

САМООРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЕВЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМ ЦИРКОНИЯ, ПРЕДСТАВЛЕННАЯ В ОТОБРАЖЕНИЯХ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ВОЗВРАЩЕНИЯ

А.М. Кострюкова, Ю.И. Сухарев

Полимерные гели оксигидратов тяжелых металлов находятся в жидкокристаллическом состоянии. Жидкокристаллическая система проходит через одну или более мезофаз до перехода в изотропную жидкость в результате изменения температуры. Ранее было обнаружено явления самопроизвольного возникновения электротока в гелевых системах оксигидрата циркония. Представляет интерес исследовать процессы самоорганизации, протекающие в гелях оксигидрата циркония, при изменении температуры. По экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены отображения выплеска тока первого и второго возвращения, анализ которых свидетельствует о переходе оксигидратной системы из хаотического состояния в более структурированное в области температур 283 К и 284 К, которая, вероятно, является точкой термотропного перехода.

Введение

Полимерные гели оксигидратов тяжелых металлов находятся в жидкокристаллическом состоянии. Жидкокристаллическая система проходит через одну или более мезофаз до перехода в изотропную жидкость в результате изменения температуры.

Ранее было обнаружено и дано теоретическое объяснение явления самопроизвольного возникновения электрического тока в гелевых системах оксигидратов циркония [1, 2]. Представляет особый интерес исследовать процессы самоорганизации, протекающие в гелях оксигидрата циркония, при изменении температуры.

Оксигидратные системы можно рассматривать в первом приближении как системы динамические. Исследование свойств динамической системы удобно проводить, используя понятие фазового пространства, которое дает достаточно полное представление о виде траектории токовых выплесков.

1. Экспериментальная часть

В работе исследовали свежеприготовленные гели оксигидрата циркония. Гелеобразные оксигидраты синтезировали добавлением 10 %-ного раствора аммиака к раствору оксихлорида циркония при определенных температурах (283 К, 284 К и 286 К). В процессе синтеза контролировали значение рН раствора и доводили его до заданных значений. Измерения проводились при рН=7,0; рН=8,0; рН=9,0.

Далее гель помещали в трубчатую ячейку диаметром 0,8 см с платиновыми электродами, которую подключали к электронной системе регистрации тока [1]. Межэлектродное расстояние составляло 5,0 и 7,0 см. Выходной сопротивлением электронной системы приближалось к нулю, т.е. гелевая ячейка замыкалась накоротко, и замерялся пульсирующий поляризационный электроток, возникающий в ячейке. Эксперимент проводили в течение 6 часов. Ячейку с гелем термостатировали при температурах 283 К, 284 К и 286 К.

Экспериментальные данные (значения тока) были обработаны в MATLAB 6.1 с помощью специально написанной математической программы. Работа программы заключается в том, что вначале строятся отображения первого возвращения в координатах $A_{i+1}=f(A_i)$. Затем вычисляется разность $A_{i+1}-A_i$ и строятся отображения второго возвращения в координатах $A_{i+2}-A_{i+1}=f(A_{i+1}-A_i)$.

2. Экспериментальные кривые тока самоорганизации гелевых оксигидратных систем циркония как отражение температуры

Кинетические кривые возникновения электротока самоорганизации в гелях оксигидрата циркония представлены на рис. 1–4.

В силу флуктуации зарядов и дрейфа частиц геля и заряженных частиц между электродами возникает разность потенциалов, т. е. ЭДС поддерживает постоянное напряжение. Образующееся поле воздействует на гель, приводя заряженные частицы в движение: положительно заряженные ионы двигаются к катоду (электродок), а отрицательно заряженные к аноду [3].

Причинами возникновения токовых пульсаций (выбросов) является самоорганизация геля во времени. Движение ионов сопровождается специфической адсорбцией в диффузном слое ДЭС гелевых фрагментов, что влечет за собой поляризацию двойного электрического слоя. Данная поляризация ДЭС разрушается в результате периодических конформационных перестроек, протекающих в оксигидратных гелях, с выбросом ионов в поле сил Ван-дер-Ваальса [1, 2].

Получены различные типы кинетических кривых возникновения электротока самоорганизации в гелях оксигидрата циркония:

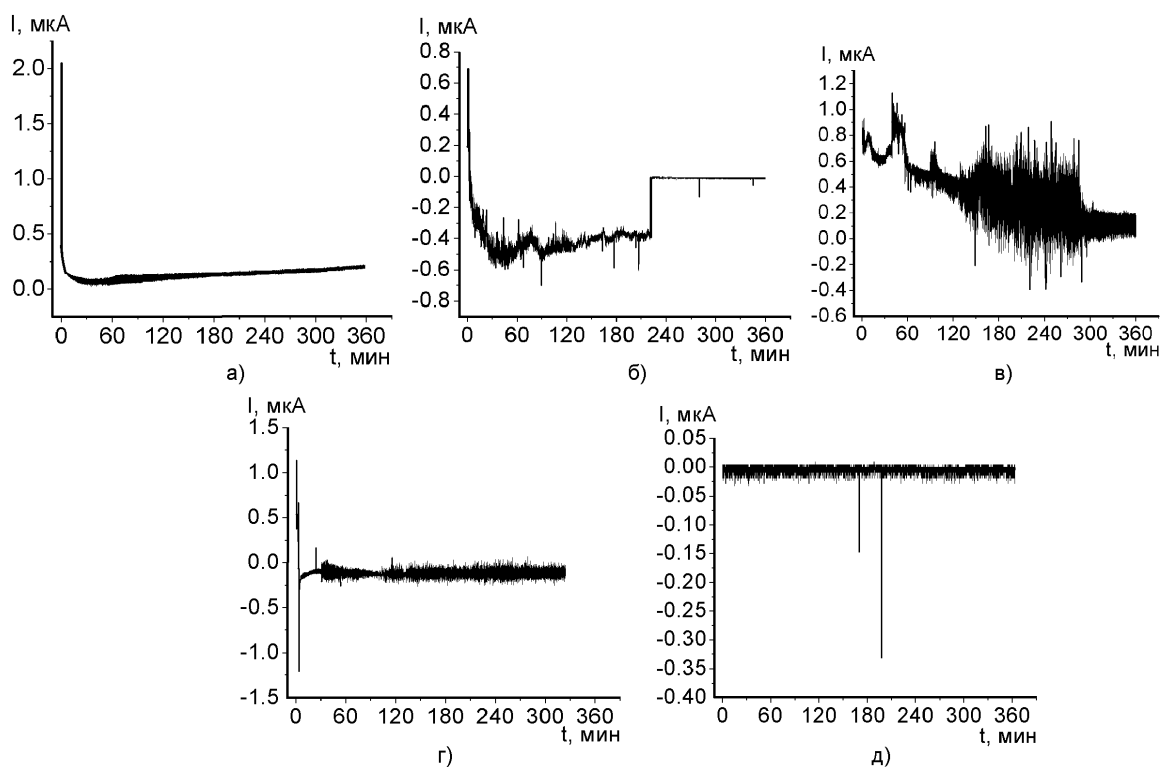


Рис. 1. Кинетические кривые I типа (а), II типа (б и в), III типа (г) и IV типа (д)

I тип – изменение электротока носит гиперболический характер. Подобные кривые формируются для гелей оксигидратов циркония не зависимо от значения температуры эксперимента (рис. 1а).

II тип – на кинетических кривых преобладают скачкообразные изменения электротока (на расширенных максимумах и минимумах наблюдаются узкие пикообразные выбросы) – выплеск ионов идет на фоне электролитического движения крупных гелевых фрагментов – явление пульсационного электрофореза. Данные кривые обнаруживаются для гелей оксигидратов циркония, синтезированных при температуре 284 К и при значениях pH 7,00 и 8,00. Вероятно в системе образуются небольшие подвижные гелевые фрагменты, которые в межэлектродном объеме подвергаются электрофоретическому перемещению. Характерная кривая II типа представлена на рис. 1б.

Кривые пульсационного электрофореза можно наблюдать и для гелей оксигидрата циркония при температуре синтеза 283 К, 286 К (рис. 1в).

III тип – для кинетических кривых (температуры 283 К, 284 К и 286 К) характерно в самом начале резкое уменьшение величины электротока, а затем такой же резкий рост (перезарядка ДЭС гелевой фазы) и установление его колебаний около некоторого постоянного значения. В

данном случае идет почти мгновенная полимеризация гелевых фрагментов (цепные реакции полимеризации), дальнейшая специфическая адсорбция определенных ионов и перезарядка потенциалоопределяющих участков фрагментов. Характерная кривая представлена на рисунке 1г.

IV тип – преобладают колебания тока около некоторого постоянного значения с одним или несколькими выбросами «вверх» или «вниз». Амплитуда выбросов намного превышает средний интервал колебаний тока (рис. 1д). Температура эксперимента – 283 К, 284 К. Амплитуды отдельных длинных выбросов тока, вероятно, связаны с формированием удлиненных связанных диполей гелевых фрагментов, имеющих большую поляризацию ДЭС, которая разрушается при конформационных перестройках фрагментов [3].

Процессы перезарядки ДЭС гелевых фрагментов (кривые III типа) выглядят следующим образом.

1. Вначале идут процессы полимеризации гелевой матрицы, образование слоев потенциалоопределяющих ионов (OH⁻) и противоионов ((ZrO)_nⁿ⁺, H₃O⁺, NH₄⁺) (рис. 2а).

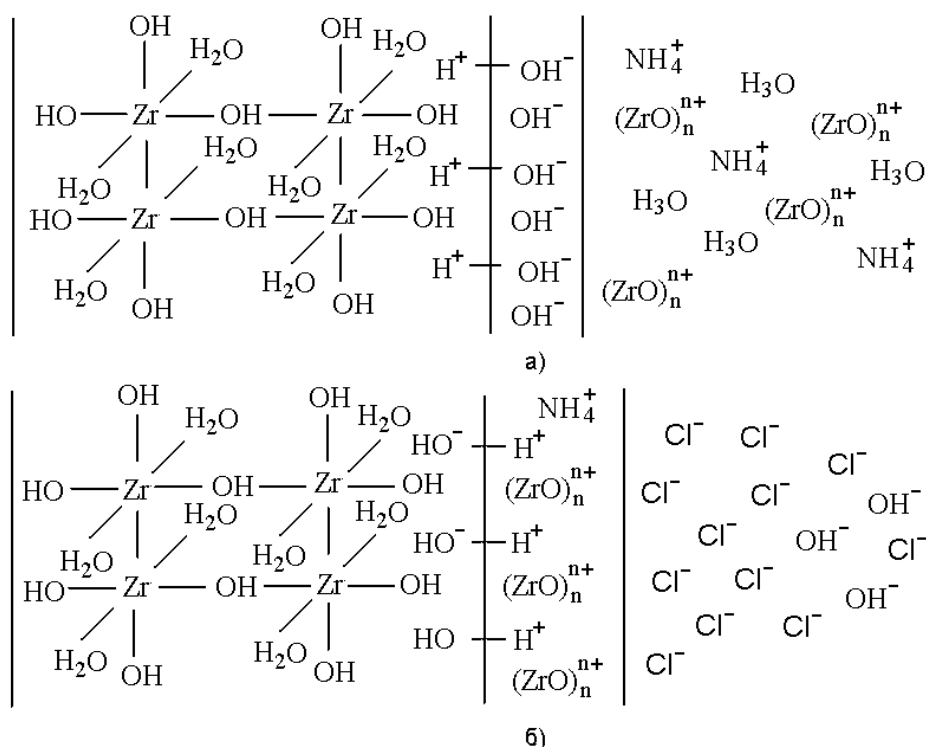


Рис. 2. Схема строения двойного электрического слоя гелевых фрагментов оксигидрата циркония до (а) и после перезарядки (б)

2. Далее потенциалоопределяющие ионы (OH⁻) начинают переходить в структуру гелевой матрицы вследствие развития процессов полимеризации, что влечет за собой смену потенциалоопределяющих ионов на (ZrO)_nⁿ⁺, NH₄⁺ (рис. 2б) и перезарядку ДЭС. Конформационные перестройки приводят к периодическим переходам из одного состояния в другое.

Таким образом, для гелей оксигидрата циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К, характерны все типы кинетических кривых тока самоорганизации, что говорит о большом разнообразии возможных процессов, протекающих в данных системах. Подобное разнообразие предполагает хаотичность оксигидратных систем.

В гелях оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, преобладают процессы, относящиеся к кинетическим кривым I и III типа, что свидетельствует о большей структурированности данных гелей.

3. Отображения первого и второго возвращения тока самоорганизации как возможность обнаружения температуры термотропного перехода

Закон, который описывает изменение начального состояния динамической системы с течением времени, называется законом эволюции [4]. Гели оксигидратов тяжелых металлов относятся к динамическим диссипативным системам, один из видов закона эволюции которых определяется изменением пульсационного электротока самоорганизации, представленным в виде фазовой траекторией (кинетические кривые тока самоорганизации).

Движения диссипативных динамических систем разделяют на два класса: переходные, нестационарные движения, отвечающие процессу релаксации от начального к предельному множеству состояний, и класс установившихся, стационарных движений, фазовые траектории которых целиком принадлежат предельным множествам. Притягивающие предельные множества называют аттракторами. Результатом исследований последних лет явилось обнаружение принципиально новых типов движений в динамических системах [5]. Таким движениям в фазовом пространстве размерности $N \geq 3$ соответствуют сложным образом устроенные притягивающие множества, траектории изображающих точек которых не принадлежат ни к одному из описанных ранее в литературе аттракторов. Именно с существованием таких траекторий связывают возможность хаотического поведения детерминированных динамических систем с размерностью фазового пространства $N \geq 3$.

Притягивающая область в фазовом пространстве динамической системы, характеризующаяся режимом установившихся непериодических колебаний, называется странным аттрактором [5].

Возможность хаотического поведения кажется на первый взгляд несовместимой с самим определением динамической системы, основанной на утверждении о возможности однозначного предсказания конечного состояния по исходному. Однако присутствие хаоса в динамических системах можно продемонстрировать на модельных системах, состояние которых характеризуется одной-единственной переменной x , т. е. фазовое пространство одномерно, а оператор эволюции задается рекуррентным отображением вида $A_{N+1}=f(A_N)$, где N —дискретное время [4]. Одной из таких систем является отображение «тент» [4].

Эволюция данных систем может быть описана системой n обыкновенных дифференциальных уравнений [6]. Найти аналитическое выражение для решений этих уравнений удастся лишь в отдельных случаях, когда они интегрируемы. В большинстве случаев приходится исследовать каждое решение, рассматривая соответствующую ему траекторию в фазовом пространстве. Однако и это сделать бывает очень трудно, поэтому используют метод, развитый Анри Пуанкаре [6].

Вместо прямого изучения решения системы уравнений рассматривают точки пересечения траектории с плоскостью. Схематически эта процедура изображена на рис. 3. Для иллюстрации выбрали плоскость S , заданную уравнением $A_3=\text{const}$, и отметили точки пересечения, соответствующие заданному направлению эволюции ($A_3 < 0$). Исходя из начальной точки, получаем множество точек, образующих сечение Пуанкаре.

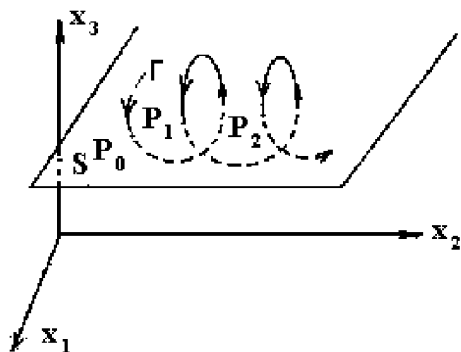


Рис. 3. Схематическое изображение сечения Пуанкаре. Фазовая траектория Γ последовательно пересекает плоскость S (с $A_3 < 0$) в точках P_0, P_1, P_2 . Эти точки принадлежат сечению Пуанкаре траектории Γ плоскостью S

В диссипативных системах сечение Пуанкаре рассматривают как множество точек, распределенных вдоль некоторой кривой. В этом случае можно определить координату A каждой точки кривой и исследовать, как изменяется эта координата со временем. Отображение Пуанкаре в таком представлении называется отображением первого возвращения $A_{N+1}=f(A_N)$, выражающем зависимость между координатами текущей и предшествующей точек. Для процессов самоорганизации в гелевых оксигидратных системах полагаем, что фазовое пространство выплеска тока

одномерно и оператор эволюции задается рекуррентным отображением вида $A_{N+1}=f(A_N)$, где A_N и A_{N+1} —значения тока в момент времени, соответственно, N и $N+1$, а N —дискретное время.

По экспериментальным зависимостям тока самоорганизации от времени построены отображения выплеска тока первого и второго возвращения.

Большинство исследуемых аттракторов первого возвращения подразделяются на 4 типа.

1. Формируются некоторые угловые аттракторы Лози с перемешиванием. Они образуются близкими угловыми кусочно-линейными отображениями или отображениями типа тента (рис. 4, а и б). Детализация развития бассейнов коллоидно-химического аттракторов первого возвращения во времени показывает, что они имеют вид простых геометрических тентов (т. е. треугольников) с большим перемешиванием [8]. Подобные аттракторы характерны для гелей оксигидратов циркония, синтезированных при температурах 283 К и 284 К.

2. Формируются удлиненные шпуровые аттракторы. Для гелей оксигидрата циркония, полученного при температуре 286 К, шпуровые аттракторы образуются простыми геометрическими образами типа тента (рис. 5а). Причем после второго возвращения тентовая конфигурация усиливается (рис. 5б). Гели, синтезированные при температуре 286 К, формируют шпуровые аттракторы типа Лози, но орбиты первого возвращения сильно перемешиваются [8]. Подобные аттракторы образуются и для гелей, полученных при температуре 284 К. Характерные кривые представлены на рис. 6.

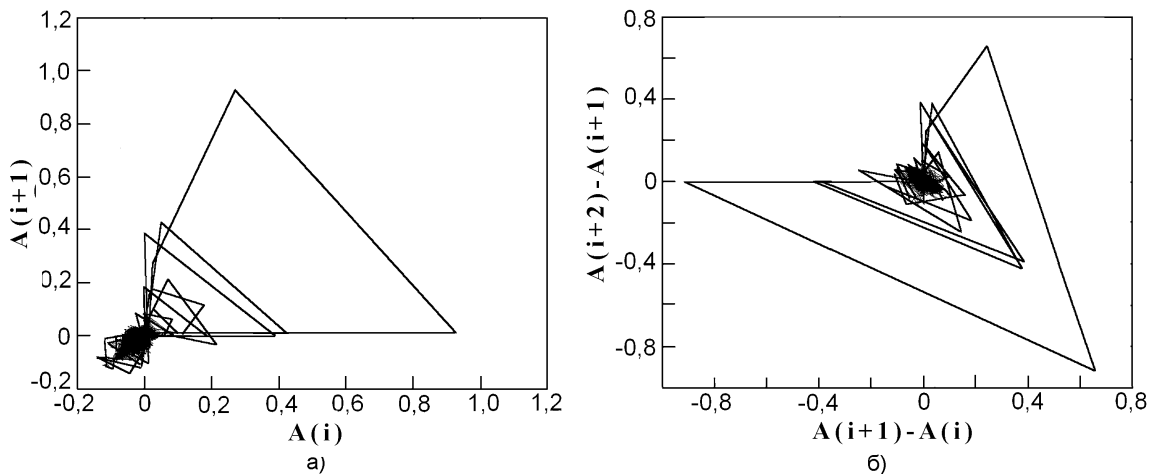


Рис. 4. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (I) типа

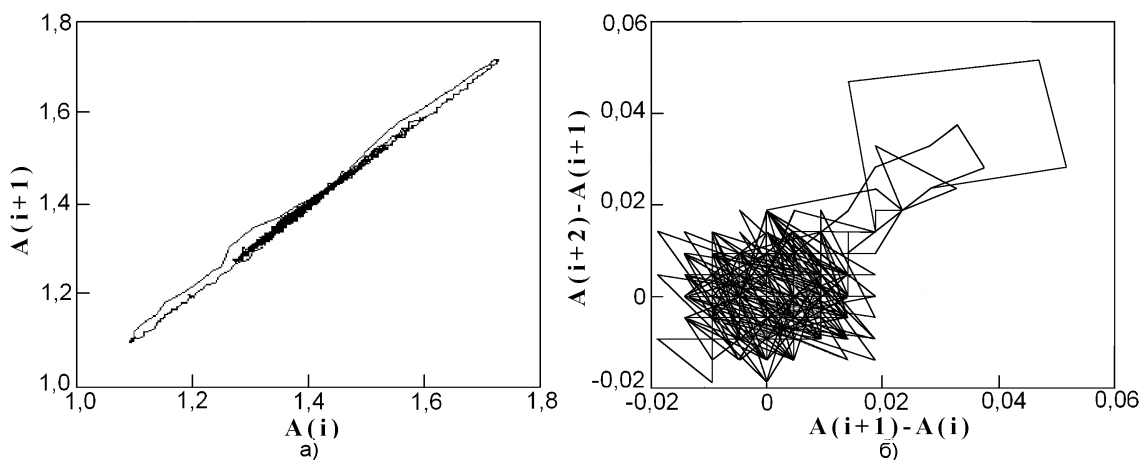


Рис. 5. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (II) типа

3. Формируются странные шпуровые аттракторы для гелей оксигидратов циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К. Характерные кривые представлены на рис. 7.

4. Формируются аттракторы с высокой степенью хаоса, после второго возвращения выделяется тентовая конфигурация. Присущи оксигидратным гелям (рис. 8), синтезированным при температурах 283 К и 284 К.

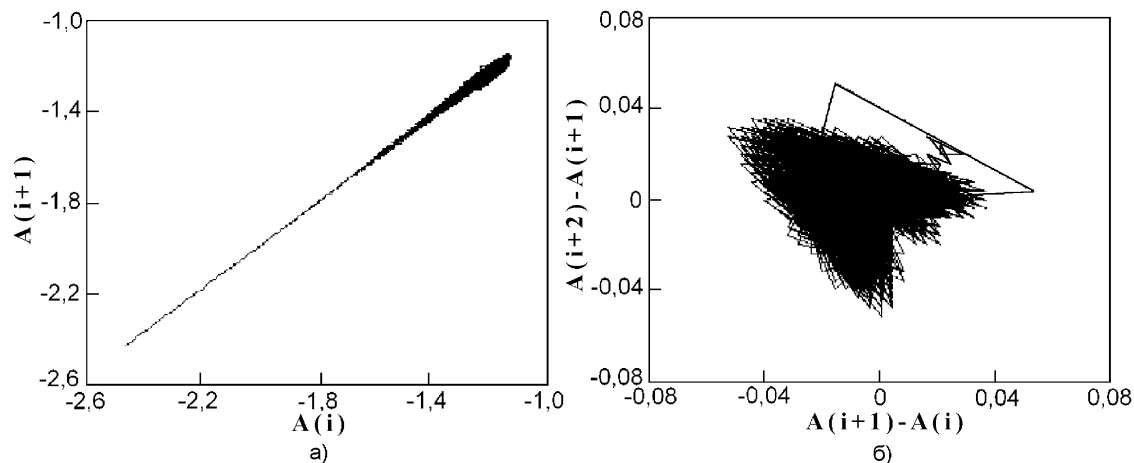


Рис. 6. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (II) типа

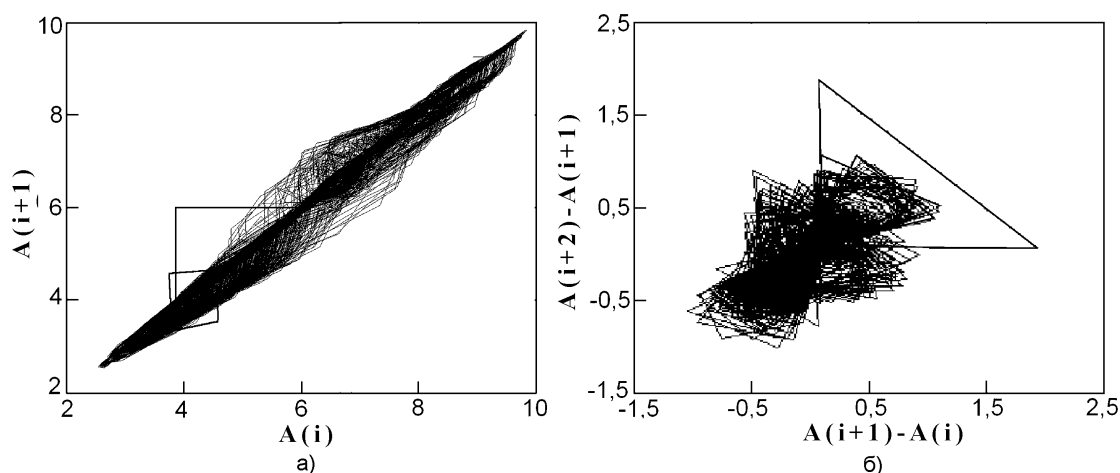


Рис. 7. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (III) типа

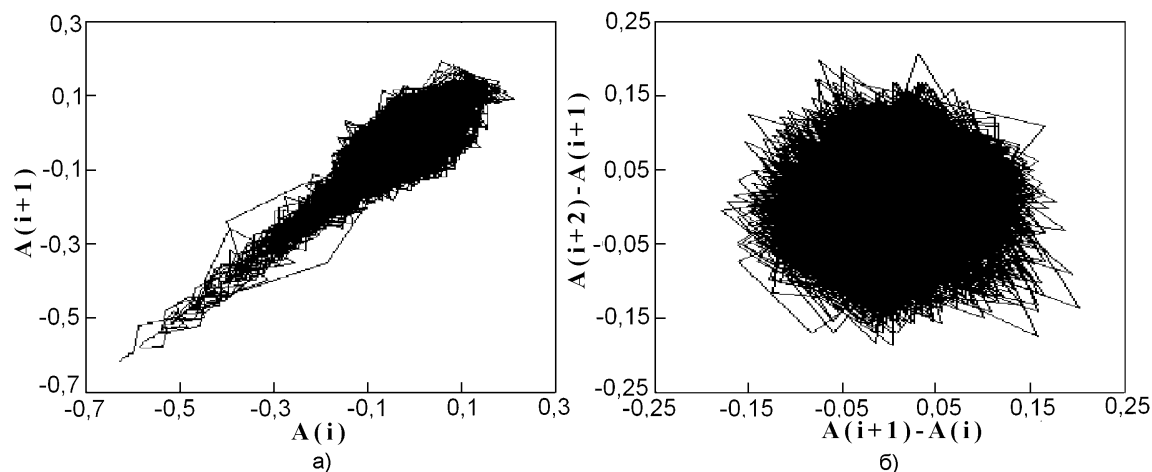


Рис. 8. Отображения первого (а) и второго (б) возвращения геля оксигидрата циркония (IV) типа

Таким образом, аттракторы гелей оксигидрата циркония, синтезированных вблизи температуры термотропного перехода (283 К и 284 К) обладают большим разнообразием и формируют шпуровые аттракторы и аттракторы типа Лози с большим перемешиванием, то есть странные аттракторы с высокой степенью хаоса. Подобное разнообразие предполагает хаотичность процессов, протекающих в гелях, синтезированных при температурах 283 К и 284 К.

Аттракторы гелей оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, формируют шпуровые аттракторы, образованные простыми фигурами типа тента, что и говорит о жидкокристалличности данных гелей.

Заключение

Для гелей оксигидрата циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К, характерно разнообразие возможных процессов, протекающих в данных гелевых системах. Подобное разнообразие предполагает хаотичность оксигидратных систем.

В гелях оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, выявлена большая структурированность.

Для гелей оксигидрата циркония, полученных при температурах 283 К и 284 К, характерно наибольшее разнообразие различных типов аттракторов, что говорит о хаотичности оксигидратных систем, синтезированных при данных температурах.

Аттракторы гелей оксигидрата циркония, синтезированных при температуре 286 К, формируют шпуровые аттракторы, образованные простыми фигурами типа тента, что предполагает жидкокристалличность данных гелей.

Подобный переход одного состояния оксигидратной системы в другое свидетельствует о том, что в области температур 283 К и 284 К находится точка термотропного перехода.

Литература

1. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М. Электропроводность самоорганизации оксигидратных гелей// Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 81–85. (www.csc.ac.ru/news).
2. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация геля в потенциале Леннарда–Джонса// Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 86–90. (www.csc.ac.ru/news).
3. Самоорганизационное формирование гелевой мембраны оксигидрата циркония в условиях самопроизвольного пульсационного электротока// Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. – 2005. – № 3 (готовится к печати) (www.csc.ac.ru/news).
4. Bezruchko V.P., Kuznetsov S.P., Seleznev Y. P. Experimental observation of dynamics near the torus-doubling terminal critical point // Physical review. – 2000. – V. 62. – № 6. – P. 7828–7829.
5. Анищенко В.С. Знакомство нелинейной динамикой: лекции соровского профессора: Учебн. пособие. – М.–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. – 232 с.
6. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности/ Пер. с франц. – М.: Мир, 1991. – 368 с.

Поступила в редакцию 9 августа 2005 г.