

УДК 546.654–3:541.18

БИФУРКАЦИЯ УДВОЕНИЯ ПЕРИОДА ПЕЙСМЕКЕРОВ В ГЕЛЕВЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ

Ю.И. Сухарев, Е.П. Юдина, О.Б. Лукьянчикова
e-mail: sucharev@water.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия.

Статья поступила 25 марта 2004 г.

Введение

Гели оксигидрата иттрия (ОГИ) являются живущими системами, периодически развивающимися во времени, что проявляется в изменении их сорбционных, реологических и оптических свойств [1–3]. Известно, что влияние электрического и магнитного полей на структурно–морфологические характеристики гелей оксигидрата иттрия весьма значительно [4, 5].

Исследование микроструктуры геля и влияния на нее магнитного поля, необходимо для понимания механизмов структурообразования оксигидратных гелей и процессов формирования твердой фазы гидроксидов и оксидов металлов под воздействием внешних полей.

1. Экспериментальная часть

Гели оксигидрата иттрия получали осаждением раствором щелочи NaOH (1М) из раствора нитрата иттрия в реакторе объемом 50 мл при постоянном перемешивании. Время синтеза 10 мин, рН синтеза 9,7. Гель отстаивали в течение 60 минут, затем маточный раствор декантировали.

Для изучения микроструктуры геля под действием магнитного поля сравнивали облученные и необлученные гели. Свежеполученный образец помещали в ячейку толщиной 1 мм или между двумя плотно сжатыми покровными стеклами. Облучение проводили в постоянном магнитном поле с напряженностью 980 эрстед. Слой толщиной 1 мм облучали 40 мин., тонкий слой — 10 мин. Более длительное облучение тонкого слоя осуществить не удалось из–за быстрого высыхания геля. Линии магнитной индукции располагались по нормали к слою образца. Необлученные оксигидраты выдерживали столько же времени в темноте.

Пипеткой отбирали пробу и помещали на предметное стекло в виде капли. Чтобы исключить возможное изменение структуры и преждевременное высыхание, каплю осторожно, во избежание сдвига, накрывали покровным стеклом и изучали в проходящем свете. Наиболее характерные участки образца фиксировались на фотопленку.

Микроскопические исследования проводились непосредственно после окончания облучения на поляризационном микроскопе МП–6 при увеличении $\times 150$.

2. Результаты и их обсуждение

В работе исследовали структуру свежеприготовленных гелей оксигидрата иттрия под микроскопом.

На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры геля оксигидрата иттрия до и после облучения в магнитном поле.

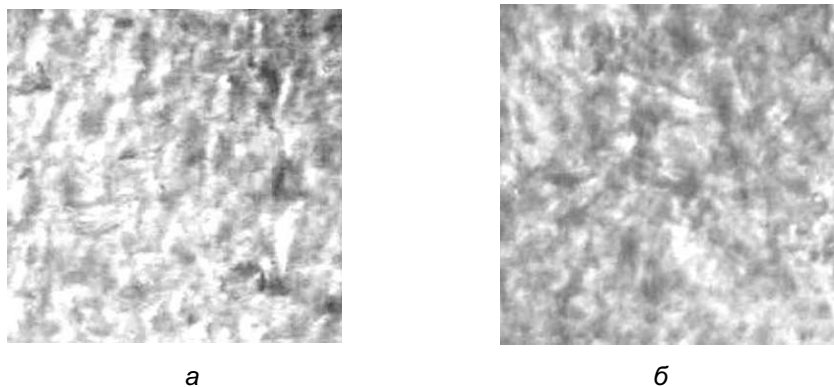


Рис. 1. Микрофотографии структуры геля ОГИ:

а — до облучения в магнитном поле; б — после облучения в магнитном поле в течение 40 мин

При анализе микрофотографий были обнаружены круговые концентрические образования, подобные пейсмейкерам в автоволновых процессах [6]. Появление подобных образований, очевидно, обусловлено неоднородностью активной возбудимой гелевой среды, а именно присутствием внутри нее группы автоколебательных элементов. В местах соприкосновения пейсмейкеров происходит образование непрозрачных кристаллитных зародышей своеобразной повторяющейся формы.

При изучении микроструктуры образцов наблюдалось появление трех-, четырех-, пяти- и шестигранных зародышей с вогнутыми гранями. Подобная форма является следствием взаимодействия круговых концентрационных пейсмейкеров, развивающихся по автоволновому механизму полимеризации. А поскольку основную роль в распространении волны возбуждения играют подвижные гелевые фрагменты, то в местах контакта пейсмейкеров возникает значительный градиент концентрации, приводящий к формированию обнаруженных кристаллитов. Таким образом, представляется возможным экспериментально оценить диаметр полимеризационных круговых пейсмейкеров в геле. Ошибка измерений составляет $\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$ м.

Рисунок 2,а показывает, что существует два ряда возможных диаметров, один из которых обладает меньшей вероятностью образования. Как видно из рис. 2,б, магнитное поле способствует проявлению третьего ряда пейсмейкеров, характеризующегося довольно большими размерами. Точные значения диаметров приведены в табл.

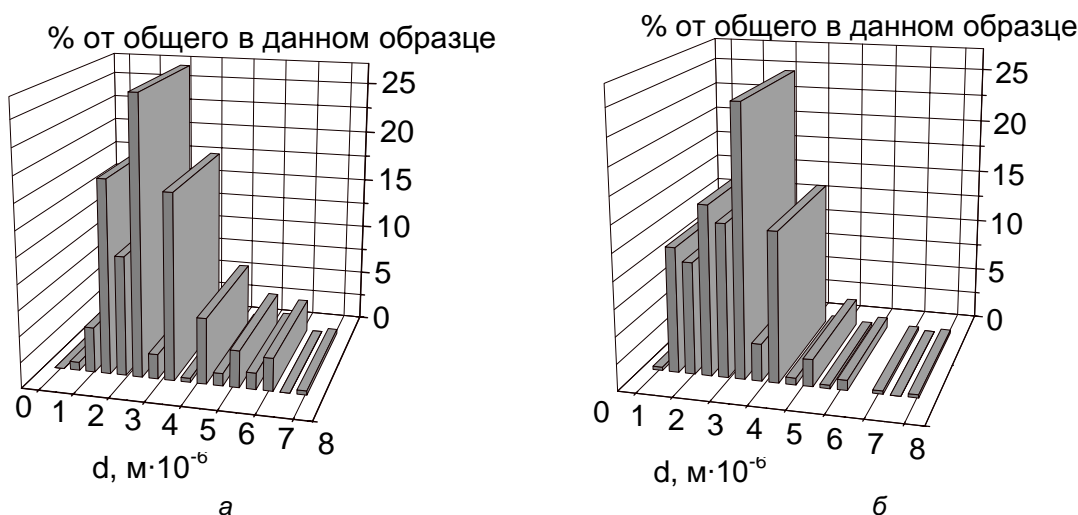


Рис. 2. Процентное распределение диаметров пейсмейкеров в образце ОГИ.

а — до облучения в магнитном поле;
б — после облучения в магнитном поле с линиями индукции нормально слою образца ($t_{\text{обл}} = 40$ мин)

Типоразмерные ряды диаметров пейсмейкеров гелей ОГИ

Выделенные ряды	Исследованные гели			
	Необлученные, толщиной 1 мм	Облученные в течение 40 мин., толщиной 1 мм	Необлученные, тонкий слой (под покровным стеклом)	Облученные в течение 10 мин., тонкий слой (под покровным стеклом)
	Размеры пейсмейкеров, $\times 10^{-6}$, м			
1	0,46 \rightarrow 0,93 \rightarrow 1,9 \rightarrow 3,7	0,46 \rightarrow 0,93 \rightarrow 1,85 \rightarrow 3,7	0,46 \rightarrow 0,93 \rightarrow 1,85 \rightarrow 3,70	0,46 \rightarrow 0,93 \rightarrow 1,85 \rightarrow 3,70
2	1,39 \rightarrow 2,78	1,39 \rightarrow 2,78	1,39 \rightarrow 2,78	1,39 \rightarrow 2,78
3	—	2,32 \rightarrow 4,69	2,31 \rightarrow 4,63	2,31 \rightarrow 4,6

После воздействия полем на образец зафиксировано появление пейсмейкеров больших диаметров ($4,69 \times 10^{-6}$ м). При облучении образца в тонком слое размеры пейсмейкеров не изменяются, вне зависимости от того, выдерживали его в магнитном поле, или нет (табл.). Это может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, силы адгезии частиц геля со стенками кюветы слишком сильны, что мешает им перемещаться и образовывать крупные надструктуры. Во-вторых, время воздействия магнитного поля оказалось недостаточным, чтобы произвести в структуре геля заметные изменения.

У образцов, облученных магнитным полем в слое 1 мм, наблюдаются пейсмейкеры, образующие шести- и даже семигранные кристаллиты. Для образцов, не облученных в поле, наиболее характерны пейсмейкеры, образующие трех- или четырехгранные кристаллиты.

Магнитное поле способствует деагрегации (своеобразному разрыхлению) полимерной матрицы геля, его хаотической организации. Оно активизирует высвобождение сорбционных центров, аморфизуя матрицу. Подобным процессом в частности объясняется ранее отмеченное возрастание сорбционной активности воздушно-сухих гелей оксигидрата иттрия после воздействия магнитного поля [5].

Оксигидрат иттрия мы рассматриваем как некую пульсирующую среду, колебательные процессы в которой определяются полимерными самоорганизующимися фрагментами, взаимодействие этих фрагментов описано в [6]. Эта среда практически аналогична колебательной системе оксигидрата циркония.

Диаметры пейсмейкеров оксигидрата циркония [6] не зависят от температуры изучаемой системы (в интервале 10...50 °C), концентрации матрицеобразующего элемента в системе и ее вязкости. Обнаружено четыре типоразмера пейсмейкеров оксигидрата циркония, имеющих, с учетом ошибки измерения, следующие диаметры: $4,0 \cdot 10^{-6}$; $8,0 \cdot 10^{-6}$; $12,0 \cdot 10^{-6}$; $16,0 \cdot 10^{-6}$ м., то есть наблюдается строгая количественная дискретность образования сферических форм пейсмейкеров в оксигидратном геле циркония.

Оксигидрат иттрия обнаруживает группы пейсмейкеров, в которых закономерно изменяются их радиусы (табл.). Абсолютный диаметр обнаруженных пейсмейкеров оксигидрата иттрия меньше, чем у оксигидрата циркония.

Известно, что в одномерном и двумерном случаях автоколебательной среды для рождения пейсмейкера достаточно сколь угодно слабого локального возмущения частоты $\omega(r)$ колебаний гелевой среды. В нашем случае гелевый пейсмейкер имеет волновую природу. Исходя из данных представлений в работе [6] аналитически строго выведено параболическое уравнение типа Шрёдингера, которое справедливо для описания рассматриваемой макромолекулярной пульсирующей коллоидно-химической системы. С этой точки зрения, данные системы можно интерпретировать как динамические. Сравнивая полученные данные по размерам пейсмейкеров оксигидратов иттрия и циркония можно обнаружить, что все они обладают замечательным свойством: во всех приведенных рядах пейсмейкеров последующие значения радиусов удваиваются.

В теории хаоса [7] подобный результат получен Фейгенбаумом [8]. Этот результат интерпретируется как важный механизм возникновения турбулентности (усложнения движения) в теории динамических систем, который формулируется как бифуркация удвоения периода [7].

Фейгенбаум обнаружил геометрическую сходимость последовательности удвоения периода, справедливую и в нашем случае:

$$\lambda_{\infty} - \lambda_n \propto \delta^{-n}.$$

Величина δ_n сходится (при $n \rightarrow \infty$) к значению $\delta = 4,6692016$:

$$\delta_n = \frac{\lambda_{n+1} - \lambda_n}{\lambda_{n+2} - \lambda_{n+1}},$$

если имеет место отображение, по крайней мере, вида $x_{n+1} = f(x_n)$, при требуемых условиях $0 < x < 1$. При этом функция $f(x_n)$ должна удовлетворять определенным условиям, например, вида $x_{n+1} = 4\lambda x_n(1-x_n)$. При некоторых значениях константы λ пейсмекеры проявляют себя как хаотические, что соответствует большим значениям радиусов. При условии $\lambda_n = 0,75$ устойчивый циклический пейсмекер претерпевает бифуркацию и трансформируется (мутирует) в предельный цикл с периодом два, то есть цикл, содержащий два пейсмекера, который в свою очередь, образует предельный цикл с периодом 4 ($\lambda_n = 0,86237$) и т. д. Как следует из таблицы, в нашем случае предельного цикла с периодом 8 и больше не найдено.

В работе [9] были рассмотрены энтальпии реакции присоединения мономера оксигидрата иттрия к полимерному звену (рис. 3).

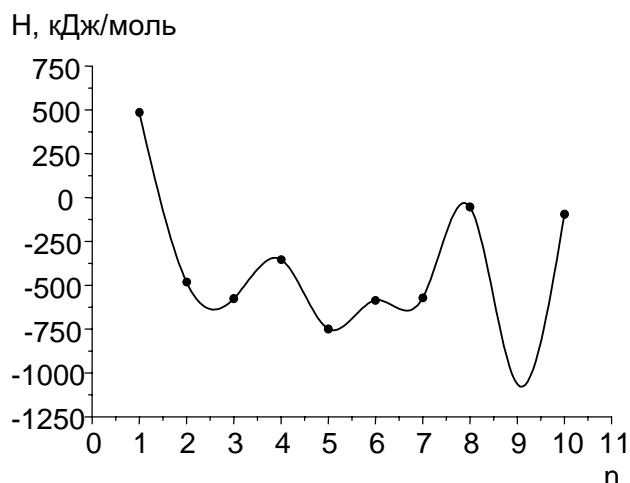


Рис. 3. Зависимость энтальпии (H) реакции присоединения мономера к полимерному звену от степени полимеризации (n) оксигидрата иттрия $[YO(OH)]_n$

Из рис. 3 видно, что существует, по крайней мере, три локальных энергетических минимума, поэтому термодинамически вероятно зарождение в геле трех видов частиц, которые и формируют последующие предельные циклы пейсмекеров. Отсюда можно сделать вывод о том, что именно эти энергетически выгодные частицы участвуют в формировании пейсмекеров каждого ряда.

Рассмотренное нами ранее явление квантования [6] по сути дела представляет лишь физический механизм формирования пейсмекера, являясь отражением более общего принципа бифуркации удвоения периода в коллоидных гелях.

Заключение

В результате микроскопических исследований структуры гелей оксигидрата иттрия обнаружено присутствие непрозрачных кристаллитных зародышей повторяющейся формы, которые являются результатом взаимодействия круговых концентрационных пейсмекеров. Диаметры этих пейсмекеров без облучения образуют два типоразмерных ряда и увеличиваются, удваиваясь. Облучение в магнитном поле способствует появлению третьего ряда диаметров с большими значениями.

Полученный результат интерпретируется с точки зрения теории хаоса как возникновения турбулентности (усложнения движения) который в теории динамических систем формулируется как бифуркация удвоения периода.

Список литературы

1. Сухарев Ю.И., Крупнова Т., Лымарь А.А. Мезофазоподобная природа формирования гелей оксигидратов иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 1. С. 48—57.
2. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В., Крупнова Т.Г. Оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2001. № 3. С. 78—82.
3. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Авдин В.В. Взаимосвязь оптических и структурных характеристик оксигидратов некоторых тяжёлых металлов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2001. № 4. С. 53—57.
4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2002. № 4. С. 109—113.
5. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Крупнова Т.Г., Платонова Т.В. Влияние магнитного и электрического полей на структурирование гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. № 3. С. 76—84.
6. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Антоненко И.В. Образование круговых автоволновых пейсмекеров в тонкослойных оксигидратных системах тяжелых металлов // Химическая физика и мезоскопия, 2000. Т. 2. № 1. С. 52—62.
7. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике, М., 2001., пер. с англ.
8. Feigenbaum M.J. Universal behavior in nonlinear systems // Physica, 1978. V. 7D. № 16. P. 67—78.
9. Сухарев Ю.И., Крупнова Т.Г., Егоров Ю.В. Структурные и реологические особенности гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2001. Вып. 3. С. 60—64.