, должна выглядеть аналогично. Внутри ячеек паутины основная часть семейства орбит представляет собой замкнутые периодические траектории, являющиеся сечениями инвариантных торов. При малых значениях K_0 паутина является тонкой и имеет вид, близкий к квадратной решетке. С ростом K_0 область стохастической динамики растет. Размер островков устойчивости внутри ячеек уменьшается, однако их расположение по-прежнему сохраняет симметрию квадратной решетки (см. рис. 3).

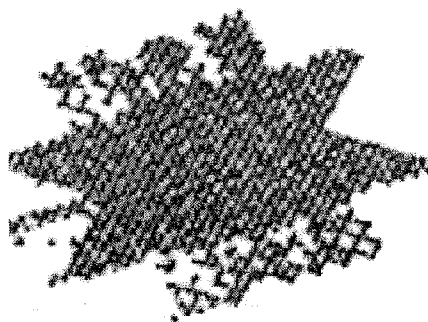


Рис. 9. Отображения оксигидрата циркония с подкручиванием, образование равномерной паутины

Внутри каждого из малых островков имеется субструктура, зависящая от значений K_0 . Итерация (25) имеет вид

$$\widehat{M}_4^4 : \begin{cases} \bar{u} = u + 2K_0 \sin \bar{v}, \\ \bar{v} = v - 2K_0 \sin u. \end{cases} \quad (27)$$

Отображение (27) записано в форме, при которой оно сохраняет меру. Интервал времени между двумя последовательными шагами отображения \widehat{M}_4^4 равен 4. Если записать для отображения (27) соответствующий гамильтониан H_4 и соответствующие ему уравнения движения \dot{u}, \dot{v} :

$$\dot{u} = \frac{\partial H_4}{\partial v} = -\frac{1}{2} K_0 \sin v, \quad (28)$$

$$\dot{v} = -\frac{\partial H_4}{\partial u} = -\frac{1}{2} K_0 \sin u \sum_{i=1}^n \delta\left(\frac{\tau}{4} - n\right).$$

Если выделить в гамильтоновой сумме H_4 член с $n=0$, то первый член в гамильтониане H_4 описывает нелинейные колебания с гамильтонианом $H_4^{(0)}$:

$$H_4^{(0)} = -\Omega_4(\cos v + \cos u) = -2\Omega_4 \cos\left(\frac{u+v}{2}\right) \cos\left(\frac{u-v}{2}\right) \quad (29)$$

и с частотой $\Omega_4 = K_0/2$. Второй член в H_4 можно рассматривать (по аналогии с (2)) как возмущение:

$$V_4 = -\Omega_4 \cos u \sum_{\substack{n=-\infty \\ n \neq 0}}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi n \tau}{2}\right). \quad (30)$$

Минимальная частота гармоник, входящих в V_4 , равна 4. Поскольку по определению $\Omega_4 \ll 4$, то возмущение является высокочастотным, то его влияние оказывается малым.

Достаточно ограничиться в (30) лишь гармониками с $n = \pm 1$, то есть положить

$$V_4 \approx -2\Omega_4 \cos u \cos(\pi\tau/2). \quad (31)$$

Движение, описываемое гамильтонианом (29), позволяет получить следующие уравнения движения:

$$\dot{u} = \Omega_4 \sin v, \quad \dot{v} = \Omega_4 \sin u. \quad (32)$$

Систему уравнений (35) можно записать в виде одного уравнения

$$\ddot{u} + \Omega_4^2 (C \sin u - 1/2 \sin 2u) = 0, \quad (33)$$

где величина $C = \cos u + \cos v$ представляет собой безразмерный интеграл энергии.

Устойчивым положениям равновесия (эллиптическим точкам) соответствуют значения

$$|C| = 2. \quad v = \pi n, \quad u = \pi m \quad m + n = 2l \quad (l = 0, \pm 1, \dots);$$

неустойчивым положениям равновесия (гиперболические точки) соответствуют значения

$$C = 0. \quad v = \pi n, \quad u = \pi m \quad m + n = 2l + 1 \quad (l = 0, \pm 1, \dots);$$

Сепаратрисы, проходящие через гиперболические точки, покрывают фазовую плоскость квадратной сеткой, определяемой уравнениями

$$v = \pm(u + \pi) + 2\pi l \quad (l = 0, \pm 1, \dots). \quad (34)$$

Траектории внутрисепаратрисных ячеек находятся интегрированием уравнений (32) и (33). Это дает при $|C| \leq 2$

$$\begin{aligned} \cos v &= 1/2C + (1 - 1/2C)cd[(1 + 1/2C)\Omega_4\tau; k], \\ \cos u &= 1/2C - (1 - 1/2C)cd[(1 + 1/2C)\Omega_4\tau; k], \end{aligned} \quad (35)$$

где $k = (2 - C)/(2 + C)$ и $cd = cn/dn$ – отношение эллиптических функций Якоби. Траектории, описываемые системой (32), представляют собой замкнутые орбиты. Период нелинейных колебаний равен

$$T(C) = \frac{8}{\Omega_4(1 + C/2)} K(k), \quad (36)$$

где $K(k)$ – полный эллиптический интеграл первого рода. При $C \rightarrow 2$ из (36) получаем $T(2) = 2\pi/\Omega_4$. Учет возмущения (31) приводит к слабой модуляции всей структуры на фазовой плоскости.

Она хорошо видна на рис.7, 9. Однако наиболее сильное влияние возмущения проявляется вблизи сепаратрисы, так как приводит к ее разрушению и к образованию стохастической паутины.

Для этого следует рассмотреть высокочастотное возмущение (31), действующее на основное движение (29). Оно приводит к образованию экспоненциально узкого стохастического слоя толщиной порядка $\exp(-\text{const}/K_0)$. Это и есть толщина паутины. Существование неограниченной паутины имеет те же следствия, что и в случае диффузии Арнольда. Она имеет равномерную толщину во всем фазовом пространстве и, следовательно, примерно одинаковую скорость диффузии.

Резонансное условие $\omega_4 = \pi/2$ играет исключительную роль в образовании паутины. Если это условие не выполняется точно, то уже в нулевом приближении не возникает единой сепаратрисной сетки. Внутри ячеек сепаратрисы имеется своя система инвариантных кривых, островков и сепаратрис. Последние отделены от основной сети инвариантными кривыми. Поэтому фазовый портрет внутри ячеек во многом напоминает ситуацию в случае, когда применима КАМ-теория. Вид фазового портрета во многом зависит от величины K_0 . Увеличение K_0 приводит к уменьшению ячейки паутины. Одновременно внутри нее происходят бифуркации деления и образования ожерелий из различного числа островков меньшего размера.

Отображение (20) всегда имеет стационарную нулевую точку ($u = 0, v = 0$). Рассмотрим матрицу:

$$\widehat{M}'_{\alpha}(0,0) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & K_0 \cos \alpha + \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha - K_0 \sin \alpha \end{pmatrix}.$$

Собственные значения λ матрицы $\widehat{M}'_{\alpha}(0,0)$ удовлетворяют уравнению:

$$\lambda^2 - \lambda Sp \widehat{M}'_{\alpha} + 1 = 0.$$

Точка $(0,0)$ становится неустойчивой при $|Sp \widehat{M}'_{\alpha}| > 2$, то есть при $K_0 > 2 \operatorname{ctg}(\alpha/2)$.

При $\alpha = \alpha_4 = \pi/2$ условие неустойчивости имеет вид $K_0 > 2$. Неустойчивость проявляется в том, что эллиптическая точка $(0,0)$ превращается в гиперболическую. $K_0 > 2$ Одновременно рождаются две новых эллиптических точки. Это обычная бифуркация удвоения островков (рис. 10). Внутри островка можно видеть новый стохастический слой, образующийся на месте сепаратрицы, проходящей через седло $(0,0)$. Это очень хорошо видно на экспериментально полученном коллоидно-химическом аттракторе, полученном на геле оксигидрата циркония. Бифуркация удвоения не исчерпывает разнообразия бифуркационной картины в отображении (25). При бифуркациях удвоения возникают и отщепляются ожерелья из островков, соответствующих резонансам высоких порядков.

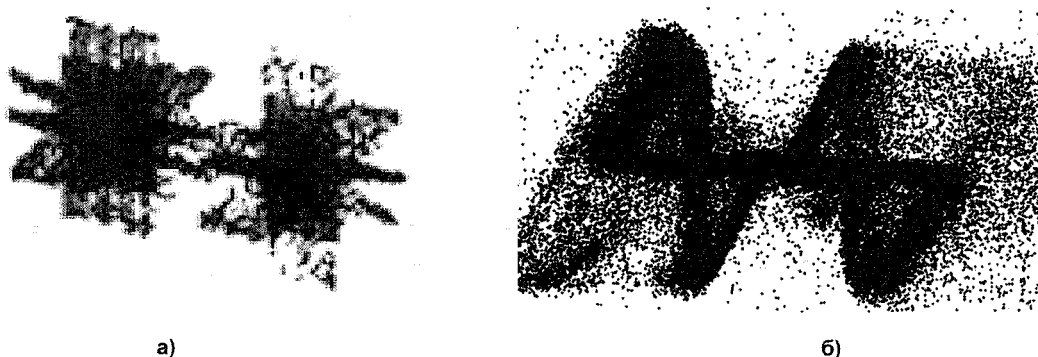


Рис. 10. Бифуркация удвоения островков (аттракторов) в результате рождения эллиптических точек в гелях оксигидрата циркония (получено по результатам токовых выплесков), а также смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата иттрия (получено по измерению динамической вязкости)

Выводы

Показано перманентное структурирование оксигидратных систем циркония, перемежаемое формированием областей равномерной паутины. Установлена близость концепции слабого хаоса экспериментально обнаруженным нелинейными свойствами оксигидратных гелевых систем, в которых наблюдается сложная система движения, как линейно-перемещательного и колебательно-вращательного крупных макромолекулярных образований (микроэлектрофорез), так и ионного потокового направленного колебательного перемещения внутри или вокруг них. Это обнаруживается при наблюдении изменений вязкостных характеристик гелей, а также при обнаружении совершенно замечательного свойства оксигидратных гелей - пульсационного выплеска ионных потоков.

Литература

1. Сухарев Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. - 468 с.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. - СПб.: Химия, 1995. - С. 243-245.
3. Сухарев, Ю.И. Аттракторы Лоренца в коллоидно-химических системах и их роль в фазовом течении оксигидратных гелей / Ю.И. Сухарев, К.И. Носов, Т.Г. Крупнова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия» - 2007. - Вып. 8 - № 3 (75) - С. 95-99.

4. Слабый хаос и квазирегулярные структуры / Г.М. Заславский, Р.З. Сагдеев, Д.А. Усиков, А.А. Черников. - М.: Наука, 1991.-235 с.
5. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels / Yu.I. Sukharev, V.A. Markov, A.Yu. Prokhorova, I.Yu. Lebedeva // WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS Issue 11, Vol. 4, November 2005 ISSN: 1109-2734. - PP. 1477 - 1484.
6. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, А.Г. Рябухин // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. -№ 4. - С. 121-124.
7. Сухарев, Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда / Ю.И. Сухарев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». - 2007. - Вып. 8. - №3(75).-С. 89-94.
8. Экспериментальная установка для регистрации токовых выплесков гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Л.А. Озеров, А.Ю. Орлова, Т.Г. Крупнова // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2006.
9. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination / Yuri I. Sukharev, T.G. Krupnova, E.P. Yudina, I.Yu. Lebedeva // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2007.-300. - P. 281-286.
10. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.К. Владивасова и др. - Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. - 544 стр.
11. Малинецкий, Г.Г. Современные проблемы нелинейной динамики / Г.Г. Малинецкий, А.Б. Потапов. - Москва: УРСС, 2002. - 357 с.

Поступила в редакцию 3 сентября 2007 г.