

На правах рукописи



ИСМАИЛОВА ФАРИЗА ОСМАНОВНА

**АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ
ЛЕЙКОМЕТИЛЕНОВЫЙ СИНИЙ – МЕТИЛЕНОВЫЙ
СИНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)**

специальность 02. 00. 04 – физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Махачкала 2003

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Дагестанского государственного университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич;

кандидат химических наук
Гасангаджиева Умукусум Гусейновна

Официальные оппоненты: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор,
Коган Виктор Александрович (РГУ);

кандидат физико-математических наук
Алиев Камиль Минкайлович (ДНЦ РАН)

Ведущая организация: Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова

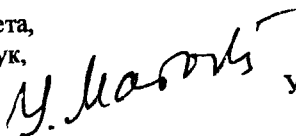
Защита диссертации состоится “30” января 2004 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета К 212.053.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Дагестанском государственном университете по адресу: 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а, химический факультет, аудитория 28.

Факс (8722) 68-23-26, E. mail: ukhgmag@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Дагестанского государственного университета.

Автореферат разослан “29” декабря 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор



У.Г. Магомедбеков

ВВЕДЕНИЕ**Актуальность темы**

Известно, что во многих химических системах возможно возникновение самоподдерживающихся упорядоченных состояний, и химические реакции дают много примеров систем, в которых реализуются пространственные, пространственно-временные и временные структуры. Одним из проявлений самоорганизации являются гомогенные химические реакции с временной и пространственной периодичностью, и в настоящее время формируется новое научное направление в химической науке – когерентная химия, которая изучает химические осцилляторы.

Большая часть публикаций, относящихся к исследованию колебательных процессов в гомогенной среде, посвящена описанию реакций Белоусова – Жаботинского, Брея – Либавски, Бриггса – Раушера; в них проведены детальные исследования их свойств, модельные уравнения, отображающие кинетику процессов, освещена эволюция представлений о механизмах, рассмотрены необходимые условия возникновения и существования химических осцилляций. Наряду с этими исследованиями, в последние годы обнаружен новый тип химических осцилляторов, реализующихся при протекании окислительно-восстановительных реакций в системах протейший биосубстрат – оксигенированные комплексы переходных металлов, в жидкофазной среде.

Параллельно с экспериментальным изучением нелинейных явлений в химии развиваются физико-математические основы анализа особенностей регулярных и хаотических колебаний в динамических системах. Использование различных существующих физико-математических подходов привело к пониманию многообразия временных и пространственных явлений в динамических системах вообще, и химических в частности.

Однако, целый ряд вопросов, связанных с исследованием химических колебательных реакций в гомогенной среде, не нашли своего разрешения. Так, например, многие известные сложные реакции могут перейти при определенных концентрационных и температурных условиях в колебательный режим. Выявление колебательных режимов для определенных реакций требует, наряду с детальным изучением их кинетики, применения подходов термодинамики неравновесных процессов и различного математического аппарата для анализа полученных результатов. Поэтому поиск новых колебательных химических процессов, построение математических моделей конкретных химических осцилляторов, экспериментальное и теоретическое исследование систем, связанных с возникновением химических неустойчивостей и формированием структур является одной из актуальных проблем современной физической химии.

Цель и задачи исследования

Целью работы явилось исследование автоколебательных процессов, протекающих в системе лейкометиленовый синий (ЛМС) - метиленовый синий (МС) в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом (DMG) и бензимидазолом (BIA).

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- обнаружение условий проявления колебательного режима в системе ЛМС – МС и определение параметров концентрационных колебаний;
- установление особенностей динамики протекающих процессов на основе анализа временных последовательностей данных с определением размерностей фазового пространства и аттрактора;
- обоснование механизма протекающих реакций и составление математической модели в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений в соответствии с механизмом реакции;
- проведение термодинамического анализа изучаемых процессов с целью выявления причин возникновения диссипативных структур;
- проведение качественного анализа и численного решения системы полученных обыкновенных дифференциальных уравнений с целью определения устойчивости и возможности бифуркаций, а также определения условий, при которых она имеет колебательные решения.

Объектами исследования явились окислительно-восстановительные процессы в системе ЛМС – МС в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с DMG и BIA [Fe(II)-DMG-BIA-O₂], протекающие в колебательном режиме. Выбор данной системы в качестве объекта исследования обусловлен тем, что проявление концентрационных колебаний в присутствии оксигенированных комплексов переходных металлов характерно для систем, в которых в роли восстановителей выступают легко окисляемые реагенты, к каковым относится лейкометиленовый синий.

Методы исследования

Исследования протекающих процессов проводились в виде регистрации потенциала точечного платинового электрода ($S = 1 \text{ мм}^2$) относительно хлорсеребряного, однозначно связанного с концентрацией компонентов в реакционной смеси, от времени в неперемешиваемом реакторе.

С целью выяснения особенностей колебательных процессов и интерпретации результатов эксперимента были использованы: быстрое преобразование Фурье, реконструкция динамики системы по временной последовательности данных, анализ протекающих процессов на основе принципов термодинамики неравновесных процессов, математическое моделирование кинетических закономерностей протекающих процессов.

При помощи Фурье – анализа установлены тип колебаний и их частоты. На основе реконструкции динамики по временным рядам определены

размерности фазового пространства и аттрактора. Качественный анализ системы обыкновенных дифференциальных уравнений позволил установить тип стационарного состояния и бифуркации, а решение ее численными методами – оценить пределы концентраций реагента и катализатора, при которых реализуются концентрационные колебания.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

– исследованы неописанные в литературе окислительно-восстановительные реакции, протекающие в колебательном режиме, и определена область их существования;

– используя корреляционную функцию аттрактора, определены размерности фазового пространства и аттрактора;

– используя значение размерности аттрактора, а также результаты Фурье преобразования временного ряда, установлены реализуемые типы колебаний в рассматриваемой системе и определены основные частоты концентрационных колебаний;

– обоснованы и составлены кинетические схемы исследуемых процессов и их математическая модель в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений нелинейного типа;

– установлены причины потери устойчивости системой на основе подходов неравновесной термодинамики;

– в результате качественного анализа и решения численными методами систем дифференциальных уравнений определены число и устойчивость решений, характер бифуркации, концентрационные пределы реагента и катализатора, при которых реализуются химические осцилляции.

Теоретическая и практическая значимость

Получены экспериментальные результаты по исследованию ранее неизученных автоколебательных химических реакций в системе ЛМС – МС в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с DMG и BIA ($[\text{Fe(II)-DMG-BIA-O}_2]$).

Теоретическая значимость данного исследования определяется использованием комплексного подхода к изучению динамики колебательных процессов, лежащих в основе реакции каталитического окисления легко окисляемых субстратов.

Рассмотренные в работе подходы представляют определенный интерес не только для химиков, но и для представителей других наук, так как системы уравнений типа предложенной могут быть изоморфными дифференциальным уравнениям, описывающим модели генерации биоритмов, нервных импульсов, мышечного сокращения, вопросов экологии, экономики, социологии и т.д.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003); II Международной конференции "Циклы" (г. Ставрополь, 2000), Всероссийской научно-практической конференции "Химия в технологии и медицине" (Махачкала, 2002), II и III Региональных научно-практических конференциях "Компьютерные технологии в науке, экономике и образовании" (Махачкала, 2001, 2003), IV Международной конференции студентов, молодых ученых, преподавателей, аспирантов и докторантов "Актуальные проблемы современной науки" (Самара, 2003), конференциях профессорско-преподавательского состава Дагестанского государственного университета (г. Махачкала, 2000 – 2003).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 3 статьи, 4 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 109 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, выводов и приложений, иллюстрирована 15 рисунками, содержит 7 таблиц и список используемой литературы из 130 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Литературный обзор

В первой части главы проведен анализ литературных данных по окислительно-восстановительным процессам с участием метиленового синего. Показано, что имеются определенные результаты по исследованию механизмов окисления лейкометиленового синего молекулярным кислородом, из которых можно сделать заключение о возможности возникновения химических неустойчивостей в рассматриваемой системе. Вместе с этим в литературе практически отсутствуют данные, посвященные изучению окислительно-восстановительных процессов, лежащих в основе системы лейкометиленовый синий – метиленовый синий и протекающих в колебательном режиме.

Вторая часть обзора посвящена описанию основных моделей колебательных химических реакций типа Белоусова – Жаботинского, Брея – Либавски и Бриггса – Раушера. Эти исследования проводятся в плане уточнения механизмов реакций, разработки математических моделей, проведения эксперимента с различными субстратами и катализаторами в проточных реакторах с перемешиванием. Указано, что, хотя и были предложены различные гипотетические модели, ни один из этих механизмов в полной мере не объясняет экспериментальные результаты, и эта проблема

ждет своего решения. Основной задачей такого типа исследований является получение непротиворечивых моделей, которые смогли бы объяснить свойства рассматриваемых процессов, и дальнейшие исследования видимо будут направлены на уточнение механизмов реакций. На передний план выходят и работы, связанные с влиянием изменения параметров реакций на колебательное поведение системы.

Наряду с этим на кафедре общей и неорганической химии Дагестанского государственного университета ведутся работы по систематическому исследованию колебательных химических реакций в системах биосубстрат (аскорбиновая кислота, гидрохинон, цистеин) – оксигенированные комплексы переходных металлов, на основе чего открыт новый тип химических осцилляторов, реализующихся в гомогенной среде. Исследования проводятся по следующим направлениям: нахождение условий реализации колебательного режима и выявление основных характеристик динамики процессов, проведение общего анализа динамики протекающих процессов с определением размерностей фазового пространства и аттрактора, проведение термодинамического анализа протекающих процессов, составление математических моделей в соответствии с кинетическими схемами, проведение качественного анализа и решение численными методами систем обыкновенных дифференциальных уравнений с целью определения условий, при которых системы имеют колебательные решения, устойчивости и возможности бифуркаций;

Настоящая диссертационная работа является продолжением этих исследований, и она посвящена исследованию особенностей новой колебательной химической системы: лейкометиленовый синий – оксигенированные комплексы железа (II).

Глава II. Экспериментальная часть

В главе приведена методика проведения эксперимента и описаны полученные в работе результаты.

Полученная кривая в координатах: потенциал – время для случая, когда $C_R = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{кат} = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 40$ °С; $pH = 6,0$ в качестве примера представлена на рис. 1. Вид этой кривой (кривые для остальных случаев приведены в диссертации) свидетельствует о том, что изменение потенциала во времени носит флуктуационный характер. Эти результаты позволяют заключить, что окислительно-восстановительные процессы в системе ЛМС – МС в присутствии $[Fe(II)\text{-DMG-BIA-O}_2]$ в определенных условиях протекают в колебательном режиме. Устойчивому колебательному режиму предшествует индукционный период (в пределах 20-25 мин).

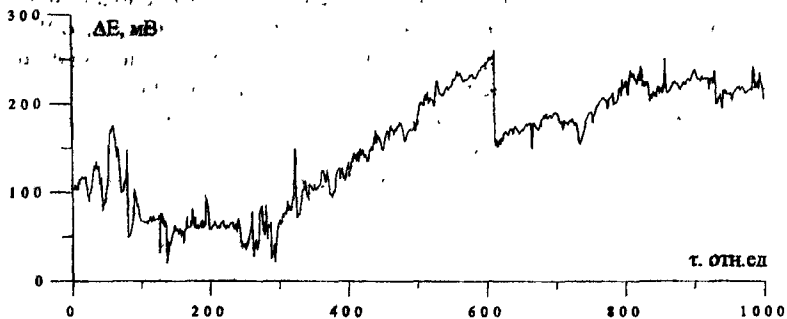


Рис. 1. Зависимость относительного потенциала ΔE от времени τ

При выполнении работы было изучено влияние концентрации реагента и катализатора, температуры и pH среды на характер изучаемых процессов. Полученные результаты приведены в табл 1.

Таблица 1

Основные характеристики колебаний в системе ЛМС - МС
в зависимости от:

а) концентрации реагента ($C_{\text{хвт}} = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$)

$C_R \cdot 10^{-2}$	0,5	6,2	7,5	10
Индукционный период, мин.	17	27	25	20
Амплитуда, мВ.	110 ± 5	55 ± 3	140 ± 7	82 ± 4
Частота ν_1 час ⁻¹	0,12	0,53	0,35	0,18
Частота ν_2 час ⁻¹	0,29	1,23	0,7	0,29
ν_1/ν_2 (отн. ед.)	2/5	3/7	1/2	3/5

б) концентрации катализатора ($C_R = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 40^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$)

$C_{\text{хвт}}, 10^5$	2,5	3,0
Индукционный период	17	25
Амплитуда, мВ	110 ± 5	62 ± 3
Частота ν_1 час ⁻¹	0,12	0,44
Частота ν_2 час ⁻¹	0,29	0,73
ν_1/ν_2 (отн. ед.)	3/7	3/5

в) температуры ($C_R = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{кат} = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH = 6,0)

T, °C	37	40	60	65
Индукционный период, мин.	25	17	25	23
Амплитуда, мВ	10±2	110±5	32±3	72±4
Частота ν_1 час ⁻¹	0,53	0,121	0,70	0,703
Частота ν_2 час ⁻¹	0,88	0,29	1,06	1,58
ν_1/ν_2 (усл. ед.)	3/5	3/7	4/9	1/3

Что касается влияния pH, то при его значениях меньших 5,5 и больших 6,5 окислительно-восстановительные процессы в исследуемой системе протекают в гладком режиме.

Таким образом, результаты проведенного исследования показывают, что окислительно-восстановительные процессы в системе ЛМС – МС в присутствии [Fe(II)-DMG-BIA-O₂] протекают в колебательном режиме при $C_R = (0,5 \div 1) \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{кат} = (2,5 \div 3,0) \cdot 10^{-5}$ моль/л; T = 37÷65 °C; pH = 6,0.

Глава III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Фурье - анализ временных рядов

Для обработки временных рядов одним из подходов, использованных при выполнении настоящей работы, является метод дискретного преобразования Фурье в варианте быстрого преобразования (БПФ).

Анализ данных, полученных на основе метода БПФ (рис. 2), показывает, что полученные спектры носят дискретный характер, и в исследуемых системах в основном реализуется двухчастотный режим колебаний. (Полученные характерные частоты приведены в табл. 1).

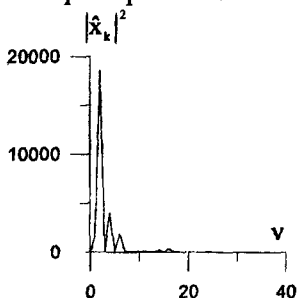


Рис.2. Фурье спектр временного ряда

$C_R = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{кат} = 0,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л; T = 40 °C; pH = 6,0;

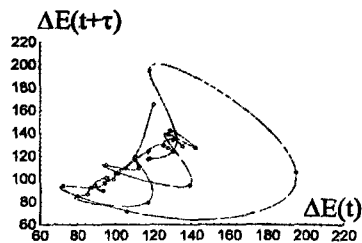


Рис.3. Фазовый портрет системы

Во всех случаях получено, что каждая ненулевая компонента спектра сигнала является пиком с абсциссой $(m_1\nu_1 + m_2\nu_2)$. Это обстоятельство дает основание полагать, что реализуется двухчастотный режим колебаний концентраций. Вместе с этим, во всех случаях соотношение частот рационально, вследствие этого спектр Фурье для них не везде плотен, т.к. $\nu_1/\nu_2 = n_1/n_2$ (n_1/n_2 – целые числа). Квазипериодический сигнал в этом случае может являться периодическим с периодом $T = n_1 \cdot T_1 = n_2 \cdot T_2$, и происходит синхронизация частот ν_1 и ν_2 (или затягивание частоты). Все линии спектра Фурье при этом могут являться гармониками низшей частоты: $\nu_0 = 1/T = \nu_1/n_1 = \nu_2/n_2$.

Таким образом, полученные при выполнении работы результаты позволяют сделать следующие заключения:

- концентрационным колебаниям подвергаются как минимум два компонента реакционной смеси;
- наблюдаемые флуктуации являются результатом протекания окислительно-восстановительных реакций в системе ЛМС – МС в колебательном режиме, что, в свою очередь, указывает на детерминированный характер химических осцилляций.

3.2. Построение фазовых портретов и определение размерностей фазового пространства и аттрактора

При описании динамики процессов, в которых проявляются химические неустойчивости, существенную информацию можно получить на основе вида его фазового пространства. При выполнении настоящей работы, на основе полученного экспериментального временного ряда $\Delta E = f(t)$ была построена зависимость в координатах $\Delta E(t+\tau) - \Delta E(t)$, $\tau = 2,4$ с (рис.1).

Как показывают эти данные, проекция фазового портрета на двумерное пространство получается в виде замкнутых кривых сложного вида, что подтверждает колебательный характер протекающих процессов.

С целью определения размерностей фазового пространства и аттрактора была проведена реконструкция динамики сложных систем по временной последовательности данных, используя корреляционную функцию аттрактора в виде:

$$C_k(l) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \sum_{n, n+l}^N Q[|pk(n, n+l)|],$$

где Q – функция Хевисайда: $Q(z) = 0$ при $z < 0$ и $Q(z) = 1$ при $z \geq 0$, N – полное число элементов в последовательности. В корреляционный интеграл вносят те пары векторов $w^{(n)}$ и $w^{(n+l)}$, расстояние между которыми меньше или равно заданной величине l . При малых l корреляционный интеграл стремится к нулю и $C_k(l) = l^{\alpha_k} = l^d$

Величину $\alpha_k = d$ находили, исходя из зависимости $C_k(l) = d \cdot \ln l$ для различных k ($k = n$), начиная с $k = 1$.

Исходя из экспериментальных временных рядов, полученных для всех систем, была построена корреляционная функция для последовательно возрастающих значений размерностей фазового пространства $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ (рис. 4). Для каждого значения n были вычислены $C_k(l)$ и определены значения размерности аттрактора d по тангенсам угла наклона касательных к кривым, построенным на основе этой корреляционной функции. Используя значения размерности аттрактора и последовательно возрастающего значения размерности фазового пространства, построена зависимость d от n . (рис. 5).

Важным следствием проведенного анализа является определение размерности фазового пространства n . В случае, когда наблюдалась наибольшая амплитуда колебаний, размерность фазового пространства n , равна пяти. Это указывает на то, что при математическом моделировании кинетических закономерностей необходимо учитывать изменение концентраций во времени пяти компонентов реакционной среды.

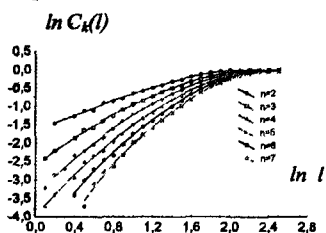


Рис.4. Зависимость $\ln C_k(l)$ от $\ln l$

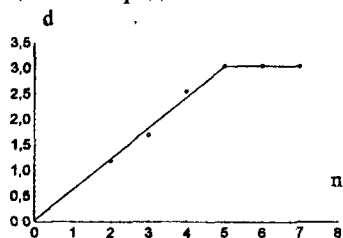


Рис.5. Зависимость d от n

Для некоторых условий проведения процесса, размерность фазового пространства соответствует шести. Это, видимо, связано с тем, что при изменении условий проведения эксперимента число появляющихся промежуточных веществ в системе может меняться. Этот факт не является неожиданным, так как о многообразии промежуточных веществ в окислительно-восстановительных процессах с участием МС отмечено в литературном обзоре.

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что размерности аттракторов в большинстве случаев принимают значения больше трех ($d \geq 3$), причем они нецелочисленны. Эти результаты свидетельствуют о том, что в исследуемых процессах наряду с регулярными колебаниями реализуется и динамический хаос с соответствующим ему странным аттрактором.

Вместе с этим, следует подчеркнуть, что при определенных значениях n (в нашем случае $n = 5 + 6$) d становится независимым от n . Этот факт является свидетельством проявления детерминистической динамики в протекающих процессах, т. к. в случае роста значений d , не выходя на плато, вместе с n , реализуется «белый шум».

3.3. Термодинамический анализ

Для объяснения причин возникновения самоорганизации в исследуемом процессе был проведен анализ рассматриваемых явлений с точки зрения термодинамики неравновесных процессов (случай, когда система находится вдали от равновесия) на основе функций Ляпунова. О термодинамической устойчивости системы в сильно неравновесных состояниях судят по знаку производной второй вариации энтропии (S), которая для стационарного состояния является функцией Ляпунова. Если $(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S \geq 0$, то стационарное состояние вдали от равновесия устойчиво, а в случае, когда $(\partial/\partial t)\rho\delta^2 S < 0$ – неустойчиво.

Когда реакции протекают в реакторе смешения и в качестве необратимых процессов рассматриваются только химические превращения, то уравнение для производной от второй вариации энтропии (S) имеет вид:

$$\int_V (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV = \int_{F_s} \delta(\mu_k/T)\delta x_k v^n dF_s + \int_{F_s} -\delta T^{-1}\delta q_1^n dF_s + \int_V \delta w\delta(A_w/T)dV = \\ \int_V (\partial/\partial t)\rho\delta^2 S dV = \int_{F_s} \delta(\mu_k/T)\delta x_k v^n dF_s + \int_{F_s} \delta w\delta(A_w/T)dV + K_T F_s (\delta T)^2/T^2 + \\ \rho C_T v_q (\delta T)^2/T$$

(A_w – сродство химической реакции, V – рабочий объем реактора, F_s – поверхность реактора, q_1^n – тепловой поток через поверхность, μ_k – химический потенциал k – го компонента, v – объемный расход раствора, T – температура ρ – средняя плотность, C_T – теплоемкость, K_T – коэффициент теплопередачи).

Для проведения термодинамического и кинетического анализов была использована схема протекания процессов, полученная на основе литературных данных в виде следующей последовательности реакций:

1. $RSNH + Fe_x O_2^{2+} \rightarrow RSNH^{\cdot} + Fe_x^{2+} + O_2^{\cdot-}$
2. $RSNH^{\cdot} + O_2^{\cdot-} \rightarrow RSN^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$
3. $RSN^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow RSNH^{\cdot} + O_2^{\cdot-}$
4. $RSN^{\cdot} + RSNH + H^{\cdot} \rightarrow 2RSNH^{\cdot}$
5. $Fe_x^{2+} + O_2 \rightarrow Fe_x O_2^{2+}$,

где RSNH^- — , $\text{RSNH}^{\cdot-}$ — , RSN^+ — , $\text{Fe}_x\text{O}_2^{2+}$ и Fe_x^{2+} — оксигенированная и неоксигенированная формы комплексов железа (II) с DMG и BIA.

С учетом всего вышесказанного, было построено выражение термодинамической функции Ляпунова для изучаемого нами процесса. Для этого, при написании выражения для избыточного производства энтропии введены обозначения: $C_A = a$ и $C_B = b$ — исходные концентрации реагента и катализатора соответственно, $[\text{RSNH}^{\cdot-}] = x$, $\text{O}_2^{\cdot-} = y$, $[\text{RSN}^+] = z$, $[\text{RSNH}] = (a - x - z) = h$.

Производная термодинамической функции Ляпунова имеет вид:

$$\begin{aligned} \int S(\partial/\partial t)\rho\delta^2SdV = V \{ & [(\delta x/x + \delta y/y)^2 R w_2 + [(\delta z/z)^2 + (\delta h/h)^2] R (w_1 + w_4) + \\ & (\delta x/x)(\delta z/z) R (-w_2 - w_3 - 2w_4) + (\delta x/x)(\delta h/h) R (-w_1 - 2w_4) + \\ & (\delta y/y)(\delta z/z) R (-w_2 - w_3) + (\delta y/y)(\delta h/h) R (-w_1) + (\delta z/z)(\delta h/h) 2R (-w_4)] + \\ & (\delta T/T^2) (\delta x/x) [-w_1 E_1 - w_2(Q_2 - E_2) - w_3 E_3 - 2w_4 E_4] + (\delta T/T^2) (\delta y/y) [-w_1 E_1 - \\ & w_2(Q_2 - E_2) - w_3 E_3] + (\delta T/T^2) (\delta z/z) [-w_2 E_2 - w_3(Q_3 - E_3) - w_4(Q_4 - E_4)] + \\ & (\delta T/T^2) (\delta h/h) [-w_1(Q_1 - E_1) - w_4(Q_4 - E_4)] + (\delta T/T^2) [(1/T^2) \Sigma w_i E_i Q_i + \\ & K_T F_S/V + \rho v_C C_T/T] \} \end{aligned}$$

Анализ полученного выражения позволяет указать на обстоятельства, когда возможна потеря состояния устойчивости системой и переход ее к новому качественному состоянию с возникновением химических неустойчивостей в виде концентрационных колебаний.

В этом соотношении слагаемые, отвечающие за протекание прямых реакций, являются положительно определенными квадратичными формами: $(\delta x/x + \delta y/y)^2 R w_2 + [(\delta z/z)^2 + (\delta h/h)^2] R (w_1 + w_4)$. Данное обстоятельство способствует стабилизации системы.

Наличие автокаталитических процессов приводит к тому, что в выражении Ляпунова появляются отрицательные слагаемые. За автокатализ отвечают уравнения (1), (2) и (4) кинетической схемы, соответствующие слагаемые функции Ляпунова для них имеют вид:

$- [(\delta x/x)(\delta z/z) R (w_2 + 2w_4) + (\delta x/x)(\delta h/h) R (w_1 + 2w_4) + (\delta y/y)(\delta z/z) R w_2 + (\delta y/y)(\delta h/h) R w_1]$. В том случае, когда вклад этих слагаемых преобладает, процесс становится неустойчивым и возможно возникновение химических неустойчивостей.

Вклады в производную второй вариации энтропии вносят и слагаемые, связанные с наличием обратных связей (реакции (2) и (3)). Эти слагаемые можно выразить в виде:

$- [\delta x/x)(\delta z/z) R (w_2 + w_3) + (\delta y/y)(\delta z/z) R (w_2 + w_3)]$. При преобладании вклада данных членов также вероятна реализация диссипативных структур.

Таким образом, анализ термодинамической функции Ляпунова рассматриваемого процесса позволяет заключить, что причиной возникновения концентрационных колебаний являются неравновесность процессов, реализация автокаталитических стадий и наличие обратных связей в реакционных схемах.

3.4. Математическое моделирование

При исследовании динамики колебательных химических реакций построение и анализ математических моделей кинетических закономерностей изучаемых процессов приобретает первостепенное значение. Для построения математической модели была использована кинетическая схема, рассмотренная ранее. В диссертации показано, что для описания этой кинетической схемы необходима система из восьми дифференциальных уравнений нелинейного типа. Качественный анализ и численная реализация такого типа систем затруднительна и поэтому было проведено ее упрощение с учетом следующих положений:

а) ранее было показано, что размерность фазового пространства, т.е. количество компонентов, которое необходимо учитывать при рассмотрении кинетических закономерностей изучаемого процесса, соответствует пяти;

б) анализу подвергаются те результаты, при которых наблюдался установившийся колебательный режим;

в) концентрации молекулярного кислорода и ионов водорода в ходе реакции не меняются;

г) согласно принципу квазистационарности Боденштейна можно считать, что $d[\text{Fe}_k\text{O}_2^{2+}]/dt \approx 0$, $d[\text{Fe}_k^{2+}]/dt \approx 0$ и $d[\text{HO}_2^-]/dt \approx 0$.

С учетом этих соображений, число кинетических уравнений уменьшается до трех и соответствующая система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$dC_x/dt' = k_1 C_b (C_a - C_x - C_z) - k_2 C_x C_y + k_3 C_z - 2k_4 C_z (C_a - C_x - C_z)$$

$$dC_y/dt' = k_1 C_b (C_a - C_x - C_z) - k_2 C_x C_y + k_3 C_z$$

$$dC_z/dt' = k_2 C_x C_y + k_3 C_z - k_4 C_z (C_a - C_x - C_z)$$

где $C_a = [\text{RSNH}]_{\text{исх}}$; $C_b = [\text{Fe}_k\text{O}_2^{2+}]$; $C_x = [\text{RSNH}^-]$; $C_y = [\text{O}_2^-]$; $C_z = [\text{RSN}^+]$; $[\text{RSNH}] = (C_a - C_x - C_z)$.

Обозначив $x = \omega C_x$; $y = \eta C_y$; $z = \gamma C_z$; $t = \delta t'$; $a = C_a / 1 \text{ моль} \cdot (\text{см}^3)^{-1}$;

$b = C_b / 1 \text{ моль} \cdot (\text{см}^3)^{-1}$; $\omega = k_1/k_2$; $\eta = k_2/k_1$; $\gamma = k_3/k_2$; $\delta = k_1$; $\mu = k_1/k_2$; $\rho = k_1/k_3$; $\xi = k_3/k_4$; $\sigma = k_2 k_4/k_2^2$; $\epsilon = k_1^2/k_2^2$; $\xi = k_3/k_1$ дифференциальные уравнения можно привести к виду:

$$dx/dt = b(\mu a - x - \rho z) - xy + z - 2(\xi a - \mu^{-1} \xi x - \sigma z)z$$

$$dy/dt = b(\mu a - x - \rho z) - xy + z$$

$$dx/dt = xy + z - (\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z$$

При качественном анализе систем нелинейных дифференциальных уравнений необходимо определить стационарное состояние. Для этого решаем систему алгебраических уравнений:

$$b(\mu a - x - \rho z) - xy + z - 2(\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z = 0$$

$$b(\mu a - x - \rho z) - xy + z = 0$$

$$xy + z - (\xi a - \mu^{-1}\xi x - \sigma z)z = 0$$

Из ее решения следует, что неподвижная точка является единственной с координатами

$$\bar{x} = a/\mu, \bar{y} = 0, \bar{z} = 0.$$

Тогда характеристический многочлен имеет вид:

$$\begin{vmatrix} b - \lambda & a\mu & \rho b - 1 \\ b & a\mu - \lambda & \rho b - 1 \\ 0 & -a\mu & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{или } \lambda^3 - (b + a/\mu + 1)\lambda^2 + b(2a\mu + a\rho + 1)\lambda - 2a\mu\rho b^2 = 0.$$

Коэффициенты этого характеристического уравнения равны:

$$A_1 = -(b + a/\mu + 1); A_2 = b(2a\mu + a\rho + 1); A_3 = -2a\mu\rho b^2.$$

Для определения устойчивости особой точки воспользуемся критерием Рауса-Гурвица. На основе коэффициентов характеристического уравнения в нашем случае получаем:

$$\Delta_1 = A_1 < 0; \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A_1 & 1 \\ A_2 & A_3 \end{vmatrix} = A_1 A_3 - A_2 < 0 \quad \Delta_3 = A_3 \Delta_1 > 0$$

Из этих результатов следует, что особая точка является неустойчивой. Чтобы определить тип неустойчивого стационарного состояния, определим знак выражения

$$\Omega = -A_1^2 A_2^2 + 4A_1^3 A_3 + 4A_3^3 - 18A_1 A_2 A_3 + 27 A_3^2$$

В нашем случае $\Omega > 0$; $A_2 > 0$; $A_1 A_2 - A_3 < 0$. Это свидетельствует о том, что действительные корни характеристического уравнения положительны, что соответствует реализации особой точки типа неустойчивый фокус.

Таким образом, из проведенного качественного анализа системы дифференциальных уравнений следует, что реализуется одно стационарное состояние, особой точкой является неустойчивый фокус, вследствие чего возможна бифуркация из этой особой точки в предельный цикл.

При проведении численного анализа полученной системы дифференциальных уравнений были выявлены особенности динамики окисли-

тельно-восстановительных процессов в системе лейкометиленовый синий – метиленовый синий, протекающих в присутствии оксигенированных комплексов железа (II) с DMG и ВИА.

Расчеты проводились при использовании программы Mathcad с подпрограммой Rkadapt, представленной на стандартном электронном носителе.

Компьютерное представление частных решений рассматриваемой системы дифференциальных уравнений получено, используя в качестве управляющих параметров концентрации реагента и катализатора.

На рис. 6 (а,б) полученные результаты приведены в терминах траектории динамической системы и проекции фазовых портретов для случая, когда $a = 5 \cdot 10^{-3}$, $b = 10^{-4}$, $\mu = 0.01$, $\rho = 0.001$, $\varepsilon = 0.001$, $\varepsilon' = 0.25$, $\sigma = 0.0001$ и $\zeta = 0.01$. Как показывают эти результаты, решением рассматриваемой математической модели для обсуждаемого случая является предельный цикл.

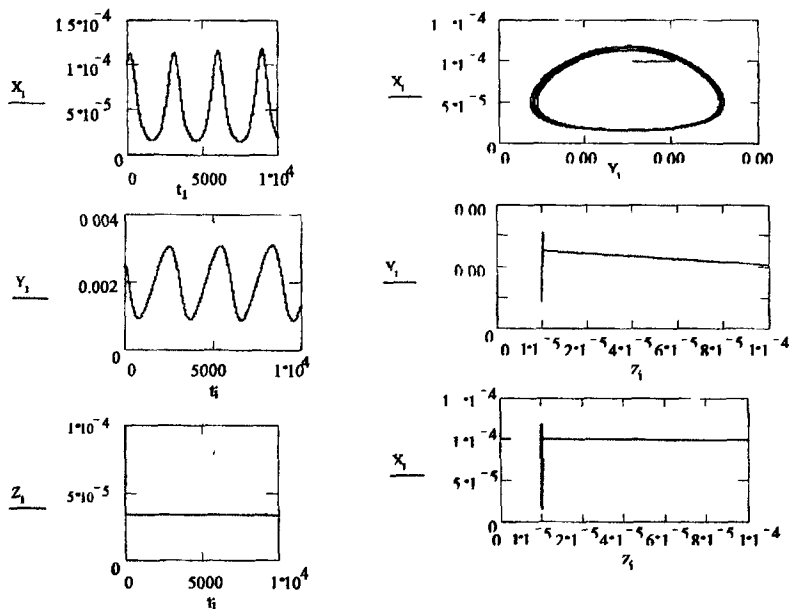


Рис. 6. Зависимость изменения концентрации частиц $X_i = [RSNH^{\cdot-}]$; $Y_i = [O_2^{\cdot-}]$; $Z_i = [RSN^{\cdot+}]$ от времени (а). Фазовые портреты систем в координатах $X_i - Y_i$, $Y_i - Z_i$ и $X_i - Z_i$ (б) ($a = 5 \cdot 10^{-3}$, $b = 10^{-4}$).

При изменении концентрации реагента и катализатора ($a = 10^{-3}$, $b = 10^{-2}$) вид решения меняется и имеют место затухающие колебания с фазовым портретом типа устойчивый фокус (рис. 7 (а,б)).

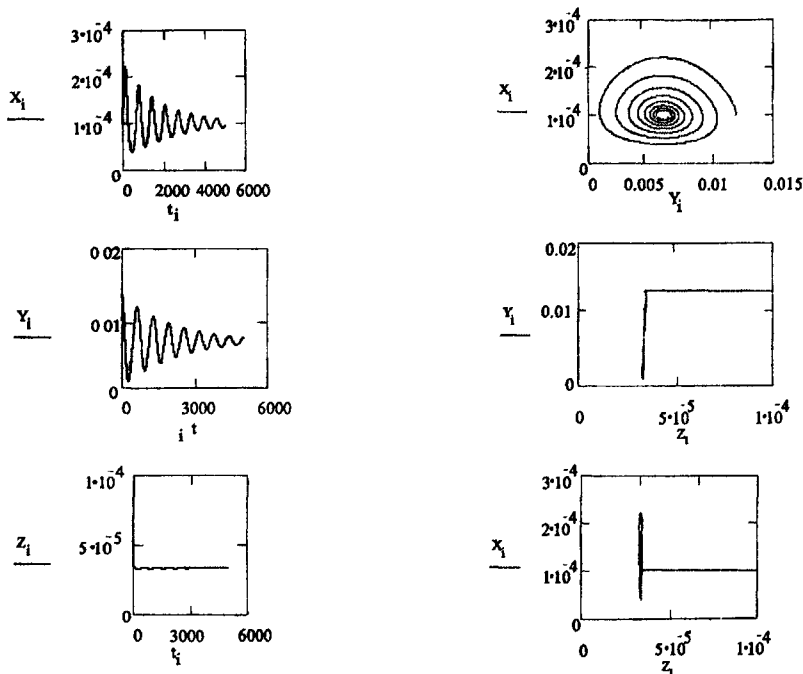


Рис. 7. Зависимость изменения концентрации частиц $X_1 = [RSNH^+]$; $Y_1 = [O_2^+]$; $Z_1 = [RSN^+]$ от времени (а). Фазовые портреты систем в координатах $X_1 - Y_1$, $Y_1 - Z_1$ и $X_1 - Z_1$ (б) ($a = 10^{-3}$, $b = 10^{-2}$)

Когда же $a = 10^{-3}$, $b = 10^{-1}$ (рис. 8 (а,б)), наблюдаются колебания с возрастающей амплитудой, и соответственно с особой точкой типа неустойчивый фокус.

Вместе с этим, полученные численные результаты показывают, что пределы существования химических осцилляций в исследуемой системе соответствуют: $C_R = 5 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2}$ моль/л и $C_{кат} = 10^{-4} \div 10^{-3}$ моль/л. Так как экспериментально концентрационные колебания наблюдались при концентрации реагента $C_R = (0,5 \div 1) \cdot 10^{-2}$ моль/л и катализатора $C_{кат} = (2,5 \div 3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л, то сравнение этих величин со значениями, полученными численными методами, свидетельствует об удовлетворительном согласии экспериментальных и теоретических результатов.

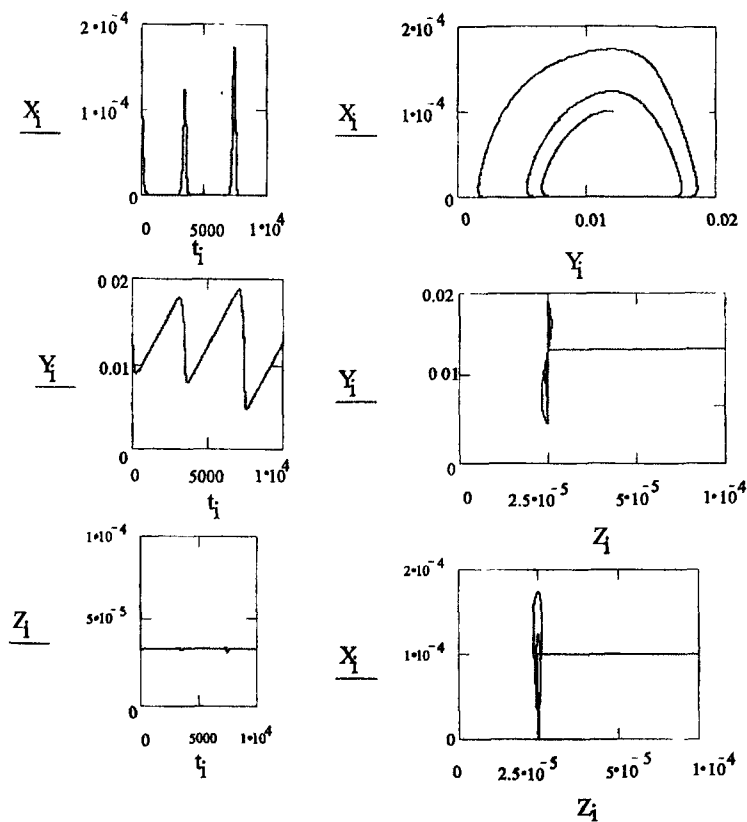


Рис. 8. Рис. 6. Зависимость изменения концентрации частиц $X_1 = [RSNH^{\cdot-}]$; $Y_1 = [O_2^{\cdot-}]$; $Z_1 = [RSN^+]$ от времени (а). Фазовые портреты систем в координатах $X_1 - Y_1$, $Y_1 - Z_1$ и $X_1 - Z_1$ (б) ($a = 10^{-3}$, $b = 10^{-1}$).

Таким образом, можно заключить, что в целом математическая модель удовлетворительно описывает окислительно-восстановительные процессы в системе ЛМС-МС, протекающие в колебательном режиме.

ВЫВОДЫ

1. Определены условия реализации колебательного режима при протекании окислительно-восстановительных процессов в системе лейкометиленовый синий – метиленовый синий в присутствии оксигенированных

комплексов железа (II) с диметилглиоксимом и бензимидазолом; получено, что химические осцилляции наблюдаются при $C_R = (0,5 \div 1) \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{кат} = (2,5 \div 3,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 37 \div 65$ °C; $pH = 6,0$; обнаружена новая колебательная химическая реакция, протекающая в гомогенной среде.

2. Результаты Фурье-преобразования и реконструкции аттрактора по временной последовательности данных показали, что наблюдаемые осцилляции являются следствием протекания изучаемых процессов; установлено, что в исследуемой системе реализуется квазипериодический режим с двумя несоизмеримыми частотами, на основе чего сделано заключение о том, что минимальное число компонентов, концентрации которых подвергается осцилляциям, равно двум.

3. С помощью корреляционной функции аттрактора получено, что величины размерностей аттрактора находятся в пределах значений $3 \div 4$, а в некоторых случаях принимают и дробные значения, на основе чего сделано заключение о возможности реализации и динамического хаоса, наряду с регулярными колебаниями; величины размерностей фазового пространства для всех случаев равна пяти, что, в свою очередь, указывает на необходимость учета при моделировании кинетических закономерностей исследуемых систем числа компонентов реакционной смеси равное пяти.

4. Обоснованы и предложены вероятные механизмы протекания реакций в рассматриваемых системах.

5. На основе анализа нелинейной термодинамики неравновесных процессов с учетом второй вариации энтропии как функции Ляпунова установлено, что потеря устойчивости и реализация химических осцилляций в исследуемой системе происходит в результате нелинейности системы, наличия автокаталитической стадии, а также обратных динамических связей в реакционных средах.

6. Составлена математическая модель кинетических закономерностей протекающих процессов в виде системы из трех обыкновенных дифференциальных уравнений нелинейного типа.

7. При помощи качественного анализа и численного решения для различных начальных условий системы дифференциальных уравнений установлено, что реализуется одно стационарное состояние, особой точкой является неустойчивый фокус, вследствие чего возможна бифуркация из неподвижной точки в предельный цикл. Показано, что математическая модель в целом удовлетворительно описывает окислительно-восстановительные процессы в системе лейкометиленовый синий – метиленовый синий, протекающие в колебательном режиме.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Шабанова (Исмаилова) Ф.О., Магомедбеков Н.Х. Химические осцилляции при окислении цистеина в гомогенной среде /Диклы. Матер II Межд. конф. ч.2. Ставрополь: Сев.-КавГТУ, 2000. С. 182-184

2. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Шабанова (Исмаилова) Ф.О., Геометрические характеристики аттракторов при окислении биосубстратов в колебательном режиме Деп. ВИНТИ 11.01.2001. №59-B2001. 16 с.

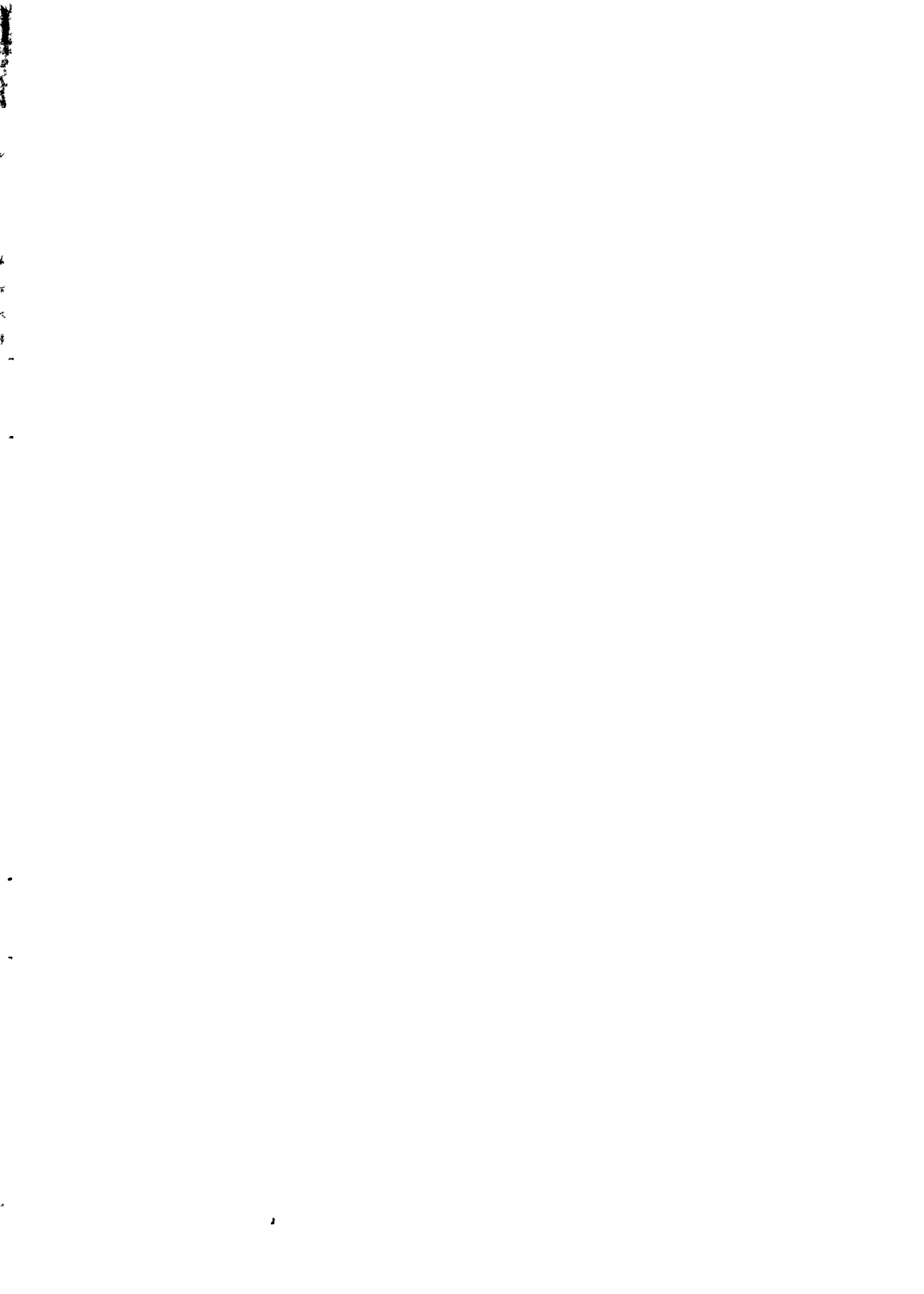
3. Магомедбеков У.Г., Гаджиева Д.А., Магомедбеков Н.Х., Исмаилова Ф.О. Концентрационные колебания при окислении аскорбиновой кислоты пероксидом водорода в присутствии пероксидазы хрена. Деп. ВИНТИ 27.12.2001. №1324-B2001. 10 с.

4. Магомедбеков У.Г., Магомедбеков Н.Х., Исмаилова Ф.О. Математическое моделирование процессов окисления простейших биосубстратов в колебательном режиме /II Региональная научно-практическая конференция "Компьютерные технологии в науке, экономике и образовании", Мат. конф. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2001. С.33-35

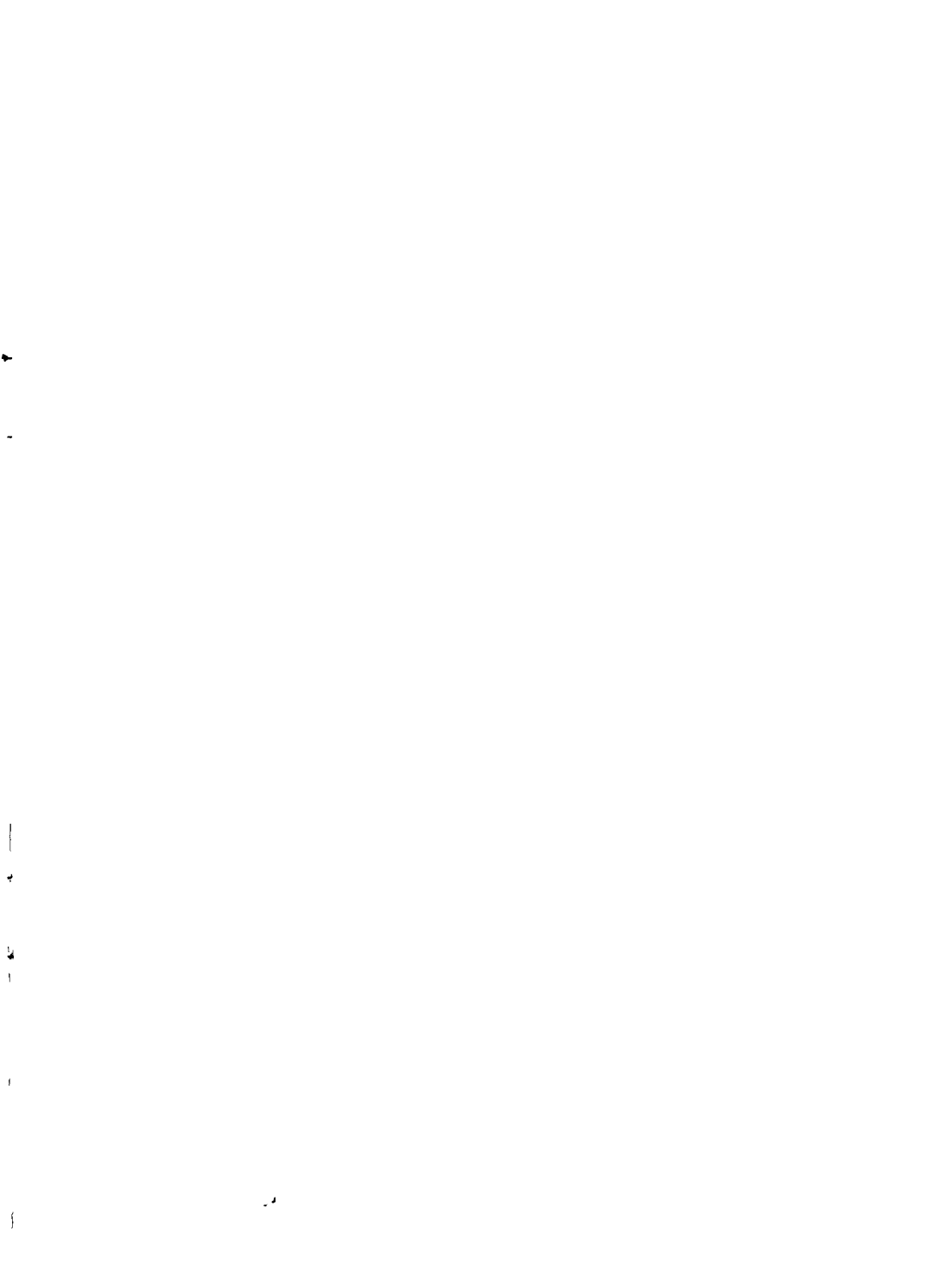
5. Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Магомедбеков Н.Х., Исмаилова Ф.О. Математическое моделирование автоколебательных процессов окисления простейших биосубстратов /XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Важнейшие достижения и перспективы Химической науки. Тез. докл. Т.2. Казань, 2003. С. 42

6. Магомедбеков У.Г., Гасанова Х.М., Гасангаджиева У.Г., Магомедбеков Н.Х., Исмаилова Ф.О. Компьютерное моделирование процессов окисления биосубстратов в флуктуационном режиме /III Рег. научно-практической конференции. "Компьютерные технологии в науке, экономике и образовании", Мат. конф. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2003. С.23-25

7. Магомедбеков Н.Х., Исмаилова Ф.О., Ахъядов Х.М., Хасанов И.И., Зейналова З.Ш. Химические осцилляции при окислении некоторых биосубстратов в гомогенной среде /IV Международная конференция студентов, молодых ученых, преподавателей, аспирантов и докторантов "Актуальные проблемы современной науки" Тез. конф. Самара, 2003. С. 51-52



Формат 60x84 1/16 Печать ризографная Бумага № 1 Гарнитура Таймс
Ус п л – 1 изд п.л. – 1 Заказ № 003- 04 Тираж – 100 экз.
Отпечатано в ООО «Деловой Мир»
Махачкала, ул. Коркмасова, 35



02-00

РНБ Русский фонд

2005-4

9186

22 ЯНВ 2004