

Глава 5

КАУСТИКИ СТОХАСТИЧЕСКИХ ПОТОКОВЫХ КЛАСТЕРОВ И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ САМИХ КЛАСТЕРНЫХ ЧАСТИЦ

В главе 3 показано, что уравнение движения частиц в геле подчиняется волновому уравнению, поэтому можно применять аппарат нахождения эволюента для определения волнового фронта в коллоиде оксигидрата железа.

Большим числом экспериментов [1-4] показано, что между электродами, помещёнными в коллоиды оксигидратов d - и f -элементов и соединённых между собой через измерительный прибор (рис. 5.1), возникает небольшая разность потенциалов (примерно 0.2 Вольта) и небольшой электроток, имеющий периодический характер амплитудой от нескольких наноампер до микроампера (рис. 5.2). Это установлено нами экспериментально (например, [1-4]).

В цепь включён амперметр, в электрохимическую ячейку, покрашенную серым цветом, помещены электроды. Площадь электродов составляет примерно 1 квадратный сантиметр, оба электрода угольные.

На рисунке отчётливо видны сильные всплески тока, не укладываемые в статистику. Можно ли дать объяснение этому току как статистическому явлению, как колебанию плотности свободных зарядов в коллоиде? Вне всякого сомнения, часть этого тока, действительно, является колебанием свободных зарядов. Однако, как нам представляется, все намного сложнее [1, 2]. На рис. 5.2; 5.3 присутствует некая компонента кластерного потока, которая не может быть объяснена только статистически. Дело в том, что статистические флуктуации подчиняются нормальному распределению, которые имеют некоторое среднее. Если же возникают флуктуации ионных потоков (зарядов), располагающихся далеко от среднего, то такие флуктуации должны быть маловероятными.

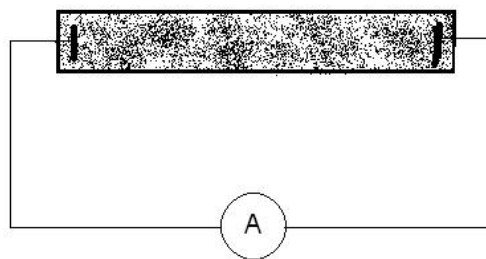


Рис. 5.1. Принципиальная схема электрической цепи для регистрации токовых всплесков

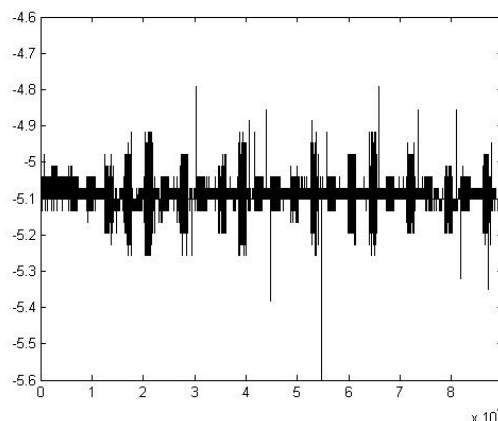


Рис. 5.2. Токовые колебания во времени. Эксперимент выполнен на геле оксигидрата железа(III).

Тем не менее, экспериментально видно, что достаточно часто наблюдаются всплески тока, которые отстоят от среднего дальше, чем на 9 и больше средних квадратических отклонений. Вероятность такого отклонения должна составлять 10^{-21} , и такой результат, конечно, хотя и может наблюдаться в 100000 измерений, но крайне маловероятен, чтобы повториться. Экспериментально такие скачки все-таки наблюдаются, примерно один на 15000 измерений, то есть в одной серии из 100000 измерений повторяются 6 и более раз. А это означает, что такое событие объяснить только статистически практически невозможно. Следовательно, по крайней мере, часть колебаний нельзя рассматривать как случайную величину.

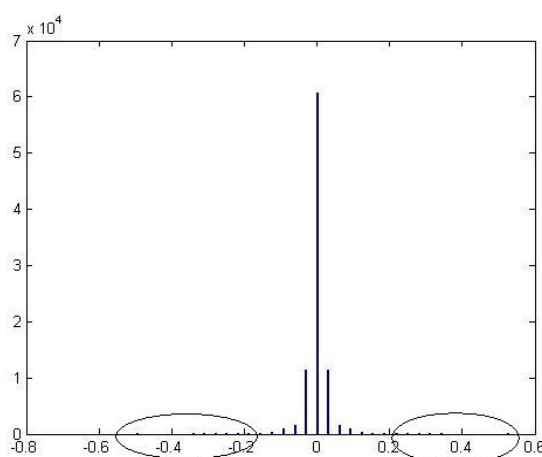


Рис. 5.3. Колебания тока $\Delta j = j(n+1) - j(n)$ для опыта, соответствующие рис. 3.2. Кругжками обведены величины, которые нельзя рассматривать как случайные.

Попробуем дать иную интерпретацию возникновения ионных потоков, нежели только как статистическую (или случайную).

Химические реакции и их уравнения. Коллоидные фрагменты являются нестабильными и постоянно трансформируются как физически, так и химически. Можно сказать, что между различными вещественными элементами, составляющими коллоид, наблюдаются химические реакции.

В наших работах ранее показано [5], что для коллоидных кластерных систем бичастичные взаимодействия не характерны, запрещены [6]. При этом обязательно должна появиться (образоваться) третья частица (как правило, легкоподвижная), которая диссипирует (размазывает) энергию по объему системы структурно определенным образом, тем самым делая эту структурную организацию энергетически выгодной.

Эти частицы формируются и в процессе деструкции бидендатно взаимодействующих макромолекул оксигидратной матрицы. Макромолекулы при этом могут практически даже соприкоснуться. Механизм формирования третьих кластеров заключается в диссоциативно-диспропорциональном разрушении макромолекул оксигидратного геля, а также их двойных элек-

трических слоев (ДЭС). Так как при этом образуются относительно небольшие заряженные “осколочные” кластеры, то они способны перемещаться в пространстве дисперсионной среды по определенным линиям тока скачкообразно в узкой пристеночной к электроду области, определяемой длиной диффузионного перескока или области “взаимодействия” [1, 2], которые задаются в системе некими стохастическими потенциалами, например, ретчет-потенциалами. Скорости диссоциативно-диспропорционального состояния определяются соответствующими константами реакции Аррениуса.

Например, пусть идёт превращение вещества A в вещество B , которое тут же распадается с формированием вещества C . Тогда характеристикой вещества A в данной точке пространства будет его концентрация $n_A(t, \vec{x})$ в данной точке \vec{x} (мы будем считать сумму веществ $A+B+C$ как непрерывную среду, пренебрегая размерными масштабами компонентов, например, молекулярно нанокластерными). Соответственно, характеристикой вещества B будет его концентрация $n_B(t, \vec{x})$.

Химическую реакцию можно изобразить с помощью фазового портрета на плоскости концентраций (то есть на такой плоскости, где по осям отложены концентрации реагирующих веществ). Например, если реакция между веществами A и B диссоциативно обратима, то фазовая траектория превращений может быть окружностью (см. рис. 5.4), при этом надо иметь в виду, что нанокластер C нормально разряжается на графитовой поверхности. Все это, естественно, происходит в условиях далеких от равновесных.

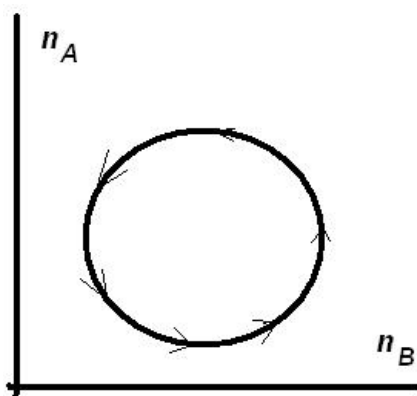


Рис. 5.4. Фазовая диаграмма простой обратимой реакции.

По осям координат отмечены концентрации веществ.

Таким образом, для данной пространственной точки можно записать уравнение для концентраций: $n_A^2 + n_B^2 \neq const$, и это уравнение будет связывать концентрации двух этих веществ в любой момент времени в данной точке, естественно в условиях далеких от равновесия.

Электрические токи и химические реакции. Теперь отметим, что концентрации и токи связаны соотношением $j = \alpha \frac{dn}{dt}$, где α – коэффициент, определяемый веществом. Следовательно, ионный поток, который может возникнуть при кластерном перемещении зарядов, определяется формулой

$$j_A + j_B + j_c = \alpha_A \frac{dn_A}{dt} + \alpha_B \frac{dn_B}{dt} + \alpha_c \frac{dn_c}{dt}.$$

Вид кривой электрического тока, определяемый химической реакцией, можно определить по-разному, в зависимости от коэффициентов скорости (или констант скорости), соответствующих данным кластерам. В случае нашего примера, когда $n_A^2 + n_B^2 \neq const$, можно ввести фазу Φ , которая будет связана с n_A и n_B соотношением $n_A = n_{0A} + C \cdot \cos \Phi$, $n_B = n_{0B} + C \cdot \sin \Phi$.

Отсюда следует выражение для тока: $j = (\alpha_B \cos \Phi - \alpha_A \sin \Phi) \frac{d\Phi}{dt}$.

В общем случае можно описать уравнение следующим образом: пусть Φ – некая координата вдоль линии на фазовой плоскости, которая является координатой вдоль фазовой кривой реакции, своего рода – фаза реакции. Тогда концентрации n реагирующих веществ связаны с фазой соотношениями $n_i = f_i(\Phi)$, а ток, создаваемый перемещающимся кластером, записывается как $j_i = \alpha_i f_i'(\Phi) \cdot \frac{d\Phi}{dt}$. При этом общий ток может быть определён формулой $j = \frac{d\Phi}{dt} \cdot \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{df_i(\Phi)}{d\Phi}$. Здесь неявно учтен третий компонент C .

Следовательно, проинтегрировав уравнение по току, получим линейное соотношение для некоторой суммы фаз кластеров:

$$q(t) = \sum_{i=1}^N \alpha_i f_i(\Phi).$$

Таким образом, появляется средство, которое позволяет делать определённые выводы о химических процессах – при условии, что мы знаем, что связывает концентрацию кластеров с их собственным ионным потоком в условиях неравновесия (то есть электрическим нанотоком, создаваемым в коллоидном геле оксигидрата в ячейке, рис. 5.1).

Каустики. Для формирования топологической геометрии каустики этот третий компонент C является определяющим. В действительности на практике отмечаются скачки токов. Если мы предполагаем, что ток обусловлен постоянным изменением концентрации, то кривая будет плавной только в том случае, если фазы везде одинаковы или одинаково меняются. Если же в разных точках пространства химические реакции идут различно и/или находятся в разных фазах, то масса вещества (кластеров) будет пред-

ставлять собой источник волновых потоков (гелевых волн) [7]. Поток заряженных кластеров в этом случае можно сопоставить с лучом, который огибает некоторую фазовую поверхность. Заметим, что эта линия (линии) является геометрической, пространственной, и её уместно назвать «эквивфазовой поверхностью».

Это сопоставление уместно при условии, если отсутствует плавный переход между фазами. Тогда поток частиц, если между фазами существует разность потенциалов, будет перпендикулярен эквивфазовой поверхности, а точки, где эти лучи, образующие гелевую волну, будут интерферировать. При этом будут складываться каустики, огибающие потоки заряженных частиц.

Мы считаем, что наиболее сильные всплески тока соответствуют интерференции (или простому сложению) потоков заряженных частиц, идущих от разных эквивфазовых поверхностей. Простейшая практическая польза, которую можно извлечь из этого наблюдения – период химической реакции. Его можно измерить как промежуток времени между наиболее крупными всплесками. Скажем, на рис. 5.2 можно отметить 7 или 8 крупных всплесков. Так как общее время замеров составляет 6 часов, то период химической реакции составляет примерно 40-45 минут.

Отметим, что волновые гелевые каустики в принципе открывают чрезвычайно большие возможности для исследований геометрических форм поверхностей раздела фаз.

Однако необходимо знать, как именно ведут себя потоки частиц на поверхности раздела: просто ли они отражаются, подобно лучам света на зеркальной поверхности или же, наоборот, просто проходят внутрь, слегка преломляясь. Кроме этого, поверхность электрода позволяет регистрировать потоки, которые на неё попали, играя роль плоскости сечения Пуанкаре в пространстве, но при этом она не показывает, где именно, в какой пространственной точке располагается каустика, она показывает только момент обнаружения каустики.

Исходя из химических реакций, происходящих в коллоиде, мы можем полагать, что потоки порождаются малыми частицами (кластерами), отщепляющимися или вновь присоединяющимися к гелевым фрагментам.

Построим априори модель движения этих частиц. Частицы движутся в поле стохастического ретчет-потенциала [8, 7, 10], создаваемого средой, то есть крупными малоподвижными молекулами и самыми малыми частицами (нанокластерами) [1, 2]. Движению (возможно, даже просто смещению) частиц можно сопоставить волновые фронты, так как вне взаимодействия движение частиц прямолинейно.

При наложении волновых фронтов будет увеличиваться количество частиц в узкой области приэлектродного пространства (то есть в условиях далеких от равновесия). Такому явлению представляется уместным поставить в соответствие своеобразную гелевую каустику – область, где наблю-

дается, в силу пересечения потоков движения частиц (или их интерференции), их скопление. Аналог оптической интерференции, на наш взгляд, здесь не уместен, так как потоки кластеров могут быть и не когерентными – например, может быть достаточно большая разность хода волновых фронтов. В данном случае следует говорить о гелевой или коллоидной дифракция (интерференции) в условиях, далеких от равновесия [8, 9].

При данном неупругом взаимодействии частиц-кластеров образуются своеобразные ударные волны, подчиняющиеся нелинейному уравнению Бюргерса. Считая ударные волны волнами бегущими, можно использовать аппарат, развитый для волновых уравнений, в частности, формулы, позволяющие работать с каустиками [11, 12].

Эвольвенты кластерных потоков. Экспериментально обнаружены движения коллоидных кластеров как колебания нанопотоков, рис. 5.3, 5.5 [3]. Их двумерные фазовые диаграммы (каустики), построенные на небольших задержках, имеют довольно своеобразные формы, для которых есть соблазн объявить их аналогами оптических каустик, широко известными и широко используемыми для разных целей.

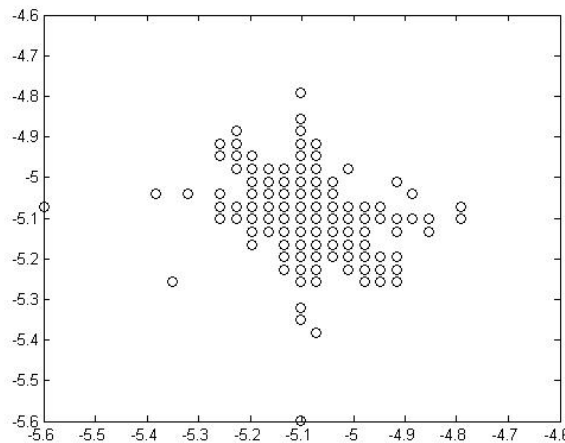


Рис. 5.5. Фазовая диаграмма тока. По осям отложены значения тока: по оси абсцисс j_n (ток в момент времени n), по оси ординат ток j_{n+1} (ток в момент времени $n + 1$).

Отметим, что наша задача состоит в том, чтобы, зная двумерную фазовую каустику, восстановить форму «зеркала», то есть границы раздела фаз, или форму изначальных кластерных частиц.

Так как мы используем аппарат рассмотрения экспериментальных данных (рис. 5.3) в форме волнового уравнения, то волновой фронт (а, следовательно, и сама граница раздела фаз) располагается на одной из возможных эвольвент двумерной каустики [11, 12]. Следовательно, наша задача состоит в нахождении эвольвенты кривой, где эволюта – известная граница гелевой каустики.

Отметим, что само уравнение границы двумерной каустики неизвестно и его необходимо находить.