

УДК: 53.023/072.001.24:542.632

## ИЗОТЕРМЫ СОСТОЯНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ КАК ОТРАЖЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ОПЕРАТОРА ЛИЗЕГАНГА НЕРАВНОВЕСНОГО ГЕЛЯ И ЕГО ОСЦИЛЛИРУЮЩЕГО ГАМИЛЬТониАНА

Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, Т.В. Мосунова, В.В. Авдин  
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 25 декабря 2003 г.

### Введение

Сорбция неравновесными оксигидратами ионов, способных полимеризационно дополнять (сорбция с последующей сополимеризацией) оксигидратную матрицу, проходит часто в течение длительного времени (в общем случае) и имеет достаточно сложный периодический характер. Такая периодическая (временная) кривая описывает состояние сорбционной системы далекой от условий равновесия, рис. 1.

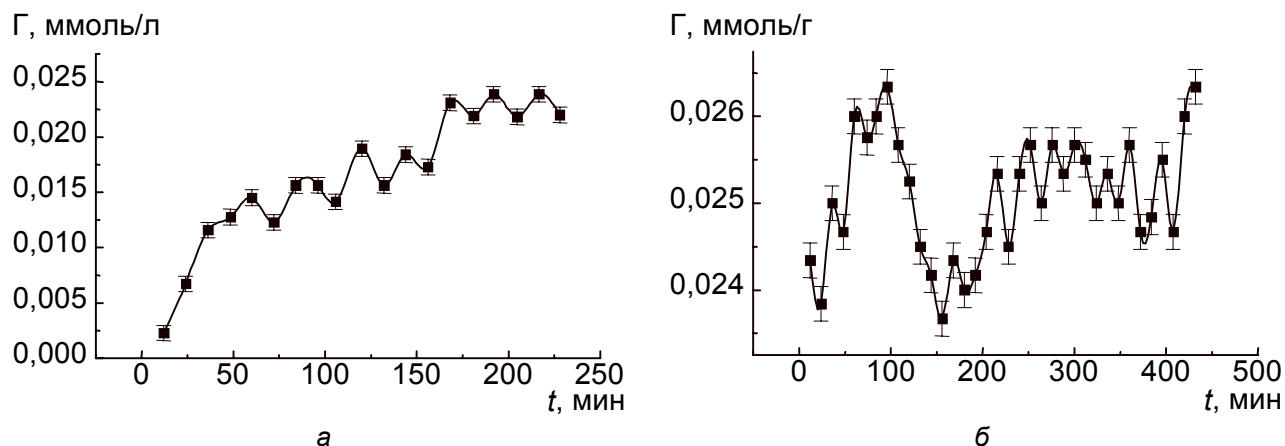


Рис. 1. Сечения поверхностей зависимости  $\Gamma = f(C_p, t)$  в плоскости «сорбция – время»:

а — сразу после контакта геля с сорбатом; б — после выдержки геля в сорбате в течение суток (насыщение геля сорбатом)

### 1. Оператор Лизеганга и уравнение Якоби–Гамильтона

Для описания периодических самоорганизующихся систем нами ранее предложено использовать так называемый оператор Лизеганга [1]. Описывая самоорганизующиеся процессы в геле ограничимся простейшей одномерной моделью, которая позволяет проиллюстрировать поведение оператора Лизеганга и, соответственно, изменение концентрации сорбата. Для описания такой самоорганизации используем уравнение диффузии с введением оператора Лизеганга:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + L[u] \\ u|_{x=0} = u_0, \quad u|_{t=0} = u_0 = \text{const} \\ u|_{x=\ell} = u_0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $\ell$  — длина отрезка, на котором мы рассматриваем уравнение;  $L(u)$  — оператор Лизеганга;  $u, u_0$  — некоторые текущие и начальные значения концентрации структурирующих фрагментов.

Для дальнейшей работы необходимо построить хотя бы приближенную формулу для оператора Лизеганга. Ранее [1] мы использовали упрощенное уравнение (1) (без учета диффузии) вида:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = aL[u].$$

Величина  $u$  может быть описана как  $u = A \sin(\omega t)$ ,  $u = A \arcsin(\sin(\omega t))$ , где  $t$  — время,  $\omega$  — частота данных колебаний,  $A$  — амплитуда (рис. 3). Или, в более сложном случае, можно записать

$$\frac{\partial u}{\partial t} = auL[u],$$

когда решение уравнения имеет вид  $u = A \arcsin(\sin(\omega t))$  в тех же обозначениях. График такой зависимости приведен на рис. 2.

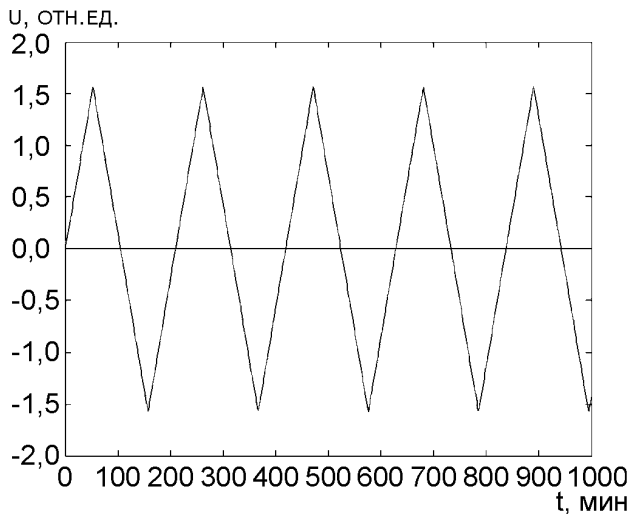


Рис. 2. Запись функции  $u = f(t)$  уравнением  $u = A \arcsin(\sin(\omega t))$

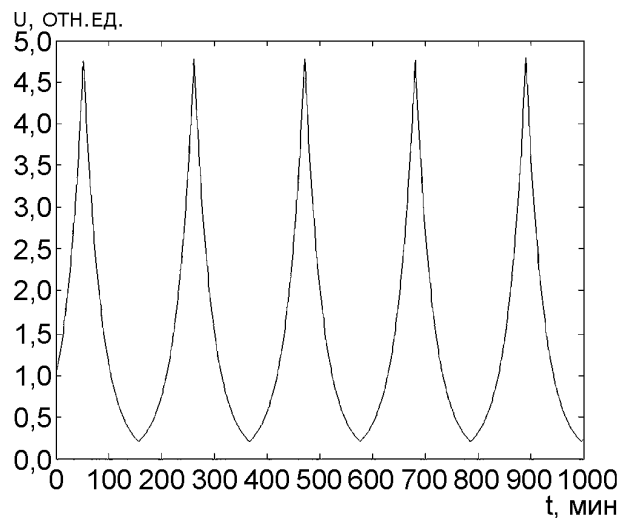


Рис. 3. Запись функции  $u = f(t)$  уравнением  $u = A \exp(\arcsin(\sin(\omega t)))$

Пренебрежем в (1) диффузией, а сам оператор Лизеганга упростим, то есть запишем его в виде  $L[u] = \alpha \text{Sgn}[u]$ . Тогда в этом уравнении  $\alpha$  — некоторый коэффициент. Оператор  $\text{Sgn}[u]$  можно определить следующим образом: имеются два реперных значения концентрации:  $u_{\max}$  и  $u_{\min}$ , причем  $u_{\min} < u_{\max}$ . Когда  $u$  достигает значения  $u_{\max}$ , то  $\text{Sgn}[u] = -1$ , в случае достижения значения  $u_{\min}$  имеем  $\text{Sgn}[u] = +1$ . Уравнение (1) принимает следующий вид:

$\frac{du}{dt} = \alpha \text{Sgn}[u]$ . Так как в нашем случае верхнее критическое значение  $u_{\max}$  и нижнее критическое значение  $u_{\min}$  не изменяются (это так называемые точки возврата колебаний), оператор

Лизеганга можно в данном случае записать в виде:  $\text{Sgn}[u] = \alpha \text{Sgn}\left(\sin\left(\frac{\pi \alpha t}{u_{\max} - u_{\min}}\right)\right)$ . Тогда концентрация самоорганизовавшегося геля (сорбированного иона) равна:

$$u = u_{\min} + \frac{u_{\max} - u_{\min}}{\pi} \arccos\left(\sin\left(\frac{\pi \alpha t}{u_{\max} - u_{\min}}\right)\right). \quad (2)$$

Наглядным реальным аналогом периодической сорбции могут быть колебания обыкновенного гармонического осциллятора. Оксигидратный квазижидкокристаллический гель можем уподобить (в силу особых свойств жидких кристаллов) некоему осциллятору, который сорбционно поглощает, а затем, в силу каких-то физико-химических причин, отторгает сорбированное (десорбция). При этом естественно наступает колебательный процесс. Из анализа связанных [2] гамильтоновых систем следует, что траектории осциллятора, содержащего сорбированное, на фазовой плоскости представляют собой замкнутые инвариантные кривые.

Движение, таким образом, периодически, а возврат в одну и ту же точку  $(p, q)$  пространства происходит после завершения полного цикла с характерным периодом  $2\pi/\omega$ , где  $\omega$  — частота движения. Идея введения переменных «действие-угол» состоит в отыскании такой пары сопряженных переменных, полагая что сопряженная «координата» будет возрастать на  $2\pi$  при каждом завершении полного периода движения. Переменные «действие — угол» обозначаются через  $I, \theta$ , где  $I$  — постоянный сопряженный импульс. Можно записать следующие соотношения для производящей  $S(q, I)$  функции:

$$p = \frac{\partial}{\partial q} S(q, I), \quad \theta = \frac{\partial}{\partial I} S(q, I).$$

Для модели обыкновенного гармонического осциллятора с гамильтонианом  $H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$  производящая функция выражается так:

$$S(q, I) = \int_{q_0}^q \sqrt{2(I\omega - \frac{1}{2}\omega^2 q^2)} dq.$$

Уравнение зависимости обобщенных координат  $q = q(I, \theta)$  в явном виде можно представить как:

$$q = \sqrt{\frac{2I}{\omega}} \sin(\omega t + \delta).$$

Навяжем этому осциллятору условия нематериальности. Пусть система имеет некий единичный импульс  $p$  (некую единичную энергию). При условии, что  $I = E/\omega$ , уравнение зависимости обобщенных координат  $q$  можно выразить так [2]:

$$q = \frac{\sqrt{2}}{\omega} \sin(\omega t + \arcsin(q_0 \omega / \sqrt{2})). \quad (3)$$

где  $\delta$  — некоторый сдвиг по фазе ( $\delta = \arcsin(q_0 \omega / \sqrt{2E})$ ),  $T$  — период колебательного движения). Сравнивая выражения (2) и (3), можно легко увидеть, что  $u_{\max} - u_{\min} \cong k \cdot 1/\omega \cong kT$ , где  $k$  — константа, равная  $\pi\sqrt{2}$ . То есть, в некотором реальном колебательном процессе частота колебаний суть разность точек возврата  $u_{\max} - u_{\min}$  также колебательного процесса, но в теории сорбционных процессов, использующих оператор Лизеганга. Запись уравнения Гамильтона–Якоби в предложенной форме трансформирует его в оператор Лизеганга.

Подобные сопоставления сделаны для того, чтобы обоснованно подойти к условиям сепарабельности оператора Лизеганга, а не только уравнения Гамильтона–Якоби [2]. В случае сепарабельных систем это уравнение имеет относительно простой вид и решается:

$$H_k \left( \frac{\partial S}{\partial q_k}, q_k \right) = \alpha_k, \quad k = 1, \dots, n.$$

Здесь  $\alpha_k$  связаны соотношением  $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = H'$ , а  $\alpha$  — значение преобразованного гамильтониана  $H'$ . В случае оператора Лизеганга аналогичное соотношение можно записать:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a_1 L_1 [u_1] + a_2 L_2 [u_2] + a_3 L_3 [u_3] + \dots$$

## 2. Периодическая изотерма состояния

Введение оператора Лизеганга оправдано тем, что с помощью этого оператора можно математически достаточно просто описывать сложные периодически развивающиеся процессы сорбции во времени. При этом мы не связаны необходимостью находить аналитический вид непростых сорбционных гамильтонианов системы.

Подобное описание возможно сделать для мезофазоподобных систем, когда определенная группа обменных центров (доменов) ведет себя как жидкокристаллическая, то есть работает по принципу «все вдруг» [3, 4]. Поэтому при описании изотерм сорбции можно иметь дело только с некоторыми энергетически усредненными функциональными обменными группами, которым приписываем (или навязываем) свойство сепарабельности.

При экспериментальном изучении сорбционного поведения геля, изотерма сорбции во времени ( $u = f(t)$ ) нередко имеет непростой колебательный характер (рис. 1), который не сводится к одной частоте колебаний той или иной формы; графики получаются более сложными и даже неперiodическими. Заметим, что, с точки зрения наших представлений, высказанных ранее в работах [5], вводится только одна частота колебаний, соответствующих определенному структурному типу, вид которой мы моделировали тремя различными уравнениями. В первом случае это обычный синус (или косинус, или, в зависимости от фазы, сумма синуса и косинуса).

Из вида графиков  $u = A \sin(\omega t)$ ,  $u = A \arcsin(\sin(\omega t))$ ,  $u = A \exp(\arcsin(\sin(\omega t)))$  следует, что экспериментальные данные (например, рис. 2, 3) не совпадают ни с одним из них при любой частоте и при любой амплитуде.

Адекватное описание реальных изотерм сорбции в нелинейных оксигидратах может быть проведено, используя выше названный принцип сепарабельности для оксигидратных систем. Этот принцип в нашем случае имеет конкретный физический смысл. Как установлено ранее в [6], имеется определенное количество пейсмекеров в геле, то есть некоторых фрагментарно квантованных (то есть дискретных) фрагментов геля, не взаимодействующих между собой, и определяющих значимое количество  $n$  операторов Лизеганга. В то же время именно они дают суммарный эффект сорбции. В случае гелей оксигидрата циркония такое количество пейсмекеров равно 3—5 [6]. Пейсмекеры большого диаметра уже мало отличаются от аморфной неструктурированной фазы геля. Расчет изотерм состояния (сорбции) ионов иттрия гелями оксигидрата циркония в условиях насыщения гелевой фазы ионами иттрия выполняли, в предположении, что максимальное количество пейсмекеров равно пяти и выполняется оператор Лизеганга. Условия насыщения выбраны в предположении, что процессы пептизации (деструкции) гелевой фазы в этих условиях проявляются в максимальной степени. В общем виде изотерма состояния записывается так:

$$u = u_0 + \sum_{i=1}^n A_i \arcsin(\sin(\omega_i t + \varphi_i)),$$

где  $u_0$  — некоторое среднее значение сорбции, ммоль/г,  $\omega_i$  — частота колебаний,  $\varphi_i$  — фазовое отклонение, величина  $i$  может изменяться от 1 по крайней мере до 5.

Рассматривая изотермы сорбционного состояния с точки зрения нелинейной сорбционной динамической системы, далекой от состояния равновесия, вполне логичным является рассматривать их как некоторые поверхности сечения в координатах  $u = f(t)$  и  $u = f(c_p)$ . Данный подход развит Пуанкаре и Биркгофом [2]. Изотермические состояния вида  $u = f(c_p)$  записываются:

$$u = u_0 + \sum_{i=1}^n A_i \arcsin(\sin(\omega_i c_p + \varphi_i)).$$

Характер экспериментальных и расчетных изотерм для сравнения представлен на рис. 4 и 5. Мы видим удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных изотерм сорбции.

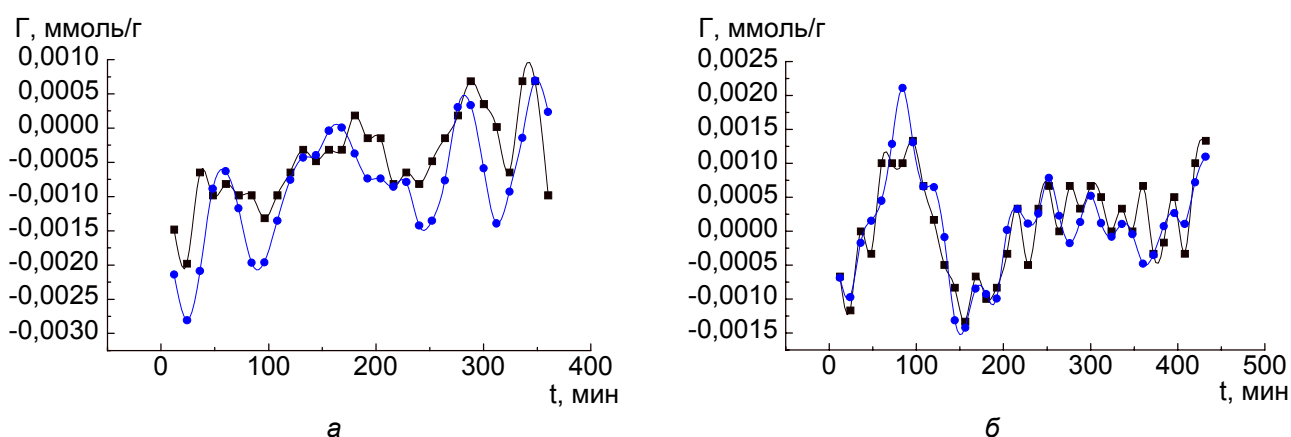


Рис. 4. Расчетная изотерма сорбции ионов иттрия:

■ — экспериментальные; ● — рассчитанные точки. Сечения для значений  $C_p$  0,07 (а) и 0,09 (б) моль/л,  
 а —  $\Gamma = u = 0 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(13,4t - 1,80)) + 3 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(3,80t - 3,30)) - 3 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(6,50t - 4,10)) +$   
 $+ 5 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(5 \cdot 10^{-5}t - 1,90)) - 3 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(11,1t - 1,00))$ ;  
 б —  $\Gamma = u = 5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(4,10 \cdot t - 3,80)) + 3 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(5,50t - 3,90)) - 4 \cdot 10^{-5} \times$   
 $\times \arcsin(\sin(6,30t - 6,00)) + 2 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(17,5t + 1,90)) - 3 \cdot 10^{-5} \cdot \arcsin(\sin(3,00t + 2,60))$ .

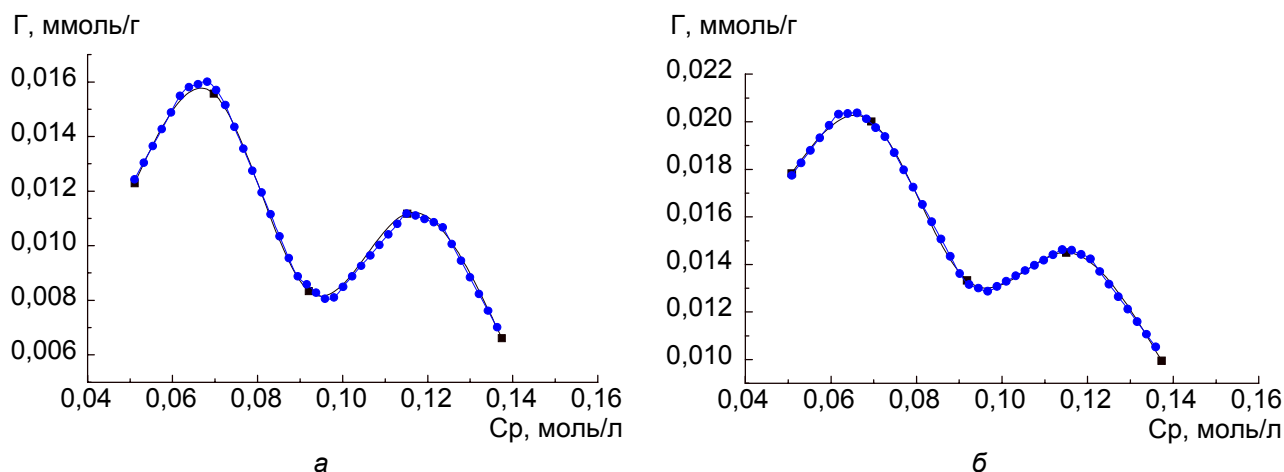


Рис. 5. Расчетная изотерма сорбции ионов иттрия:

● — экспериментальные; ■ — рассчитанные точки. Сечения для значений  $t$  36 (а) и 60 (б) минут.  
 а —  $\Gamma = 1,34 \cdot 10^{-2} - 6,1 \cdot 10^{-4} \cdot \arcsin(\sin(2,88C_p + 1,50)) + 7 \cdot 10^{-4} \cdot \arcsin(\sin(2,85C_p - 0,80)) + 4 \cdot 10^{-3} \times$   
 $\times \arcsin(\sin(0,63C_p + 1,20)) + 9 \cdot 10^{-4} \cdot \arcsin(\sin(1,10 \cdot C_p + 2,50))$ ;  
 б —  $\Gamma = 9,7 \cdot 10^{-3} - 9,5 \cdot 10^{-4} \cdot \arcsin(\sin(2,58C_p + 2,00)) + 9,9 \cdot 10^{-4} \cdot \arcsin(\sin(2,55C_p - 0,07)) + 2,7 \cdot 10^{-3} \times$   
 $\times \arcsin(\sin(0,77C_p + 0,88)) + 7,3 \cdot 10^{-4} \cdot \arcsin(\sin(1,30C_p + 1,90))$

## Заключение

Показана генетическая связь эмпирически введенного оператора Лизеганга неравновесного оксигидратного геля и энергетического гамильтониана осциллирующей сорбционной системы. Применяв принцип сепарабельности удалось аналитически описать сорбционные состояния гелевых систем методом поверхности сечения Пуанкаре — Биркгофа в координатах «сорбция — время» и «сорбция — равновесная концентрация».

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области (грант р2001урчел–01–26).

## Список литературы

1. Markov B.A., Yu.I. Sukharev. Liesegang operator. Liesegang Rings as the Common Gross-Property of Oxyhydrate Gel Polymer Systems // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 2002. № 2. С. 54—67.
2. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 320 с.
3. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. 415 с.
4. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982. 386 с. Пер. с англ.
5. Sukharev Yu.I., Markov B.A. Physical-Chemical Polarization Nature of Living Gels of Heavy Metals Oxyhydrates // Изв. Челяб. научн. центра УрО РАН, 2002. № 3. С. 79—93.
6. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Antonenko I.V. Circular Autowave Pacemakers in Thin-Layered Zirconium Oxyhydrate // Chemical Physics Letters, 2002. V. 356. P. 55—62.