

УДК 541.128.7

ХИМИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ 1,4-НАФТОДИОЛА В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ.

I. ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ 1,4-НАФТОДИОЛА И ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ

У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева, К.А. Абдулхамидов,
С.Ш. Муцалова

(Дагестанский государственный университет, кафедра общей и неорганической химии;
e-mail: ukhmag@mail.ru)

Приведены результаты по исследованию колебательных химических процессов, реализующихся при окислении 1,4-нафтодиола в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) в гомогенной среде. Установлены пределы концентраций реагента и катализатора, pH и температуры, при которых возникают химические осцилляции. На основе дискретного преобразования Фурье, реконструкции динамики по временной последовательности данных, вычисления характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя определены тип динамики протекающих процессов и ее основные параметры.

Возникновение автоколебаний и динамического хаоса в системах разной природы привлекает внимание исследователей [1, 2]. Особый интерес вызывают нелинейные процессы, обнаруженные при исследовании нового класса колебательных химических реакций, протекающих в системе простейший биосубстрат/оксигенированные комплексы переходных металлов. Они демонстрируют целый ряд примеров динамической самоорганизации [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты по количественной оценке динамических характеристик химических осцилляций, реализующихся при гомогенном окислении 1,4-нафтодиола (R) в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с диметилглиоксимом (DMG) и пиридином (Py).

Результаты эксперимента

Исследования проводили на основе методического подхода, апробированного ранее при изучении колебательных окислительно-восстановительных превращений разных биосубстратов; особенности проведения эксперимента описаны нами в [4].

Характерные кривые временной зависимости изменения потенциала платинового электрода для условий, когда $C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{кат} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 50^\circ\text{C}$ и pH 7,96, представлены на рис. 1. Вид полученных кривых свидетельствует о том, что при окислении 1,4-нафтодиола в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II) с DMG и Py возникают химические осцилляции. Эти результаты позволяют заключить, что обнаружена новая гомогенная система, в

которой возникают концентрационные колебания. Некоторые характеристики осцилляций, обнаруженных для различных условий (концентрации реагента и катализатора, температура и pH) приведены в табл. 1.

Экспериментально установлено, что колебания концентраций в исследуемой системе наблюдаются при

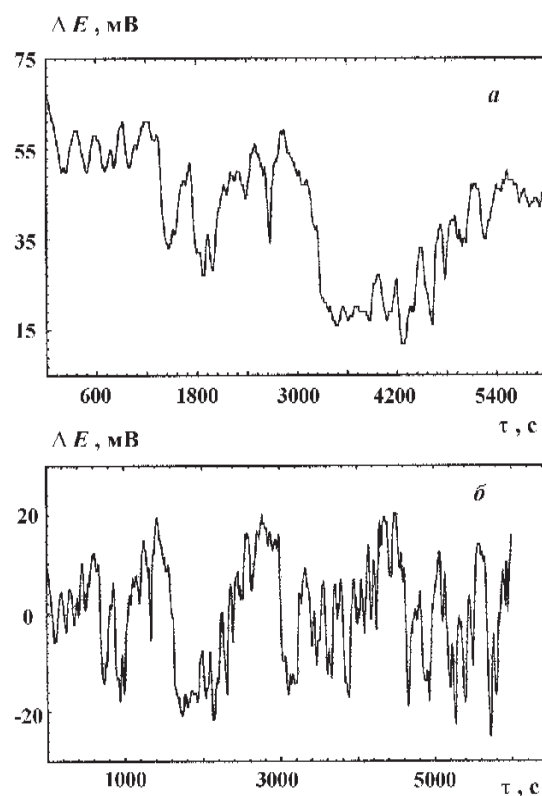


Рис. 1. Зависимость относительного потенциала от времени: а – исходная кривая; б – после снятия тренда

Таблица 1

Характеристики окисления 1,4-нафтодиола в колебательном режиме

$C_{кат} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 50^\circ\text{C}$; pH 7,96					
$C_R \cdot 10^3$, моль/л	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Индукционный период, мин	33	27	21	18	12
Амплитуда, мВ	12±2	21±3	32±3	43±4	10±2
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 50^\circ\text{C}$; pH 7,96					
$C_{кат} \cdot 10^4$ моль/л	0,75	1,00		1,25	
Индукционный период, мин	28	18		45	
Амплитуда, мВ	10±2	43±4		18±2	
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{кат} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 50^\circ\text{C}$					
pH	7,77	7,87	7,96	8,05	8,14
Индукционный период, мин	9	32	18	22	25
Амплитуда, мВ	22±2	30±3	43±4	25±2	20±2
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{кат} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 7,96					
T , °C	45	50		55	
Индукционный период, мин	14	18		50	
Амплитуда, мВ	23±2	43±4		10±2	

следующих значениях параметров: $C_R = (1,5 - 3,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{кат} = (0,75 - 1,25) \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 45 - 60^\circ\text{C}$ и pH 7,7–8,2.

Обсуждение результатов

Анализ временных рядов

В результате экспериментального изучения процессов окисления 1,4-нафтодиола в присутствии окисгенированных комплексов кобальта (II) с DMG и Ру получены временные последовательности данных. Основной задачей при анализе такого типа экспериментальных результатов является определение параметров, которые могут идентифицировать динамику изучаемой системы. С этой целью в работе был применен комплексный подход, включающий: использование дискретного преобразования Фурье (ДПФ), реконструкцию динамики временного ряда с построением фазовых портретов и определением размерностей фазового пространства и аттрактора, а также вычисление показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя.

Анализ Фурье-преобразования временного ряда

Обработку кривых по временным последовательностям проводили на основе численного метода ДПФ с использованием стандартной программы расчета.

Спектр мощности, соответствующий случаю, указанному на рис. 1, приведен на рис. 2.

Полученные в работе результаты по Фурье-анализу всех полученных временных рядов показывают, что при всех условиях эксперимента частоты не удается выделить, и, следовательно, реализуются хаотические колебания. Наряду с этим анализ полученных результатов позволяет сделать предварительное заключение о том, что наблюдаемые химические осцилляции являются следствием протекания окислительно-восстановленных процессов в исследуемой системе, что в свою очередь указывает на детерминированный характер флуктуационных явлений.

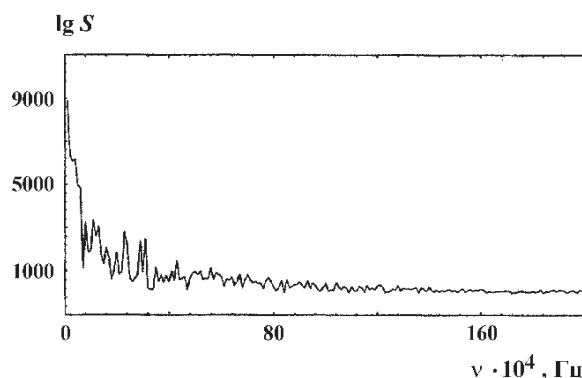


Рис. 2. Фурье-спектр временного ряда

Фурье-преобразование не позволяет произвести различие между динамическим хаосом и случайным сигналом. Это ограничение вынуждает обратиться к другим существующим методам, позволяющим более конкретно охарактеризовать особенности динамики протекающих процессов.

Построение фазовых портретов

При описании динамики процесса, в котором проявляются химические неустойчивости, определенную информацию можно получить на основании вида его фазового пространства [5]. Для построения фазовых портретов использован метод, где в качестве координат используются $\Delta E_{\tau+2\Delta\tau}$, $\Delta E_{\tau+\Delta\tau}$ и ΔE_{τ} (ΔE_{τ} – значение функции в момент времени τ , а $\Delta E_{\tau+\Delta\tau}$ и $\Delta E_{\tau+2\Delta\tau}$ – значения той же функции в момент времени $\tau+\Delta\tau$ и $\tau+2\Delta\tau$ соответственно).

Трехмерные фазовые портреты, полученные на основе экспериментальных временных рядов при $\Delta\tau = 6$ с (см. рис. 1), представлены на рис. 3, где показано, что все семейства фазовых траекторий стягиваются к некоторому определенному подмножеству точек фазового пространства – аттрактору. Данный факт свидетельствует о сложном характере протекающих процессов и подтверждает детерминированность их динамики в исследуемых условиях.

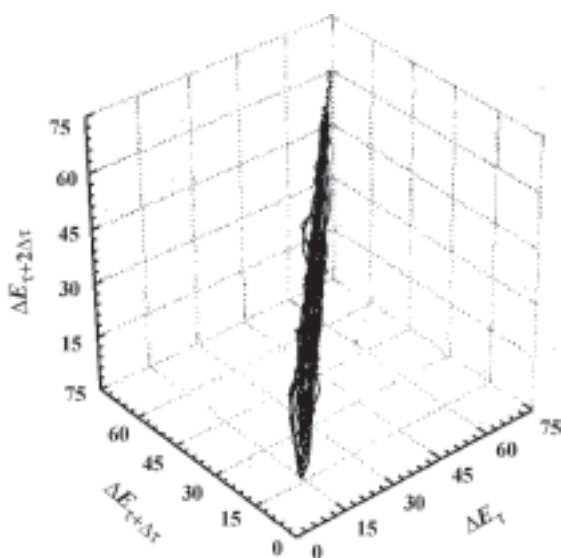


Рис. 3. Фазовый портрет в координатах $\Delta E(t) - \Delta E(t + \Delta t) - \Delta E(t + 2\Delta t)$

Определение размерностей фазового пространства и аттрактора

Оценку размерности аттрактора проводили на основе корреляционного интеграла, представляемого в виде [6]:

$$C(r) = \lim_N \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \theta(r - |x_i - x_j|),$$

где θ – функция Хевисайда ($\theta(x) = 0$ при $x < 0$ и $\theta(x) = 1$ при $x > 0$), N – число точек исходной реализации (для этого проводится дискретизация временного ряда), r – размер ячейки разбиения фазового пространства.

Размерность аттрактора d определяют в виде наклона зависимости $\ln C(r)$ от $\ln r$ в линейной ее части в определенном диапазоне r . При конечной размерности аттрактора значение $C(r)$ испытывает насыщение.

Зависимости в координатах $\ln C(r) - \ln r$ для последовательно возрастающих значений размерности фазового пространства ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$) представлены на рис. 4, а зависимость d от n – на рис. 5. Показано, что при всех условиях d достигает насыщения, и это позволяет сделать заключение о существовании детерминированного механизма, управляющего процессом окисления 1,4-нафтодиола в присутствии окиснированных комплексов кобальта (II) с DMG и Ру в колебательном режиме. Значение размерности фазового

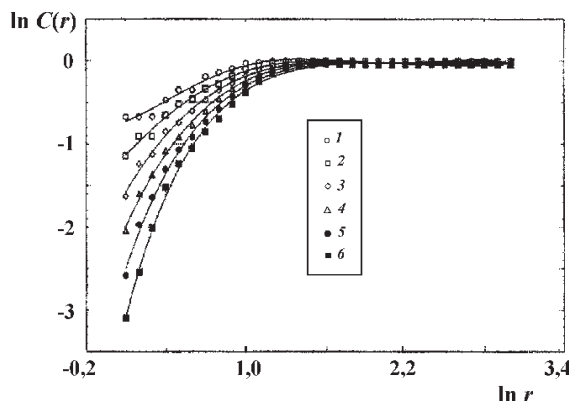


Рис. 4. Зависимость $\ln C(r)$ от $\ln r$ при n : 1 – 1, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 5, 5 – 6, 6 – 7

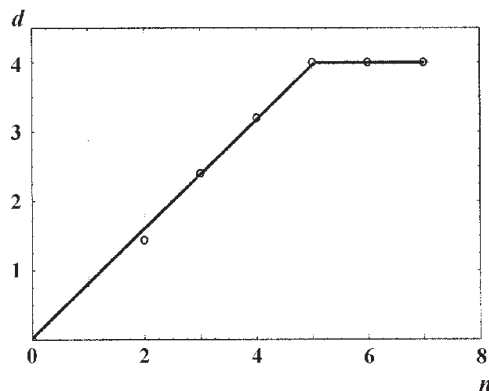


Рис. 5. Зависимость d от n

пространства, при котором d достигает насыщения, соответствует 5, т.е. для описания закономерностей протекания исследуемых процессов необходима система из пяти обыкновенных дифференциальных уравнений. Размерность аттрактора принимает дробные значения. Эти данные говорят о том, что в исследуемых системах для всех изученных случаев реализуется динамический хаос (см. табл. 2).

Вычисление характеристических показателей Ляпунова и энтропии Колмогорова–Синяя

В поведении систем с регулярным движением и хаотической динамикой существует принципиальная разница – типы аттракторов отличаются (простые аттракторы соответствуют реализации регулярного движения, а странные – детерминированному хаосу) [1, 7]. Проявление динамического хаоса является следствием неустойчивости фазовых траекторий, расхождения в течение времени в фазовом пространстве близких интегральных кривых. Поэтому в качестве критерия хаотичности выбирается мера разбегания фазовых траекторий динамической системы, т.е. рассматривается фазовая траектория $x(t)$, выходящая из точки $x(0)$, а также траектория, близкая к ней

$$x_1(t) = x(t) + \overset{\rightarrow}{\varepsilon}(t).$$

При рассмотрении функции

$$\lambda[\overset{\rightarrow}{\varepsilon}, 0] = \lim_{t \rightarrow \infty} \ln[|\overset{\rightarrow}{\varepsilon}(t)| / |\overset{\rightarrow}{\varepsilon}(0)|],$$

которая определена на векторах начального смещения таким образом, что $|\overset{\rightarrow}{\varepsilon}(0)| = \varepsilon$ для $\varepsilon \rightarrow 0$, выясняется, что при всевозможных поворотах вектора $\overset{\rightarrow}{\varepsilon}(0)$ по n -направлениям в N -мерном пространстве функция λ будет меняться скачкообразно и принимать конечный ряд значений $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$. Эти величины называются показателями Ляпунова и являются усредненными характеристиками аттрактора, описывающими его свойства независимо от начальных условий. По их значениям можно судить о скорости потери информации о начальном состоянии. Динамический хаос реализуется только в диссипативных системах и характеризуется наличием в спектре положительных показателей Ляпунова.

Другой характеристикой динамики протекающих процессов является энтропия Колмогорова–Синяя (КС-энтропия, h), при помощи которой можно определить характер исследуемого режима поведения системы. Точное значение этой величины определяется по формуле:

$$h = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{1}{l} \ln[d(l)/d(0)].$$

Если динамика является периодической или квазипериодической, то $h = 0$, а если движению отвечает устойчивая стационарная точка, то $h < 0$. Однако в случае реализации детерминированного хаоса ($h > 0$) КС-энтропия принимает конечное положительное значение. Характерное время, на которое может быть предсказано поведение системы, обратно пропорционально КС-энтропии, и по ее значению можно оценить не только качественно, но и количественно характер режима колебаний: величина обратная энтропии $t = h^{-1}$ определяет характерное время, на которое может быть предсказано поведение системы. Установлена количественная взаимосвязь показателей Ляпунова с КС-энтропией. Выражение, связывающее КС-энтропию с положительными показателями Ляпунова, имеет вид:

$$h = \sum_{\lambda_i > 0} \lambda_i.$$

При выполнении работы с использованием некоммерческой программы TISEAN 2.1 [8] были вычислены показатели Ляпунова и КС-энтропии для всех полученных экспериментальных рядов. Результаты расчетов в виде зависимости показателей Ляпунова от длины временного ряда представлены на рис. 6, а величины $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, h$, а также время, на которое можно предсказать поведение системы, – в табл. 2, где показано, что при всех условиях эксперимента реализуется детерминированный хаос ($\lambda_1 > 0, \lambda_2 = 0, \lambda_3 < 0, h > 0$, размерность аттрактора принимает дробные значения). Из табл. 2 также следует, что описание динамики протекающих процессов на основе обработки временных рядов указанными метода-

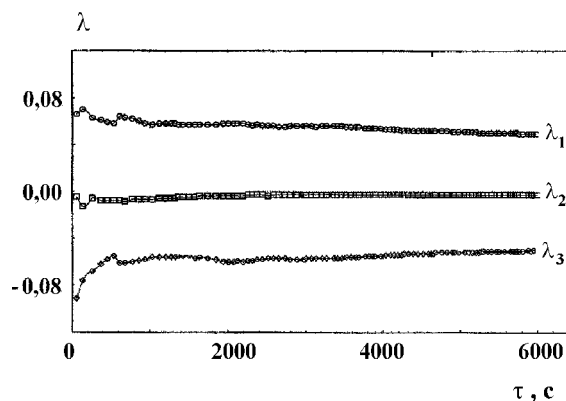


Рис. 6. Зависимость показателей Ляпунова от длины временного ряда

Т а б л и ц а 2

Количественные характеристики динамики протекающих процессов

УСЛОВИЯ	d	λ_1	λ_2	λ_3	h, c^{-1}	t, c
$C_R = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	1,90	0,060	0	-0,062	0,060	16,7
$C_R = 2,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	1,95	0,048	0	-0,052	0,048	20,8
$C_R = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	2,95	0,044	0	-0,045	0,044	22,7
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	3,90	0,049	0	-0,050	0,049	20,4
$C_R = 3,5 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	3,90	0,071	0	-0,075	0,071	14,8
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 0,75 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	2,20	0,089	0	-0,152	0,089	6,6
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,96	1,95	0,062	0	-0,069	0,062	16,1
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,77	3,80	0,069	0	-0,079	0,069	14,5
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 7,87	3,70	0,081	0	-0,086	0,081	12,3
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 8,05	3,65	0,066	0	-0,068	0,066	15,2
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 50^\circ C$; pH 8,14	3,85	0,059	0	-0,064	0,059	16,9
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 45^\circ C$; pH 7,96	2,80	0,037	0	-0,039	0,037	27,0
$C_R = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $C_{кат} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ (МОЛЬ/Л); $T = 55^\circ C$; pH 7,96	2,30	0,053	0	-0,062	0,053	18,9

ми приводит к одинаковым результатам, что в свою очередь подтверждает правомочность подходов для анализа временных рядов, используемых при выполнении настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-96621).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. М., 2000.
2. Чернавский Д.С. Синергетика и информация (динамическая теория информации). М., 2004.
3. Магомедбеков У.Г. // ЖФХ. 2002. 76. № 4. С. 676.
4. Магомедбеков У.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2001. 42. С. 75.
5. Яцимирский К.Б. // Теор. exper. химия. 1988. 24. № 4. С. 488.
6. Grasberger P. Procaccia I. // Physica D. 1983. 9. N 1. P. 189.
7. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. Черновцы, 2000.
8. Программы для обработки временных рядов TISEAN 2.1. <http://www.mpi-pks-dresden.mpg.de/~tisean>

Поступила в редакцию 26.10.06

CHEMICAL INSTABILITIES ON THE 1,4-NAPHTHODIOL OXIDATION IN HOMOGENEOUS MEDIUM. I. DETERMINATE CHARACTER OF OXIDATION PROCESSES AND ITS QUANTITATIVE PARAMETERS

U.G. Magomedbekov, Kh.M. Gasanova, U.G. Gasangadzhieva, K.A. Abdulkhamidov, S.Sh. Mutsalova

(Daghestan State University, Department of general and inorganic chemistry)

Results on research of the chemical oscillatory processes realized at oxidation 1,4-naphthodiol in the presence of oxygenated complexes of cobalt (II) in the homogeneous environment are reported. The limits of a reagent and the catalyst concentration, pH and temperatures in which chemical oscillations take have been estimated. The nature of proceeding processes dynamics and its parameters have been determined on the basis of Fourier discrete transformation, the reconstruction of dynamics following the time succession of data, calculations of Lyapunov's characteristic indexes and Kolmogorov – Sinai's entropy.