

NEPUSIAUSVYRINĖS SISTEMOS

LABORATORINIAI DARBAI

Stebimus procesus įprasta klasifikuoti, atsižvelgiant į įvairius parametrus. Klasikinėje termodinamikoje nagrinėjami pusiausvyriniai procesai, nors didžioji dalis reiškinių, su kuriais susiduriame, yra nepusiausvyriniai. Vienas iš nepusiausvyrinės termodinamikos pradininkų, Nobelio premijos laureatas I Prigogine yra pastebėjęs: „Mūsų pasaulio negalima apibūdinti, mėgdžiodant pastovų ir periodinių planetų judėjimą, aprašomą klasikinės mechanikos dėsniais. Šis pasaulis – tai nestabilumai ir fluktuacijos, sukuriantys stulbinančią formų įvairovę, kurią galime matyti mus supančioje aplinkoje“. Nepusiausvyrinį procesų termodinamikos pradininkas – norvegų mokslininkas Lars'as Onsager'is, vėliau savo mokslinę veiklą vystęs Jungtinėse Valstijose, pirmuosius darbus šioje srityje paskelbė apie 1950 m. Idėjos, susiformavusios tyrinėjant nepusiausvyrinius procesus, pasitarnavo vystantis daugeliui jau susiformavusių mokslo sričių (biologijai, geologijai, chemijai, biochemijai, biofizikai, sociologijai, ekonomikai, istorijai ir kt.), priversdamos į daugelį dalykų pažvelgti kitu rakrusu. Nepusiausvyrinį procesų termodinamika taip pat inicijavo naujų mokslo sričių (kibernetikos, kai kurių matematinio modeliavimo metodų, ekologijos, chaoso teorijų, evoliucijos teorijos, semantikos ir kt.) atsiradimą.

Magistrantūros pakopos studentams skaitomame kurse NEPUSIAUSVYRINĖS SISTEMOS nagrinėjamos tokios temos:

1. Disipatyviosios ir konservatyviosios sistemos
2. Kvazistacionarios būsenos
3. Fazinė erdvė ir jos geometrija
4. Atraktoriai, jų rūšys
5. Osciliuojančios disipatyviosios sistemos
6. Cheminiai osciliatoriai
7. Cheminės bangos
8. Kooperatyviniai reiškiniai
9. Bifurkacijos ir evoliuciniai procesai
10. Slenkstiniai reiškiniai chemijoje
11. Hoff'o bifurkacijos ir ribiniai ciklai
12. Briuseliatoriai
13. Chaotiniai atraktoriai
14. Chaoso teorijos
15. Chaoso, tvarkos ir antichaos generavimas cheminėse sistemose
16. Periodiniai ir kvaziperiodiniai atraktoriai
17. Puancare paviršiai ir invariantiniai torai
18. Neperiodiniai atraktoriai: fraktalai
19. Ląsteliniai automatai
20. Neuroniniai tinklai
21. Sinergetika
22. Sinergetiniai reiškiniai cheminėse sistemose

Siekiant geriau įsisavinti kurso medžiagą, kai kurie temų klausimai iliustruojami laboratoriniais darbais. Laboratoriniuose darbuose akivaizdžiai stebimi nepusiausvyriniai reiškiniai, jų tyrimui pritaikomos teorinės žinios, siekiama pademonstruoti nagrinėjamų klausimų universalumą, apibendrinant stebėjimo rezultatus.

Laboratorinius dabus ruošė 2005 metų laidos Chemijos fakulteto magistrantai; jie atliko parengiamuosius darbus, surinko reikalingą literatūrą, atliko bandymus ir juos aprašė.

LABORATORINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Laboratorinis darbas Nr. 1. PAPRASTOS IR SUDĖTINGOS SISTEMOS. Paruošė *Toma Baubonytė*

Laboratorinis darbas Nr. 2. ATRAKTORIAI. Paruošė *Ramunė Albrektienė*

Laboratorinis darbas Nr. 3. BELOUSOVO – ŽABOTINSKIO REAKCIJA. Paruošė *Sigutė Čižauskaitė*

Laboratorinis darbas Nr. 4. HISTEREZĖ CHEMINĖSE SISTEMOSE. Paruošė *Vilma Milerienė*

Laboratorinis darbas Nr. 5. CHAOTINIS CHEMINĖS SISTEMOS PROCESO SCENARIJUS. Paruošė *Aleksandr Kosenko*

Laboratorinis darbas Nr. 6. FRAKTALINĖS STRUKTŪROS PORĖTOJE TERPĖJE. Paruošė *Agnė Riaubaitė*

Laboratorinis darbas Nr. 7. LAŠTELINIAI AUTOMATAI. Paruošė *Renatas Unsys*

Laboratorinis darbas Nr. 8. SINERGETINIAI REIŠKINIAI CHEMINĖSE SISTEMOSE. Paruošė *Lina Paražianovič*

Laboratorinis darbas Nr. 1.
PAPRASTOS IR SUDĖTINGOS SISTEMOS.

Paruošė Toma Baubonytė

Nuo ko priklauso sistemos sudėtingumas, ar nesudėtingumas? Atsakymas- kokiomis sąlygomis ta sistema yra (priklauso nuo aplinkos sąlygų).

SUDĖTINGOS SISTEMOS: Sudėtinga sistema tokia, kuri pateiks daugiausia netikėtumų.

Mokslas moko analizuoti, o ne kurti (pavyzdžiui gėlę). John Holland, neurologinių tinklų pradininkas, įvedė sudėtingų sistemų sampratą. Jos pasižymi tam tikromis savybėmis:

1. Sudarytos iš daugelio vienu metu veikiančių 'agentų'. Ekonomikoje tai gali būti įmonės, tarptautinėje prekyboje - ištisos tautos. Kiekvienas jų veikia sąveikaudamas su kitais agentais ir reaguodami į kitų agentų veiklą. Tad sistemoje nieko nėra pastovaus.
2. Sistemos valdymas paskirstytas. Sistemoje nėra pagrindinio valdytojo. Sistema tvarkosi per agentų konkurenciją.
3. Turi daug organizacijos lygių, kai žemesnio lygio agentai yra sudėtinės aukštesnių lygių dalys. Pvz., smegenyse neuronų grupė valdo kalbą, kita - judesius ir t.t. Skyriai sudaro padalinius, o iš jų sudarytos įmonės, ekonominiai sektoriai ir pagaliau, pasaulinė ekonomija.
4. Sistemos sudedamosios dalys nuolat keičiamos, pertvarkomos, atnaujinamos.
5. Tam tikrame giliame lygyje visi apsimokymo, vystymosi ir prisitaikymo procesai vienodi.
6. Jos spėja ateitį. Tie numatymai yra aktyvūs ir veikiančios poelgius.
7. Turi daug atšakų, kurių kiekvienoje gali veikti atskiras agentas. Kaip džunglėse yra vietos tinginiams, taip ekonomikoje yra vietos programuotojams, santechnikams ir akvariumo žuvyčių parduotuvėms. Bet kurios nišos užėmimas sukuria naujas nišas.

Sistema, nustojusi keistis, nepasidaro stabili - ji miršta. Galimybių aibė tokia didelė, kad nėra galimybės pasiekti absoliutų optimumą. Galima tik pagerinti savo padėtį kitų agentų atžvilgiu.

Teigiamo grįžtamojo ryšio ir pajamų didėjimo teorija nesutelpa klasikinėje ekonomikoje. Ji sako, kad inovacija gali sukelti daugybę pokyčių, kai padidėja poreikis ir skatinami naujos panašios inovacijos. Skaičiavimų, IT ir telekomunikacijų istorija tai įrodo. Ją paneigti bando tarptautinės prekybos reguliavimo pastangos bei JAV vyriausybės antpuoliai prieš "Microsoft".

Naujojoje ekonomikoje "gamybos priemonės" nėra svarbiausias dalykas. Tai dabar informacija. Vertė sukuriama "produktyvumu" bei "inovacija", kurių pagrindas yra žinios. Adaptyvinių sistemų pagrindas yra centralizuota informacija ir mokymasis, kurie didina organizacijų efektyvumą ir skatina jų augimą. Vadovai turėtų ne skaičiuoti vidurkius, bet analizuoti duomenis ieškodami to, ko nesitikama.

Kelly tai susistemino "Devyniais Dievo dėsniais":

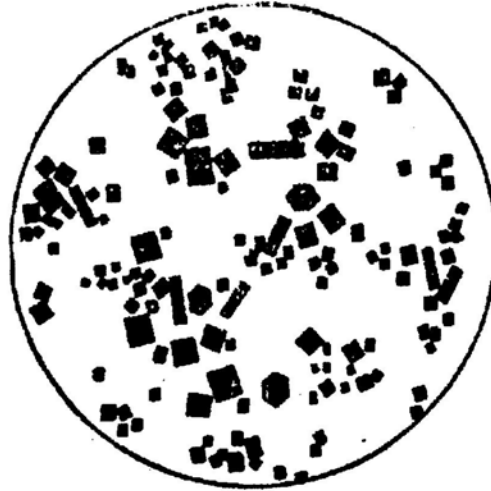
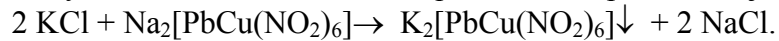
1. Paskirstyta būtis: naujos bendrijos, idėjos kyla iš sąveikaujančių dalių sričių;
2. Valdymas iš apačios į viršų. Vienalaikiai susiję veiksmai, o ne vadovybės nurodymai.
3. Didėjančios pajamos - vertingas idėjas reikia naudoti pakartotinai.
4. Augimas etapais - pradėdant nuo veikiančios paprastos sistemos ir ją plečiant.
5. Padidinkite pakraščius. Didinkite įvairovę, iš kurios kyla naujos idėjos
6. Atsižvelkite į klaidas, kurios yra sudėtinis bet kokio vystymosi dalys. Evoliucija kaip sėkmingas klaidų valdymas.
7. Nesiekite maksimumo, turėkite kelis tikslus. Sudėtinga sistema išsilaiko tik per funkcijų daugybę.
8. Siek nuolatinės pusiausvyros pakeitimo - tai būseną ties chaoso riba.
9. Keis pakeitimus. Sudėtingos sistemos išvysto savo pasikeitimo taisykles.

Demonstracinis bandymas

Demonstracinis bandymas, atspindintis paprastas, sudėtingas sistemas – mikrokristaloskopinės reakcijos. Buvo atliktos keturios mikroskopinės reakcijos:

1. Kalio jonų radimas

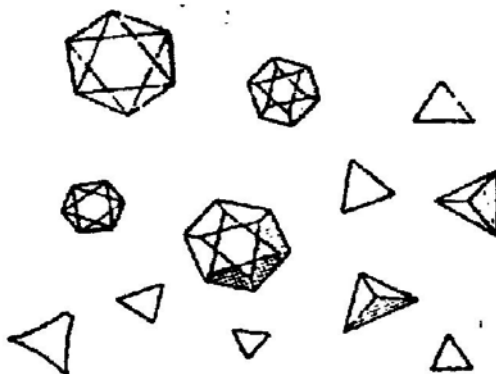
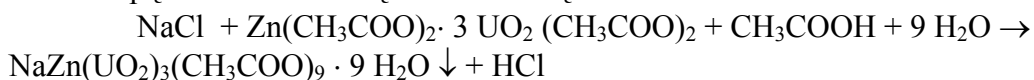
Ant objekcinio stiklelio užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas ir šalia pridamas $\text{Na}_2[\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6]$ tirpalo lašas. Jei yra kalio, netrukus atsiranda pro mikroskopą matomi juodi ar rudi kubai:



$\text{K}_2[\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6]$ kristalai

2. Natrio jonų radimas

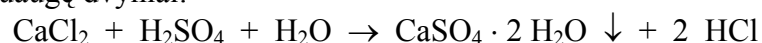
Tiriamojo tirpalo lašas užlašinamas ant objekcinio stiklelio. Greta užlašinamas lašas praskiestos acto rūgšties ir 1 – 2 lašai cinko uranilo acetato $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tirpalo. Jei yra natrio jonų, po kelių minučių išskirta šviesiai geltonos natrio cinko uranilo acetato nuosėdos. Pro mikroskopą matomi tetraedrų arba oktaedrų formos kristalai:



$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ kristalai

3. Kalcio jonų radimas

Į analizuojamojo tirpalo lašą ant objekcinio stiklelio įlašinamas praskiestos sieros rūgšties lašas ir paliekama pastovėti. Jei tirpale yra nedaug kalcio, išsiskiria gipso adatėlės, o jei daugiau – susidaro rombai arba suaugę dvyniai:

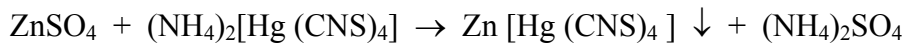




CaSO₄ · 2H₂O kristalai, gauti iš praskiestų tirpalų

4. Cinko jonų radimas

Ant objektinio stiklelio užlašinamas acto rūgštimi parūgštintas Zn²⁺ jonų turinčio tirpalo lašas ir (NH₄)₂[Hg(CNS)₄] tirpalo lašas. Jei tirpale yra Zn²⁺ jonų, mikroskopu bus matomi būdingi snaigių formos kristalai:



Zn[Hg(CNS)₄] kristalai:

a) gauti iš koncentruotų tirpalų;

b) gauti iš praskiestų tirpalų

Pažymėtina, kad būdingų formų kristalai susidaro palankiomis kristalinimosi sąlygomis. Būdingiausi kristalai gaunami lėtai kristalinantis, vadinasi, tirpalas turi būti vos persotintas. Dėl to mikrokristaloskopinės reakcijos atliekamos labai praskiestuose tirpaluose.

Visos šios sistemos nereikalauja jokių papildomų sąlygų (T, p,...), viskas vyksta kambario temperatūroje, normaliam slėgyje. Sumaišius reagentus plika akim nieko ypatingo mes nematom, tai tarsi labai paprasta sistema. Tačiau visa tai stebint pro mikroskopą, matome, kad sistemų elgsena pateikia mums labai daug netikėtumų. Tai būtų sudėtingos sistemos požymis. Sistemos kristalinasi ir viskas priklauso nuo kristalo formos (snaigės, kubai, tetraedrai, oktaedrai). Priklauso ar tų kristalų formos atsikartoja ar vis susidaro naujos.

Laboratorinis darbas Nr. 2.

ATRAKTORIAI.

Paruošė Ramunė Albr

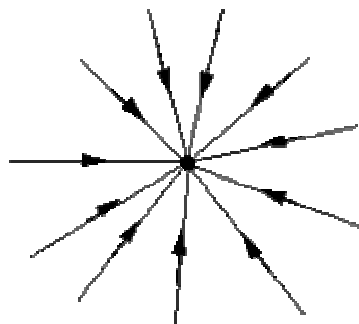
Atraktorius yra dinaminės sistemos būsenų sritis, į kurią sistema gali įeiti, bet negali iš jos išėiti ir kuri turi ne vieną tokią sritį. Jei esant tam tikroms sąlygoms, atlikus tam tikrus veiksmus sistema eina į tam tikrą būseną ir ta būsena yra stabili laike, t.y. jos parametrai išlieka ilgai, tai yra atraktorius. Kur galima aplink mus pamatyti atraktorių? Pavyzdžiui, lietaus atraktorius yra jūra, nes lietus lyja į upes, upės nuteka į jūrą, tai yra galutinis taškas, kur atsiranda lietaus lašelis ir jis ten išlieka ilgai. Arba kitas pavyzdys, sakykim turim molio gabalą, jį sušlapinus, suminkius miklios žmogaus rankos nulipdo iš molio kokio nors indo formą, tada ta molio forma sustingsta ir gaunamas indas, kurį mes ilgai naudosime buityje, kol jis nesuduš. Reiškia molio atraktorius yra indas.

Šio darbo tikslas yra susipažinti su atraktoriais, išsiaiškinti, kas jie tokie, kokie jie gali būti ir pateikti bandymą, kurio pagalba būtų galima vaizdžiai įsivaizduoti, kas yra atraktorius.

Atraktoriai

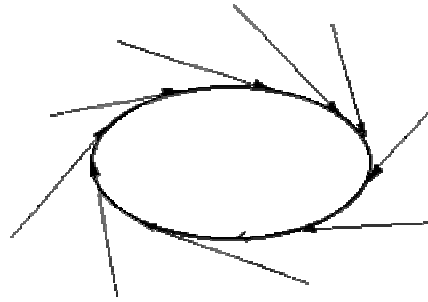
Atraktorius yra dinaminės sistemos būsenų sritis, į kurią sistema gali įeiti, bet negali iš jos išėiti ir kuri turi ne vieną tokią sritį.

Pagrindinė termodinamikos naujovė – idėja, kad skirtingos priežastys priveda prie to pačio efekto, būsenos, kurioje yra maksimali entropija. Šios būsenos pusiausvyra, į kurią sueina visos kitos būsenos, gali būti traktuojama kaip atraktorius: tai yra kaip, jei yra pritraukiamos skirtingų galimybių sistemos būsenos taip, kad visos trajektorijos susijungs į vieną tašką. Pavyzdžiui, jei Jūs laisvai leisite švytuoti švytuoklei, tai jos svyravimai pradės lėtėti ir visai sustos, kad pailsėtų savo ramiausioje padėtyje, tokioje padėtyje, nuo kurios ir buvo inicijuotas svyravimas. Pradiniai skirtumai startinėje padėtyje palaipsniui mažės, kol visai išnyks.



1 pav. Taško atraktorius: rodyklės reiškia trajektorijas, kurios prasideda skirtinguose taškuose, bet sueina į tą patį pusiausvyrinės sistemos tašką.

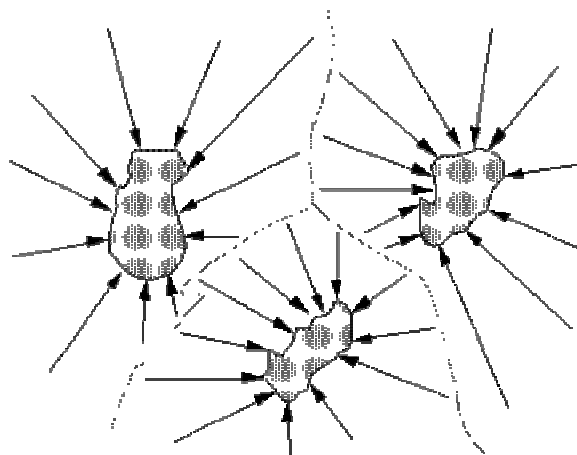
Dabar panagrinėsime netiesinę sistemą. Tai reiškia, kad dabar mes dar pridėsime jėgą, kuri sustiprina skirtumus. Dviejų įtakojančių veiksnių kombinacija, iš kurių vienas slopina, o kitas sustiprina, gali iššaukti pačius sudėtingiausius poelgius. Patį paprasčiausias – tik reguliarus svyravimas, kuris niekada nesustoja, kaip laikrodžio švytuoklė. Šis judėjimo pavyzdys taip pat yra atraktorius, taip kaip skirtingos švytuoklės padėties sueis į tą pačią periodinę trajektoriją. Bet toks atraktorius daugiau nesusideda iš vienintelio taško, bet susideda iš uždaros, vienalytės taškų linijos. Tai vadinama ribiniu ciklu, todėl kad tai sudaro uždara trajektoriją, kurioje sistema nusistovi.



2 pav. Vienos dimensijos atraktorius arba ribinis ciklas. Rodyklės reiškia trajektorijas, parsidedančias ne atraktoriuje, bet pasibaigiančios besitęsiančiame atraktoriaus cikle.

Kai nelinijinės sistemos tampa sudėtingesnės, tai gali atsirasti ir sudėtingesni atraktoriai. Užsibaigianti trajektorija, kurioje sistema nusistovi, gali turėti labai netaisyklingą formą, be jokio aiškaus periodiškumo. Bet vis tiek ši galima trajektorija dar vis yra atraktorius, dėl to, kad kaimyninė trajektorija įsipina į ją, prarasdama galimybę iš jos išeiti. Bendru atveju, atraktorius – galimų būsenų sritis, į kurią sistema gali įeiti, bet iš jos išeiti nebegali. Ta prasme, kad atraktorius panašus į “juodąją skylę”, kuri visą laiką kaupia į save materiją, bet niekada neleidžia jai iš jos išeiti. Ta sritis gali būti skirtingų dimensijų, iš kurių nulinės dimensijos atraktorius yra taškas, vienos dimensijos atraktorius yra ribinis ciklas, tai yra patys paprasčiausi atvejai. Atraktoriai su trupmeniniais skaičiais yra vadinami keistaisiais atraktoriais. Trajektorijos, nesusimaišiusios ir nesudarančios keistojo atraktoriaus yra visiškai chaotinės.

Kita nelinijinių sistemų ypatybė yra tokia, kad jos turi bendrai keletą atraktorių. Paprasta termodinaminė sistema, iš kitos pusės, turi tik vieną atraktorių su maksimalia būsenos entropija. Kai yra daugiau nei vienas atraktorius, išskyla pagrindinis klausimas, kuriame iš tų atraktorių sistema baigiasi. Įsivaizduokite, kad kiekvienas atraktorius yra ežeras arba jūra, o trajektorijos, įeinančios į atraktorių, yra upės. Priklausomai nuo to, kur lyja, lietus lis arba į vieną, arba į kitą upę, kuri įtekės arba į vieną ežerą, arba į kitą. Visa sritis, esanti aplink upę, yra jos baseinas. Taip ir atraktorius turi savo baseiną, kuris yra artimiausia sritis tokioje tai būsenoje, kad visos trajektorijos, prasidedančios toje srityje, baigtųsi atraktoriuje. Baseinai, priklausantys skirtingiems atraktoriams, atskirti plona riba, kuri gali turėti labai netaisyklingą formą. Labai sunku atskirti, kuris baseinas kuriam atraktoriui priklauso. Net mažiausias svyravimas gali sistemą išvesti į vieną ar kitą baseiną, į vieną ar kitą atraktorių (3 pav.). Tokios ribos, skiriančios atraktorių, atsiradimas vadinamas bifurkacijomis. Arti ribos sistema elgiasi chaotiškai.



3 pav. Trys atraktoriai su kai kuriomis trajektorijomis, kurios įeina į juos. Jiems priklausantys baseinai atskirti punktyrine linija.

Kai dinaminei sistemai yra atliekamas spaudimas, pavyzdžiui, padidinama energija arba srovė per ją, atraktorių skaičius turi tendenciją didėti. Didesnė energija leidžia labiau padidinti mažus skirtumus ir todėl labiau galimi skirtingi elgesio tipai. Priimkime, kad mes pradėdame nuo vieno atraktoriaus, kai padidinsime spaudimą, atraktorių suskils į du atraktorių. Sistema dabar turės du stabilūs elgesio pavyzdžius. Pavyzdžiui, priimkime, kad vanduo teka čiaupu. Kai vanduo teka labai lėtai, periodiškai išlaša lašai. Kai čiaupą atsukame daugiau, yra du galimi elgesio variantai: arba greičiau lašės lašai, arba pradės plona srovele tekėti vanduo. Kartais turime tik vieną pavyzdį. Kai spaudimas didėja, atraktorių vis daugėja. Iš pradžių būna tik 4, po to 8, toliau 16 ir t.t. Atraktorių skaičius pasidaro begalinis ir sistema netvarkingai šokinėja nuo vieno prie kito visą laiką. Tai yra chaosas. Sistemos elgesys tapo visiškai neprognozuojamas. Grįžtant prie vandens lašėjimo, taip atsitinka tada, kai čiaupas atsukama visu pajėgumu ir vanduo pradeda tekėti turbulentiškai (1).

Chaotiniai atraktoriai

Lorenz'o atraktorių

Vieną kartą Edward Lorenz'as ieškojo būdo sumodeliuoti dujinės sistemos vyksmo chaotinį modelį. Lorenz'as pasinaudojo keliomis Navier-Stokes lygybėmis, kurios buvo naudojamos hidrodinamikoje. Jis jas supaprastino ir gavo lygčių sistemą:

$$dx/dt = \text{delta} * (y - x)$$

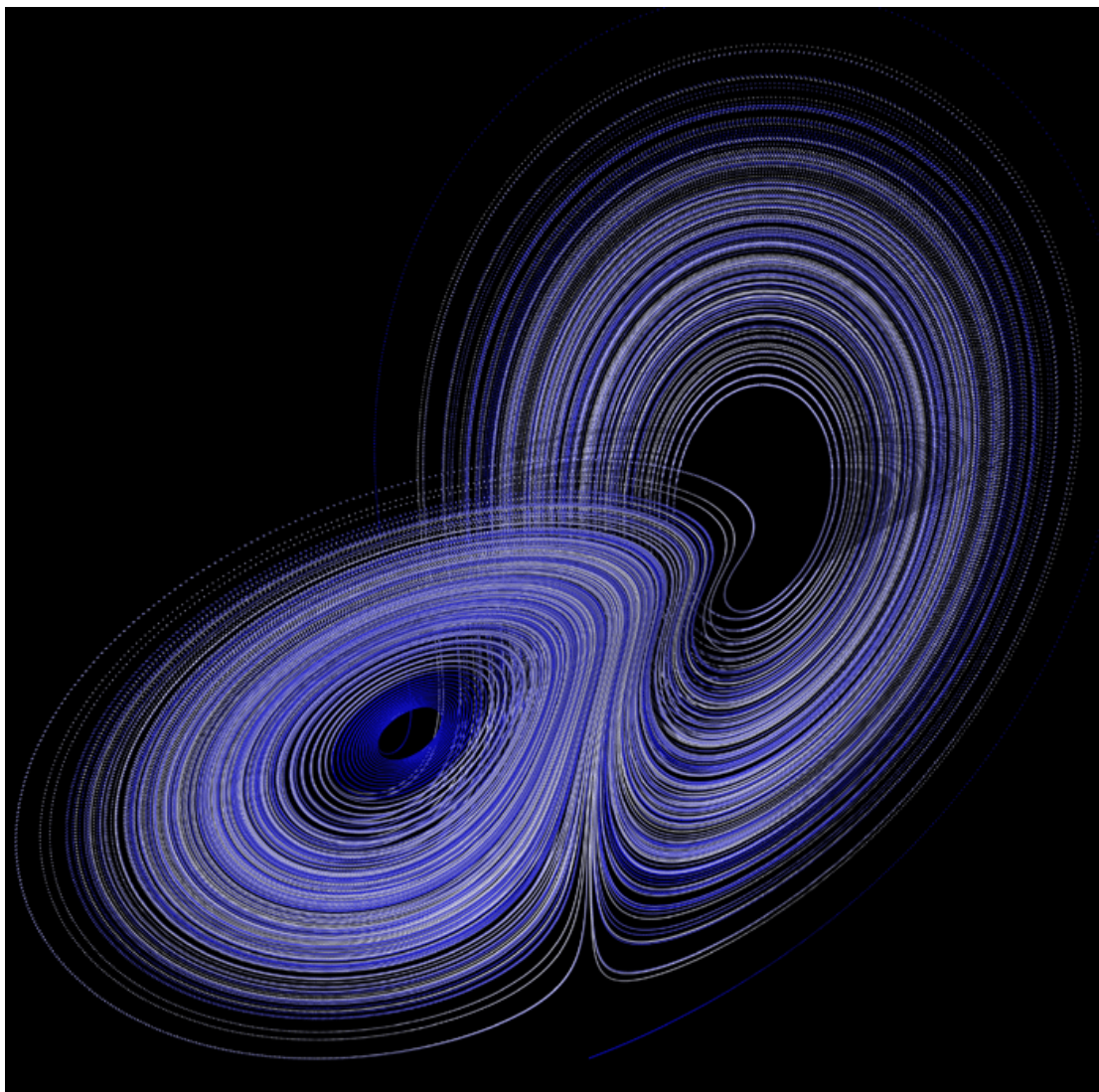
$$dy/dt = r * x - y - x * z$$

(1)

$$dz/dt = x * y - b * z$$

Čia delta reiškia "Prandtl numerį". Šis skaičius, kurio reikšmės visai nebūtina žinoti, yra skysčio klampos koeficientas esant medžiagos šilumos pralaidumui. Reikšmė, kurią naudojo Lorenz'as buvo 10. Kintamasis r rodo dujinės sistemos temperatūrų skirtumą tarp aukščiausios ir žemiausios reikšmių. Lorenz'o atraktorių tipo pavyzdyje šis dydis dažniausiai yra lygus 28. Kintamasis b yra dėžutės, kuri naudojama dujinės sistemos laikymui, didžiausios angos reikšmė. Lorenz'as pasirinko 8/3 reikšmę, ši reikšmė yra pati paprasčiausia piešiant atraktorių. Lygybėje esanti x reikšmė reiškia cilindro rotacijos koeficientą, y reiškia temperatūros skirtumą priešingose cilindro pusėse ir kintamasis z reiškia sistemos nukrypimą nuo linijos, vertikali diagramos linija yra temperatūros ašis.

Šios diferencinės lygtys suvedamos į kompiuterį. Kompiuteris piešia trijų dimensijų piešinį, kurio nei viena forma nepanaši viena į kitą. Šio pavyzdžio geometrinė struktūra arba kreivių kompleksas dabar yra žinomas kaip Lorenz'o atraktoriaus bangos, kurios išeina viena iš kitos. Padarius projekciją į x-z plokštumą, atraktorių atrodo kaip drugelis, y-z plokštumoje Lorenz'o atraktoriaus projekcija primena pelėdos kaukę (4 pav.).



4 pav. Lorenz'o atraktoriaus projekcija į y-z plokštumą.

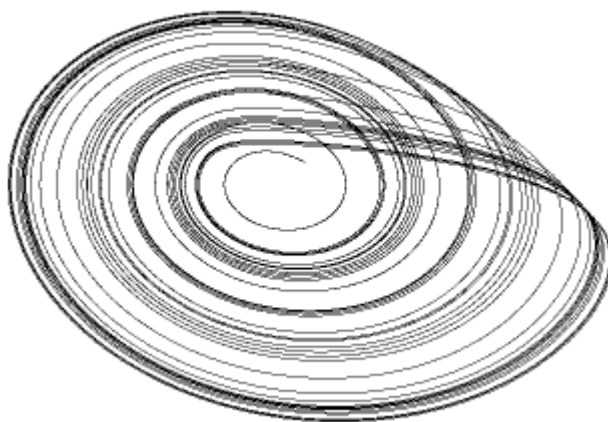
X-y plokštuma dažniausiai matoma kaip blyksintis trijų dimensijų atraktorius, tai atrodo kaip du popieriaus lapai paralelinėse, bet skirtingose plokštumose, sujungti virvutėmis. Kai brėžiamas Lorenz'o atraktorius, sujungimai turi būti piešiami iš vieno taško ir turi pradėti banguoti, dešinysis išorinis drugelio sparnas. Sūkurys eina link kairiojo sparno į centrą. Atraktorius tęsia bangavimą pirmyn ir atgal tarp dviejų sparnų, ir šis vyksmas yra atsitiktinis, jis gerai atspindi chaoso procesą (2).

Rosler'io atraktorius

Rosler'io atraktorius nėra žymiausias atraktorius, bet jis pakankamai gražus atraktorius, kuris panašus į kriauklę (5 pav.). Šį atraktorių aprašo Navier-Stokes lygybės:

$$\begin{aligned}
 dx/dt &= -y - z \\
 dy/dt &= x + Ay \\
 dz/dt &= B + xz - Cz
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

A, B ir C – konstantos.



5 pav. Rossler'io atraktorius

Unikali šio atraktoriaus savybė, kad jis yra išdėliotas ryšiais. Kad suprasti šiuos ryšius, buvo atliktas eksperimentas. Pasinaudota Cantor'o serija. Cantor'o seriją lengvą sudaryti; paimama linija ir padalinama į tris dalis, vidurinė dalis ištrinama. Lieka dvi linijos. Toliau vėl tos dvi linijos padalinamos į tris dalis ir vidurinė ištrinama ir t.t. Taip gaunama Cantor'o serija (6 pav.). Taip gaunamas neribotas skaičius neribotai mažų taškų sudėliotų į apibrėžtą formą.



6 pav. Cantar'o serija

Paimamas paskutinis galimas pakartojimas. Randamas ir pažymimas vidurinis taškas. Pakartojimai apsukami aplink vidurio tašką ir gaunamas Cantor'o taikinyš. Taip gaunamas neribotas skaičius koncentrinų apskritimų, sutvarkytų taip, kad jei paimsime iš jų vieną riekę, tai pasibaigia Cantor'o serijos dulkėmis. Rossler'io atraktoriaus išsidėstymas ryšio tipo, kuris duoda suprasti, kad gal būt jis yra giminingas Cantor'o serijai (3).

Demonstracinis bandymas: Chameleonas

Tam, kad vizualiai galėtume pamatyti, kas yra atraktorius, galime atlikti bandymą, kuris vadinasi „Chameleonas“. Šiuo bandymu bus parodoma atraktorių serija, kai iš vieno atraktoriaus pereinama į kitą. Kad atlikti šį bandymą, mums reikės: 5 kolbučių, į kurias turi būti įpilti reagentai:

1. į pirmą kolbutę įpilame 1 ml trivalentės geležies chlorido (FeCl_3 0,15 M) ir 1 ml druskos rūgšties (HCl 2 M);

2. į antrą kolbutę įpilame 1 ml geltonosios kraujo druskos ($K_4[Fe(CN)_6]$ 0,5 M);
3. į trečią kolbutę įpilame 1 ml kalio šarmo (KOH 9 M);
4. į ketvirtą kolbutę įlašiname 10 lašų fenoftaleino;
5. į penktą kolbutę įpilame 1 ml druskos rūgšties (HCl 1:1).

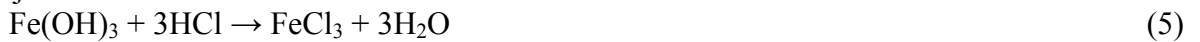
Tada į pirmą kolbutę įpilame 150 ml distiliuoto vandens, vanduo išlieka bespalvis, nenusidažo jokia spalva, tai reiškia, kad supylus reagentus ir vandenį niekas nevyko. Po to į antrą kolbutę pilame pirmosios kolbutės turinį ir matome, kad vanduo nusidažo mėlyna spalva. Įvyko reakcija ir reakcijos produktas vandenį nudažė mėlynai.



Gavome pirmą atraktorių, kurio spalva yra mėlyna. Toliau antros kolbutės turinį, mėlyną atraktorių, pilame į trečią kolbutę. Įvyko reakcija:



Vanduo nusidažė geltona spalva, iš vieno atraktoriaus perėjome į kitą, gavome geltoną atraktorių. Toliau visą tai pilame į ketvirtą kolbutę, kurioje yra fenoftaleinas. Šį kartą spalva pasikeičia dėka indikatoriaus fenoftaleino ir iš geltonos vanduo tampa avietinės spalvos. Gavome trečią atraktorių avietinės spalvos. Ir galiausiai ketvirtos kolbutės turinį pilame į penktą. Vyksta reakcija:



Vandens spalva tampa tamsiai žalia, beveik mėlyna, tai yra paskutinis atraktorius.

Atlikę šį paprastą bandymą, pamatėme atraktorių seriją, kaip iš vieno atraktoriaus pereinama į kitą. Jei esant tam tikroms sąlygoms, atlikus tam tikrus veiksmus sistema eina į tam tikrą būseną ir ta būsena yra stabili laike, t.y. jos parametrai (mūsų atveju – spalva) išlieka ilgai, tai yra atraktorius.

Literatūra

1. <http://pespmc1.vub.ac.be/ATTRACTO.html>
2. <http://www.zeuscat.com/andrew/chaos/lorenz.html>
3. <http://www.zeuscat.com/andrew/chaos/rossler.html>

Laboratorinis darbas Nr. 3.
BELOUSOVO – ŽABOTINSKIO REAKCIJA.
Paruošė Sigutė Čižauskaitė

Turbūt visi turime bendrą supratimą apie periodiškumą. Pavyzdžiui, stebime bangas paplūdimyje, mėnulio fazių kitimą, vaiko supimą lopšyje, laikrodžio švytuoklės svyravimą ir t.t. Kiekvienas jaučiame savo asmeninius paros ritmus ir kaip kasdieninė veikla priklauso nuo “vidinio laikrodžio”.

Kol kitų mokslo disciplinų specialistai tyrė periodiškumą, t.y. fizikai nagrinėjo švytuokles, biologai paros ritmus, o matematikai sinusoidines bangas, - chemikai taip pat domėjosi šia sritimi ir tebesidomi iki šiol. Nors ilgai buvo įrodinėjama, kad kai kurių reakcijų greičiai kinta periodiškai, daugelis chemikų manė, kad tai gali prieštarauti antrajam termodinamikos dėsnui. Pusiausvyrinių termodinamikos sąvokų negalime taikyti nepusiausvyrinėms sistemoms. Visgi 1951 metais biofizikos instituto (Sovietų Sąjungoje) direktorius Borisas P. Belousovas (Boris P. Belousov) pranešė vienam moksliniam žurnalui apie osciliuojančios cheminės reakcijos mechanizmą. Redaktorius jį atmetė kaip visiškai neįmanomą. O Artūras K. Klarkas (Arthur C. Clarke) šios kvailystės esmę užfiksavo pirmajame Klarko dėsnyje:

”Jei pasižymėjęs ir pagyvenęs moksininkas teigia, kad kažkas yra įmanoma, jis yra beveik teišus. Jei jis teigia, kad kažkas yra neįmanoma, tai labai tikėtina, kad jis neteišus.”

Belousovas bandė sumodeliuoti Krebso ciklą. Ir visai atsitiktinai jis nustatė, jog citrinų rūgšties tirpalas, parūgštintas bromatas (BrO_3^-) ir cerio druska osciliuoja periodiškai geltona- bespalve spalvomis. Tačiau dėl anksčiau minėto nepripažinto paaiškinimo dėl cheminių osciliacijų, publikuotas darbas nebuvo išspausdintas dar keletą metų.

Dar po kelerių metų tuo susidomėjo kitas rusų biofizikas Anatolijus M. Žabotinskis (Anatol M. Zhabotinsky). Jis patobulino reakciją, citrinų rūgštį pakeisdamas malono rūgštimi. Ir ištyrė, kad ploną homogeninį tirpalo sluoksnį palikus ramioje padėtyje, pamatysime gražius geometrinius koncentrinus lankus ir Archimedines spirales, sklindančias iš vidurio. Reakcija osciliuoja ir erdvėje, ir laike. T.y. vadinama erdvės ir laiko oscilatoriumi. Nepaisant mokslinio žurnalo redaktorių pirminio nepripažinimo, Žabotinskis pagaliau sugebėjo įkalbėti keletą laikraščių išspausdinti straipsnį apie taip vadinamą Belousovo – Žabotinskio (BZ) reakciją. Įrodymas buvo neabejotinai geras: cheminės reakcijos gali periodiškai osciliuoti.

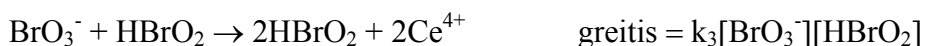
Laiko oscilatoriaus pavyzdys- KBrO_3^- , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 tirpalai, paruošti pakaitintame H_2SO_4 tirpale. Chronografas fiksuoja maždaug 4 sekundžių periodą, kol manganas “svyruoja” tarp 2 oksidacijos būvių.

Belousovo – Žabotinskio reakcija

Yra manoma, kad Belousovo-Žabotinskio reakcijos metu gaunamas homogeninis tirpalas išlieka stabilus. Tačiau begalė cheminių rūšių koncentracijų yra duotos stochastinėms fliktuacijoms mažose srityse. Taip yra todėl, nes yra galimybė, kad koncentracija tam tikrose tirpalo vietose bus aukštesnė nei vidutinė koncentracija. Kai fliktuacija yra naudingesnė iniciavimui, raudono fono centre atsiranda mėlyna dėmė. Dėl difuzijos spinduliui didėjant į išorę, ta dėmė skatins reakciją toliau. Tačiau procesui tęsiantis, dėmės vidus osciliuoja atgal, vėl virsta raudona. Paskui reakcijos bangos sklinda formuodamos estetiškai patrauklius ir ryškius panašios geometrijos modelius.



Bet Belousovo –Žabotinskio reakcija vis tiek buvo nesuprantama, kol kas tinkama tik išpūdingoms demonstracijoms. Ir tik 1970 metais Ričardas M.Noyes’as, Ričardas J.Field’as ir Endre Koros’as rimtai užsiėmė tyrimais Oregono universitete. Jie pasiūlė sunkų 18 reakcijų ir 21 atskirų cheminių reakcijų mechanizmą, besibaigiantį greičio lygtimis išpūdingoje ir bauginančioje sistemoje. Nei chemikams, nei matematikams ši schema buvo neįveikiama ir nesuprantama. Todėl yra pateikiamas supaprastintas Fields’o-Loros’o-Noyes’o modelis, kurį sudaro šios reakcijos ir jų greičio lygtys:



Čia

B- oksiduojanti organinė dalis,

f- stochiometrinis faktorius (organinės chemijos įvedimo sutrumpinimas).

Koncentracijos matuojamos moliais litre, t.y. tūrio vienetu.

Be to, k yra greičio konstanta, priklausanti nuo temperatūros, surandama eksperimentiškai.

Supaprastinimui reagentus galime pažymėti taip:

A	BrO_3^-
B	[Org]
P	HOBr
X	HBrO ₂
Y	Br^-
Z	Ce^{4+}

Kai A ir B yra konstantos, tada greičio lygtys tokios:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AY - k_2 XY + k_3 AX - 2k_4 X^2$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1AY - k_2XY + \frac{1}{2}fk_cBZ$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_3AX - k_cBZ$$

Konstantos pagal Field'ą, Noyes'ą ir Koros'ą yra:

$$k_1 = 1.28\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 2.4 \times 10^6\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 33.6\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 3 \times 10^3\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_c = 1\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Sutvarkome dimensiškai:

$$x = \frac{2k_4X}{k_3A}$$

$$y = \frac{k_4Y}{k_3A}$$

$$z = \frac{k_c k_4 B Z}{(k_3 A)^2}$$

$$\tau = k_c B t$$

ε , ε' ir q gausime pagal lygtis:

$$\varepsilon = \frac{k_c B}{k_3 A}$$

$$\varepsilon' = \frac{2k_c k_4 B}{k_2 k_3 A}$$

$$q = \frac{2k_1 k_4 B}{k_2 k_3 A}$$

Diferencines lygtis dar supaprastinam:

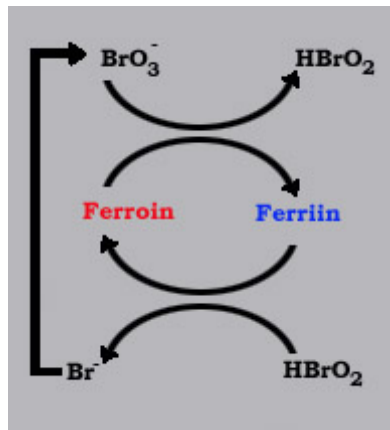
$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{qy - xy + x(1-x)}{\varepsilon}$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{-qy - xy + fz}{\varepsilon'}$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - z$$

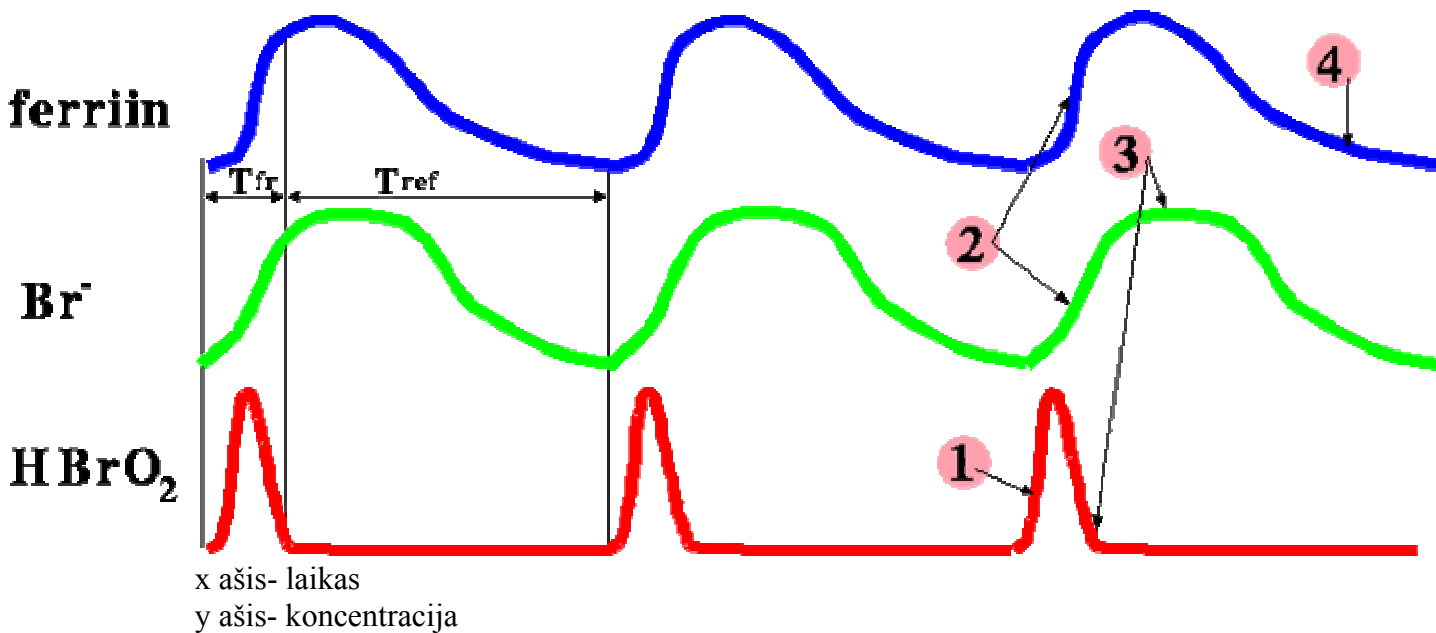
Aišku, stengiantis sistemą padaryti bedimensinę, prarandamas tiesioginis fizikinis žymėjimas. Bet bedimensinė sistema gali duoti santykinės medžiagų koncentracijas. Ši dif.lygčių sistema sunkiai išsprendžiama analitiškai. Teisingesnis skaičiavimo būdas.

Žabotinskio pasiūlyta supaprastinta schema:



1. (viršutinė dalis) HBrO_2 įtraukiamas į autokatalizės reakciją. Jo kiekis eksponentiškai didėja laike. Kitas proceso rezultatas- ferino (feroino oksiduotos formos) susidarymas. Stebint šį procesą matome spalvų kitimą iš raudonos (feroino) į mėlyną (ferino).
2. Kai ferino kiekis išauga dėl jo sąveikos su organiniais komponentais, tada ferinas virsta feroinu (1 elektrono transportavimas į molekulę). Ir šios reakcijos rezultate turime bromido jonų (apatinė dalis).
3. Bromidas yra geras autokatalizės inhibitorius (lėtiklis). Dėl bromido sustoja HBrO_2 susidarymas ir jo kiekis sumažėja.
4. Aktyvus procesas prasideda, kai feroinas lėtai pakeičia feriną (mėlyna spalva virsta raudona). Laikui bėgant terpė virsta raudona, surišami bromido jonai ir sistema kartoja si nuo punkto 1.

Pagrindinių BZ reakcijos komponentų kitimas laike:



“Pirštai” dešinėje pusėje atitinka prieš tai išvardintus BZ reakcijos žingsnius.

Pastaba: čia yra 2 skirtingos laiko skalės, t.y. greiti procesai (T_{fr}) ir lėti procesai (T_{ref} – $T_{refractoriness}$).

Demonstracinis bandymas

Sukūrus mažo tikslumo, tik nuspėjamą, matematinį modelį norėta patikrinti tą tikslumą. Galiausiai eksperimentas buvo atliktas. Daug darbo ir laiko buvo praleista, kad sėkmingai įvykdyti sudėtingą Belousovo – Žabotinskio reakciją. Laimei, darbas nenuėjo veltui. Belousovo – Žabotinskio reagentų tirpalas buvo paruoštas, indikatoriumi naudojant feroiną. Anksčiau minėtame matematiniam modelyje, kad pamatyti išpūdingas bangas, buvo naudoti cerio jonai (Ce^{4+}). Šiame eksperimente vis dėlto dirbta su feroinu tam, kad geriau vizualiai matytume reakciją, nors feroinas taip pat reaguoja kaip cerio jonai.

Naudojami indai:

- Erlenmejerio kolba su kamščiu
- Petri lėkštelė
- pipetė (2 ml)
- kriaušė
- matavimo kolba (50 ml ir 100 ml)

Medžiagos:

- 0,5M natrio bromatas $NaBrO_3$
- 1,5M malono rūgštis $COOH-CH_2-COOH$
- 5M sieros rūgštis H_2SO_4
- 0,01M feroinas
- 0,3M natrio bromidas $NaBr$

Erdvinės osciliacijos paruošimas:

Į Erlenmejerio kolbą įpilame 15 ml bromato, 3 ml malono rūgšties, 2 ml sieros rūgšties ir 5 ml bromido tirpalų. Iš įpiltos bromido tirpalo dalies, pirmiausia, išsiskiria bromas. Todėl kolbą užkemšame kamščiu ir lėtai purtome tol, kol išnyksta ruda bromo spalva. Ir tik tada įpilame 5 ml feroino tirpalo, nes kitu atveju bromas suardys indikatorius, t.y. feroiną. 2-3 mm aukščio Petri lėkštelės užpildome gautu tirpalu, ir kaip galima ramiau padedame. Po kurio laiko (20-30 min) galime stebėti koncentrinis raudonus ir mėlynus ratilus. Likusią dalį tirpalo pritraukiame į pipetę ir taip pat po kiek laiko galime stebėti vertikaliai kintančias spalvas.

Laiko osciliacijos paruošimas:

Į Erlenmejerio kolbą įpilame 8 ml bromato, 10 ml malono rūgšties, 10 ml sieros rūgšties, 7 ml vandens ir 4 ml bromido tirpalų. Kolbą užkemšame kamščiu, lengvai purtome, kol išsiskiria bromas. Bromui išsiskyrus (ruda spalva išblunka), įpilame 1 ml feroino tirpalo ir ramiai paliekame iki reakcijos pradžios. Po trumpo laiko prasidės raudonai- mėlyna osciliacija.

Paaškinimas:

Osciliacijos reakcija, kaip pagrindinė reakcija, vyksta savarankiškai tol, kol pasiekama pusiausvyros būseną. Vėliau reikalingos kelios surišančios reakcijos, kurios turi skirtingas jungimosi konstantas. Tai galima palyginti su laikrodžiu. Laikrodžio švytuoklė svyruoja tarp kelių padėčių, taip ir čia stebimas periodiškai spalvinės terpės švytavimas su tam tikru laiko periodu. Surišanti (jungimosi) reakcija atsiranda dėl šio modelio, dėl viduje vykstančių kinetinės ir potencinės energijos pasikeitimų.

Suminė reakcija- tai organinės rūgšties (malono) oksidacijos natrio bromatu, esant feroino katalizatoriui:



Bet pasitaiko ir tarpinių produktų, t.y. bromas, kuris išgaruoja reakcijos pradžioje. Taip pat ir anglies dvideginis (CO_2), atsiranda reakcijos pabaigoje, išeinantys mažų burbuliukų pavidalu.

Sistema pastoviai švytuoja tarp oksidacinės ir redukcinės aplinkos.

Originalioje reakcijoje, kurią aprašė Belousovas ir Žabotinskis, cerio jonai tarnavo kaip katalizatorius redokso sistemoje ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Be cerio jonų yra ir kitos redokso poros, ypač tinkamas feroinas (redukuotas \rightarrow oranžinė \rightarrow raudona, oksiduotas \rightarrow mėlynas).

Laiko osciliacijai reikia nesumaišyti tirpalo, jei sistema išmaišoma, tada ji iš karto oksiduojasi arba redukuojasi. O jei nesumaišoma, tada tirpalo plonas sluoksnis, jo maža mikro būklė, pastoviai keičia spalvas.

Išvados

Iki 1980 metų visi cheminiai (ne biologiniai) osciliatoriai buvo surasti atsitiktinai. Nuo tada atrasta daugybė cheminių reakcijų. Chemikai ir matematikai nagrinėdami osciluojančias reakcijas priėjo prie dif. lygčių teorijos taikymo. Matematikų žodyno neapriboja žodžiai- “bifurkacija” ir “nelinijinė(nonlinear)dinamika”. Matematiniai nauji klausimai iškyla remiantis ieškojimais laboratorijoje. Trisdešimt metų senumo metodas – vienintelis sprendžiant tokio tipo problemas. Šiuolaikiniai tyrinėjimai telkiasi ties bangos sklidimu ir raštų susidarymu nehomogeninėse sistemose. Šios problemos veda prie labai sudėtingų dalinių diferencinių lygčių sistemų.

Taigi visuose moksliniuose tyrimuose iškyla atsakymo reikalaujantis klausimas: Kam to reikia? Be estetinio malonumo Belousovo – Žabotinskio reakcija atsikartoja gyvų organizmų periodiniuose reiškiniuose: širdies plakimas, paros ritmas, svyravimai hormonų lygyje ir t.t. Galų gale, Belousovo – Žabotinskio reakcija – cheminė reakcija. Taigi nagrinėdami reakciją, mes daugiau išmanysime ir pačią chemiją gyvenime, gal net surasime atsakymą į Ervino Šriodingerio fundamentalų mokslinį klausimą: kas mes esame?

Laboratorinis darbas Nr. 4.
HISTEREZĖ CHEMINĖSE SISTEMOSE.

Paruošė Vilma Milerienė

Terminas *histerezė*, išvertus iš graikiško žodžio $\upsilon\sigma\tau\epsilon\rho\acute{\epsilon}\sigma\sigma$, reiškia atsilikimas, pavėlavimas. Šį terminą pirmą kartą pavartojo 1882 m. Ewing'as kalbėdamas apie feromagnetizmą. 1937 m. Landau pasiūlė bendrą fazių perėjimo teoriją, kuri paaiškino keletą histerezės fenomenų. Patį pirmutinį histerezės modelį pasiūlė lordas Rayleigh 1887 m. Histerezės kreives 1905 m. pradėjo nagrinėti Madelung'as.

Skiriama keletą histerezės rūšių: elastinė, magnetinė, feromagnetinė ir kt.

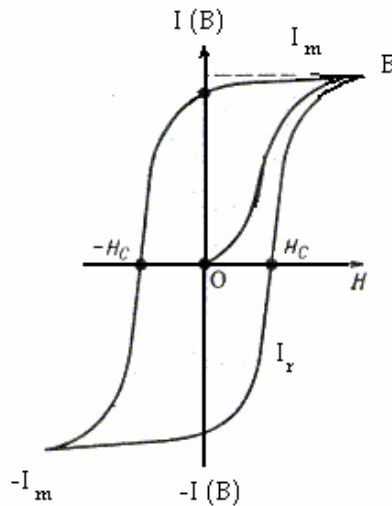
Histerezė– tai reiškinys, kai fizikinis dydis, charakterizuojantis kūno būvį (pvz. įmagnetinimas) , nevienareikšmiškai priklauso nuo fizikinio dydžio , charakterizuojančio vidines sąlygas (pvz. magnetiniai laukai). *Histerezė* pasireiškia ir tais atvejais, kai duotu laiko momentu kūno būvis yra nulemiamas vidinių sąlygų ne tik tuo, bet ir ankstesniu laiku momentu. Nevienareikšmė dydžio priklausomybė stebima įvairiuose procesuose, t. y. keičiant kūno būvį visada reikalingas laiko apibrėžtumas (reakcijos laikas) parodantis, kad reakcija atsilieka nuo ją sukėlusios priežasties. Šis atsilikimas tuo mažesnis, kuo lėčiau keičiasi vidinės sąlygos. Tačiau kai kuriems procesams atsilikimas sulėtinant vidinių sąlygų pasikeitimus nesumažėja. Tokiais atvejais nevienareikšmė dydžio priklausomybė vadinama histerezine, o pats reiškinys *histereze*.

Histerezė stebima įvairiose medžiagose ir skirtinguose fizikiniuose procesuose. Labiausiai išnagrinėta yra magnetinė, elastinė ir segnetoelektrinė *histerezė*.

Magnetinė histerezė– nevienareikšmiška (negrįžtama) magnetiškai tvarkingos medžiagos įmagnetinimo M (magnetizmas, pvz. fero arba feromagnetiko) priklausomybė nuo vidinio magnetinio lauko H cikliško kitimo (padidėjimo ir sumažėjimo). Bendra *magnetinės histerezės* egzistavimo priežastis yra magnetiniame būvyje esančio magnetinio lauko kitimas tam tikrame intervale , atsakančio už metastabilių junginių termodinaminio potencialo minimumą ir negrįžtamų perėjimų tarp jų. *Magnetinę histerezę* galima nagrinėti kaip pirmos rūšies magnetiškai orientuotų fazinių perėjimų pasireiškimą, kuriems tiesioginis ir grįžtamas perėjimas tarp fazių priklausomai nuo H vyksta dėl nurodyto junginio metastabilumo, skirtingų H reikšmių.

Magnetinė histerezė dažniausiai pasitaiko feromagnetinėse medžiagose (jų pvz. geležis, nikelis, kobaltas ir jų junginiai ypač su manganu, aliuminiu, chromu ir siliciu).

Kaip pavyzdys magnetinei histerezei aprašyti naudojamas visai neįmagnetintas geležinis stiebas ir jis įmagnetinamas vis stipresniu magnetiniu lauku kol pasiekiamas įmagnetinimo I (arba indukcijos B) kitimas, kuris pavaizduojamas grafiškai, x koordinačių ašyje atidedant H , o y ašyje I (arba B) reikšmės (1 pav.). Bandytas rodo, kad išoriniam laukui stiprėjant, I iš pradžių lėčiau, o vėliau staigiau didėja, laukui stiprėjant toliau, I stiprėjimas lėtėja ir stipriame magnetiniame lauke artėja prie prisotinimo reikšmės. Įmagnetinimo procesą grafiškai vaizduoja kreivė OB . Dabar, silpninant išorinį magnetinį lauką, išmagnetinama geležis. I reikšmės taip pat mažėja, bet ne taip greitai, kaip H ; I kitimas atsilieka nuo H kitimo. H reikšmę sumažinus iki nulio, I reikšmė sumažėja tik iki I_r reikšmės. I kitimą vaizduoja kreivė $I_m I_r$.

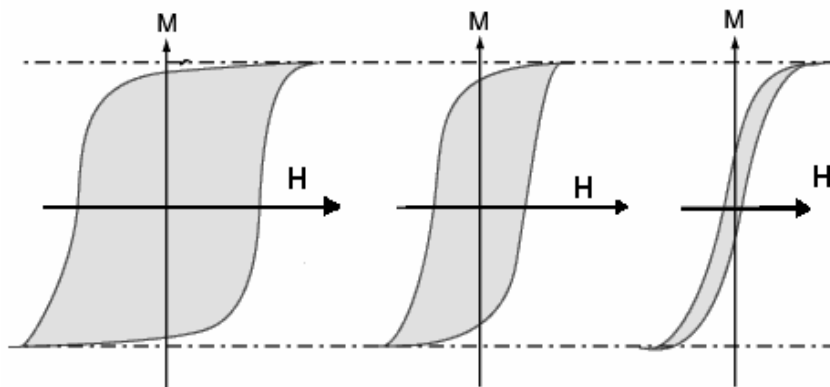


Panaikinus išorinį magnetinį lauką, likęs įmagnetinimas I_r vadinamas *liekamuoju magnetizmu*, arba *remanensija*. Tyrimais buvi įrodyta, kad geležinių vielų magnetizmas kartais siekia 85% buvusio didžiausio įmagnetinimo.

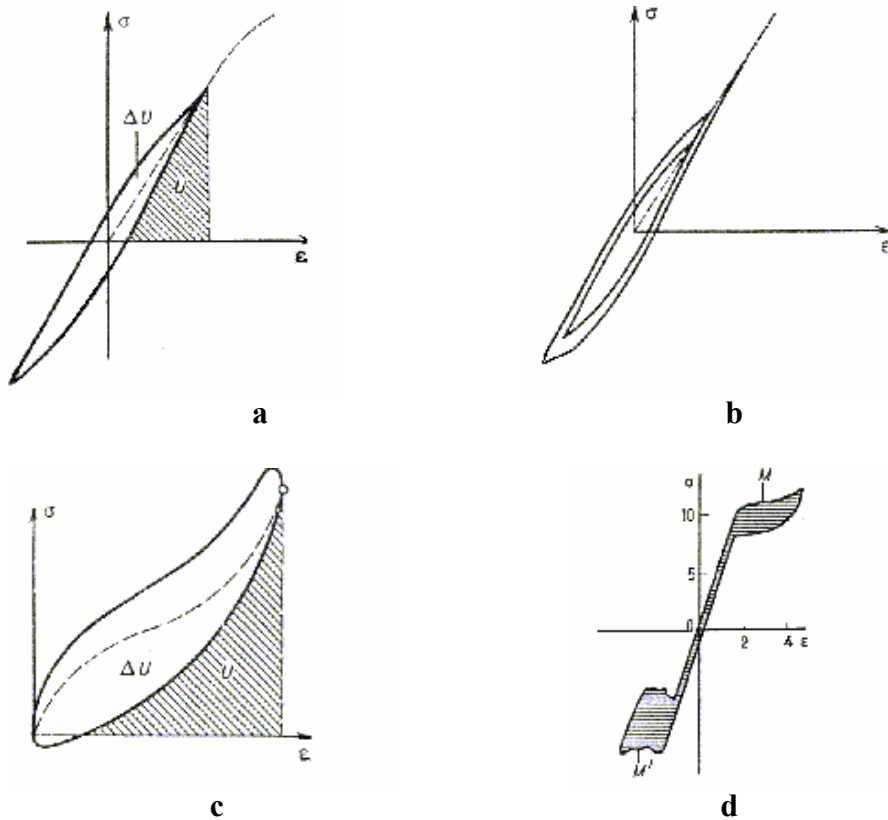
Norint panaikinti liekamąjį magnetizmą, geležis permagnetinama priešingos krypties magnetiniu lauku. Vėl stiprinant išorinį magnetinį lauką, tik jau pakeitus jo kryptį, iki dydžio H_c , kol visai išnyks įmagnetinimas I . Išorinio magnetinio lauko stiprumas H_c parodo liekamojo magnetizmo patvarumą. H_c vadinama sulaikomąja, arba koercityvine jėga. Toliau stiprinant magnetinį lauką, jau priešingos krypties įmagnetinimas greitai stiprėja ir artėja prie prisotinimo reikšmės $-I_m$, jo kitimą vaizduoja kreivės dalis $(-H_c - I_m)$. Jeigu dabar magnetinis laukas $(-H)$ vėl susilpninamas iki nulio ir, pakeitus vėl jo kryptis, sistiprinama iki pirmą kartą H_m , tai įmagnetinimas I iš pradžių silpnėja, ir esant $H=0$, pasidaro lygus $-I_r$, stiprumo $-H_c$ lauke $I=0$, o vėliau jis vėl stiprėja iki didžiausios reikšmės I_m . Ši I kitimą vaizduoja kreivė $(-I_m - I_r H_c I_m)$.

Toks geležies ir kitų feromagnetinių medžiagų magnetinių ypatybių kitimas vadinamas *histereze*, o grafiškai jų ciklinį permagnetinimą vaizduojanti kreivė – *histerezės kilpa*.

Įvairių feromagnetikų *histerezės* kilpos plotas yra nevienodas. Pvz., ketaus, ypač užgrūdinto plieno, *histerezės* kilpa turi didelį plotą, jų koercyvinė jėga didelė. o minkštos, ypač elektrolitiniu būdu gamintos (dinamo) geležies ir permalojaus *histerezės* kilpa siaurutė; tokių medžiagų koercyvinė jėga maža.



2 pav.: Histerezės kilpų tipai: 1. išlaikoma didelė elektriniu lauku prisotinta dalis kai pagrindinis laukas nutolęs, tai būdinga pastoviams magnetams; 2. kilpos plotas susijęs su nergijos sklaidos kiekio kitimu keičiantis elektiniam laukui; 3. būdinga transformatoriams ir motorų šerdims, mažinančioms energijos sklaidos kiekius. *Plastinė histerezė* – elastiško kūno deformacijos atsilikimas nuo fazinio įtempimo. Deformacijos priklausomybė ϵ nuo įtempimo σ duoda *histerezės* kilpą (3 pav.).



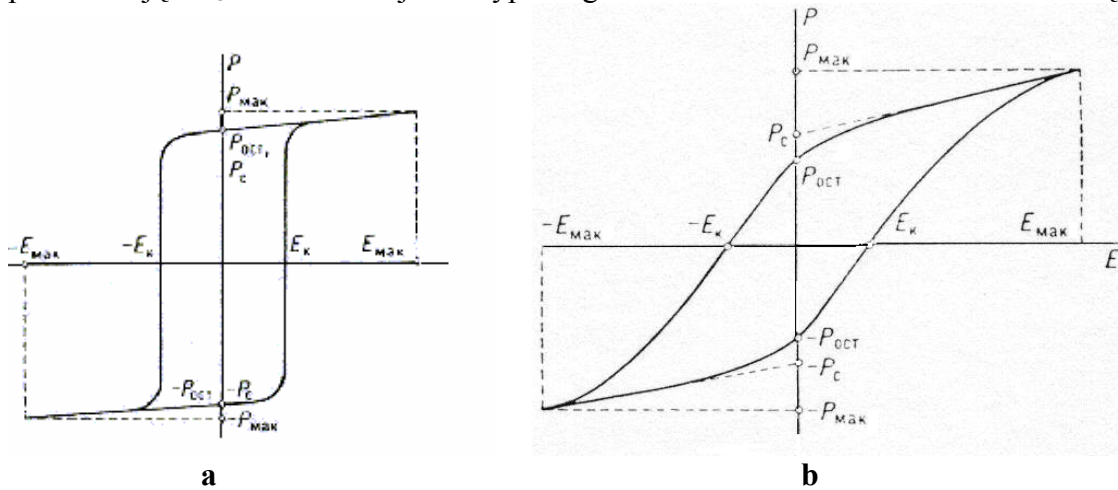
3 pav.: Elastinei histerezėi charakteringos kilpos: a– paprastas ciklinis įtempimas, b– esant svyravimo slopinimui, c– esant nelinejinėms guminių medžiagų elastingoms deformacijoms, d– esant grįžtamam martensitiniui (martencitnom) virsmui kristalinių kietų tirpalų.

Kilpos plotis ΔU proporcinga elatingumo energijos, perduotai kūnui, daliai. Norint įvertinti *histerezės* kilpos dydį, naudojamas $\Psi = \Delta U/U$ santykis, kur U – elastingos deformacijos energija, Ψ – kietųjų kūnų vidinės trinties matas (metalinėms medžiagoms $\Psi < 1$).

Skiriami du elastingos *histerezės* tipai: dinaminis ir statinis. Dinaminė histerezė stebima esant kintačiam cikliniam įtempimui, o statinė– tiek esant statiniam, tiek cikliniam įtempimams. Statinės histerezės priežastis yra kristalinėje gardelėje atsiradusi trintis dėl kristalų išsidėtymo kitimo.

Segnetoelektrinė histerezė– nevienareikšmiška segnetoelektrikų poliarizacijos P priklausomybė nuo vidinio elektrinio lauko E cikliško kitimo.

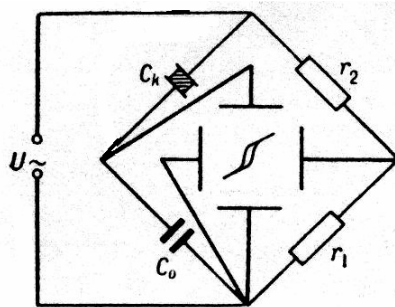
Segnetoelektriniai kristalai tam tikrame temperatūrų intervale turi spontaninę elektrinę poliarizaciją P_C . Poliarizacijos kryptis gali būti keičiama keičiant elektrinį lauką.



4 pav.: Poliarizacijos P priklausomybė nuo elektrinio lauko E : a– idealiame segnetoelektriko kristale, b– realiame segnetoelektriko kristale; P_{OCT} – atsiliekančioji kristalų poliarizacija kai $E=0$, E_K – lauko reikšmė, prie kurios vyksta persipoliarizavimas (koercityvinis laukas), P_{MAK} – maksimali poliarizacija, atitinkanti lauką E_{MAK} .

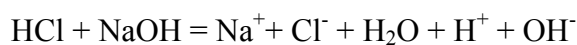
Esant idealiems monokristalams P_{OCT} artima P_C (4pav.,a). Realiuose kristaluose ir segnetoelektrinėje keramikoje P_{OCT} smarkiai skiriasi nuo P_C ir persipoliarizavimo procesas vyksta platesniame elektrinio lauko E reikšmių intervale (4pav.,b).

Segnetoelektrinės *histerzės* kreivių stebėjimui naudojama įvairiai modifikuotos Sojer'io–Tauer'io schemas (5 pav.).



5 pav.: Histerzės kilpų tyrinėjimo schema; C_K – kristalinis kondensatorius, C_0 – talpa ($C_0 \gg C_K$), r_1 ir r_2 – varžos.

Histerzės reiškinys stebimas ne tik su fizika susijusiuose procesuose, bet ir chemijoje, biologijoje bei kt. Kaip pavyzdį, puikiai iliustruojantį cheminę *histerzę* galima nagrinėti titravimą. Jei paimtume druskos rūgštį ir titruotume ją natrio šarmu, tai pagal Marty Feinberg'o teoremą *histerzė* šiuo atveju nebus stebima:



Tačiau jei vietoj druskos rūgšties paėmus sieros rūgštį, ta pati Feinberg'o teorema teigia, kad *histerzė* galima:



Tai aiškinama tuo, kad rūgšties kiekis didėja kol pasireiškia titravimas ir $\text{pH} \{-\log_{10}(\text{H}^+)\}$ krenta keliais vienetais. Tačiau rūgšties kiekio kitimą pakankamai sulėtinus pusiausvyros būvis rezultate išsilaiko. Greitas rūgšties kiekio kitimas sukelia netikėtą kinetinio elgesio pokytį, dėl to vėl didinant natrio šarmo kiekį sistemai sunkiau grįžti į pradinę būseną.

Esant tom pačiom ribinėm sąlygom vienu metu egzistuoja du (arba keli) stabilūs stacionarūs būviai. Sistemos vieno iš šių būvių pasirinkimas priklauso nuo eksperimentinių sąlygų. Todėl galima teigti, kad šių sąlygų kitimas sukelia pusiausvyros pokyčius ir apsunkina sistemos grįžimą į pradinį būvį.

Demonstracinis eksperimentas

Darbo priemonės:

1. cheminė stiklinė;
2. pipetė;

Reagentai:

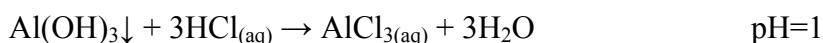
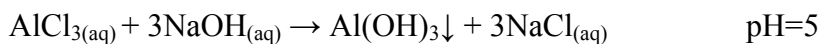
1. 10% AlCl_3 tirpalas;
2. 30% NaOH tirpalas;
3. 30% HCl tirpalas;
4. indikatorius metiloranžas.

Darbo eiga:

Į cheminę stiklinę įpilama 5 ml aliuminio chlorido tirpalo ir įlašinami keli lašai metiloranžo. Po to supilama apie 0,5 ml natrio šarmo, kad susidarytų $\text{Al}(\text{OH})_3$ nuosėdos (šarmo pilama mažiau, nes esant jo pertekliui susidariusios nuosėdos ištirpsta, dėl aliuminio hidroksido amfoteriškumo). Į susidarius nuosėdas lašinama druskos rūgštis ir stebimas nuosėdų ištirpimas. Proceso eigoje indikatorius keičia spalvą nuo oranžinės iki rožinės.

Bandymo metu atliktos reakcijos:

Reaguojant aliuminio chloridui su natrio šarmu pusiausvyra yra smarkiai pasislinkusi į dešinę pusę:



Laboratorinis darbas Nr. 5.
CHAOTINIS CHEMINĖS SISTEMOS PROCESO SCENARIJUS.
Paruošė Aleksandr Kosenko

Chaos teorija

Chaos teorija pastaruoju metu yra vienas iš moderniausių metodų, tiriant tokius dalykus, kaip finansinę rinką, matematinius modelius; taip pat panaudoja įvairiems biologiniams reiškiniams paaiškinti, fiziko-chemijoje, cheminėse sistemose, hidrodinaminėse sistemose ir t.t.

Taigi kas yra chaosas? Dabar chaosą apibrėžia taip. Chaosas - kraštutinis nenuspėjamas pastovus netiesinis sudėtingas judėjimas, kuris vyksta dinaminėse sistemose. Tačiau dar reikia pažymėti, kad chaosas nėra atsitiktinis reiškinys, nepaisant jo nenuspėjamumo savybės. Chaosas yra dinamiškai determinuotas (apibrėžtas). Iš pirmo žvilgsnio nenuspėjamumas ribojasi su atsitiktinumu, nes mes dažniausiai negalim nuspėti kaiptik atsitiktinius reiškinius. Tačiau chaosas nėra atsitiktinis reiškinys, jisai pavaldus savo dėsningumams. Pabandykim tai paaiškinti panaudojant ekonominės rinkos pavyzdį. Pagal chaoso teoriją, jeigu mes kalbame apie kainos chaotinį judėjimą, tai mes turim turėti omenyje ne atsitiktinį kainos judėjimą, o kitą, ypač tvarkingą judėjimą. Jeigu rinkos dinamika yra chaotinė, tai ji nėra atsitiktinė, nors ji vistiek lieka nenuspėjama.

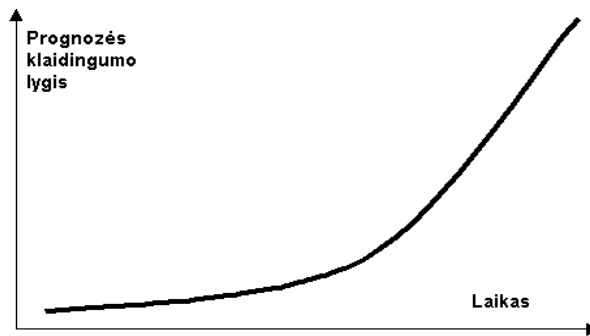
Chaos nenuspėjamumas paaiškinamas priklausomybe nuo pradinių sąlygų. Tokia priklausomybe rodo tai, kad net labai smulkios klaidos, matuojant tiriamo objekto parametrus, veda prie absoliučiai nenuspėjamų rezultatų. Tokios klaidos gali atsirasti dėl elementaraus nežinojimo visų pradinių sąlygų. kažkas būtinai bus nepastebėta, o tai reiškia, kad pačiame uždavinyje bus „vidinė“ klaida, kuri veda prie tam tikrų paklaidų prognozei. Pavyzdžiui neįmanoma daryti ilgalaikės orų prognozės, dėl netikslaus pradinių sąlygų žinojimo. Faktoriai, kurie įtakoja galutinį rezultatą, gali būti egzogeniniais (išoriniais) arba endogeniniais (vidiniais).

Kaip chaotinės elgsenos pavyzdį panagrėnkim biliardinio rutulio judėjimą. Galutinis rezultatas, šiuo atveju priklauso nuo gausybės faktorių: nuo smūgio tikslumo, nuo smūgio jėgos, nuo lazdos padėties, nuo rutulių kiekio ant stalo ir jų padėties ir t.t. Mažiausias netikslumas viename iš šitų faktorių veda prie nenuspėjamos rutulio padėties ant stalo. Maža to, net jei ir smūgis buvo atliktas puikiai, pabandykit nuspėti kur bus rutulys po 5-6 susidūrimų.

Panagrėnkim dar vieną pavyzdį kaip pradinės sąlygos įtakoja rezultatą. Įsivaizduokime akmenį, kuris stovi kalno viršūnėje. Reikia tik truputi jį pastumti ir jis nuriedės iki kalno papėdės. Aišku, kad labai mažas postūmio jėgos ir jo krypties pokytis, gali žymiai pakeisti vietą kur sustos akmuo. Bet yra vienas esminis skirtumas tarp pavyzdžio su akmeniu ir chaotinės sistemos. Pirmu atveju faktoriai, kurie vėkia akmenį jam krentant (vėjas, kliūtys, struktūros pakeitimai dėl susidūrimų ir kt.) jau ne taip stipriai įtakoja galutinį rezultatą lyginant su pradinėmis sąlygomis. Chaotinėse sistemose net maži pokyčiai žymiai įtakoja galutinį rezultatą ir ne tik dėl pradinių sąlygų, bet ir dėl bet kokių faktorių.

Taigi, viena iš pagrindinių išvadų chaoso teorijoje yra tai, kad – neįmanoma nuspėti ateities, dėl to kad visada bus klaidos matavimuose, kurios atsirado dėl nežinojimo visų faktorių ir sąlygų.

Dar viena iš pagrindinių chaoso teorijos savybių yra klaidos eksponentinis kaupimasis. Pagal kvantinės mechanikos dėsnius – pradinės sąlygos visada neapibrėžtos, o pagal chaoso teoriją – šitie neapibrėžtumai greitai didės ir viršys nuspėjamumo ribas. Antra išvada – prognozių tikrumas laike greitai krenta. (1.paveikslas)



1.pav. Eksponentinis prognozės tislumo mažėjimas.

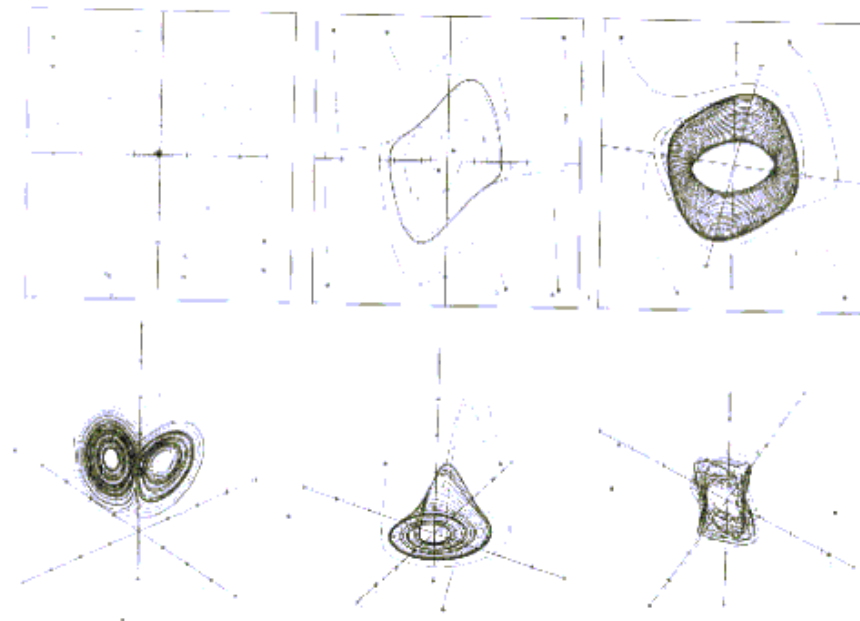
Dažnai sako, kad chaosas yra aukštesnė tvarkos forma, tačiau teisingiau laikyti chaosą kitokia tvarkos forma. Bet kurioje dinaminėje sistemoje tvarką keičia chaosas, o chaosą - tvarka. Jei mes chaosą apibrėšim kaip netvarką, tai tokioj netvarkoj mes galėsim išžiūrėti ypatingą tvarkos formą. Manoma, kad judėjimas nuo tvarkos iki chaoso ir atvirkščiai yra visatos esmė, kokius jos reiškinius mes betirtumėm. Net ir žmogaus smegenyse kartu egzistuoja tvarkingumo ir chaoso „šaltiniai“. Už tvarką atsako kairinis pusrutulius, o už chaosą - dešininis.

Chaoso teorija nagrinėja chaotinių sistemų tvarkingumą, kurios (sistemos) atrodo atsitiktinės ir netvarkingos. Ir dar chaoso teorija padėda sudaryti tokių sistemų modelius, nesiekiant gauti nuspėjamą chaotinės sistemos elgsenos rezultatą.

Chaoso teorija operuoja atraktorių ir fraktalų pagalba.

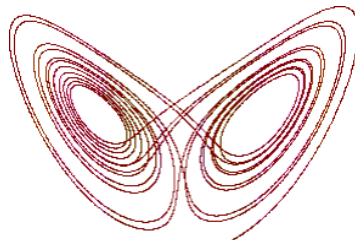
Atraktorius

Atraktorius (angl. to attract - traukti) – geometrinė struktūra, kuri charakterizuoja sistemos elgseną fazinėje erdvėje praeinant ilgam laiko tarpui. Fazinė erdvė – tai abstraktinė erdvė, kurios koordinatėmis yra sistemos laisvės laipsniai. Tai visiem žinomas pavyzdys su švytuokle, kur švytuoklės judėjimas turi du laisvės laipsnius, jos pradinį greitį ir padėtį. Paprastais žodžiais atraktorius yra tai, prie ko veržiasi sistema, prie ko sistema prisitraukia (2. paveikslas).



2. pav. Pagrindiniai atraktorių tipai. Viršui paprastieji (periodiniai) atraktorai. Apačioje chaotiniai atraktorai.

Nepaisant sudėtingos chaotinių atraktorių elgsenos, fazinių erdvių žinojimas leidžia įsivaizduoti sistemos elgesį geometrinėje formoje ir nuspėti jį. Nors sistemos aptikimas konkrečiu laiko momentu, konkrečiame fazinės erdvės taške praktiškai neįmanomas, tačiau objekto aptikimo sritis ir jo veržimasis prie atraktoriaus nuspėjami. Pirmasis chaotinis atraktorius yra Lorencio atraktorius (3. paveikslas).



3.pav. Lorencio atraktorius.

Lorencio atraktorius sudarytas panaudojus tik tris laisvės laipsnius – tris diferencines lygtis, tris konstantas ir tris pradines sąlygas. Tokia sistema (Lorencio sistema) elgiasi chaotiškai. Sumodeliavus tokią sistemą su kompiuteriu, Lorencas surado tokio chaotinio elgesio priežastį. Tai skirtumas pradinėse sąlygose. Dviejų sistemų net mikro- nukrypimai proceso pradžioje veda prie eksponentiško klaidos kaupimo ir savaime aišku, kad fazinės erdvės trajektorija išsiskirsto.

Tačiau kiekvienas atraktorių turi savo ribas, ir dėl to dviejų trajektorijų eksponentinis išsiskirstymas negali būti begalinis dėl to, kad bet kokios sistemos energija yra baigtinė, ir todėl fazinė erdvė yra ribota. Trajektorijos išsiskirsto, prieina prie ribų, nuo jų atsispindi ir po tam tikro laiko jos vėl gali susijungti ir net sutapti.

Chaotinio atraktoriaus susijungimas-išsiskirstymas (konvergencija-divergencija) sistematiškai pašalina pradinę informaciją, keičiant ją nauja. O konvergencijos-divergencijos greitis yra chaoso matas, t.y. nustato sistemos chaotiškumą. Taigi galima pažymėti kad chaotinio atraktoriaus pagrindinė savybė yra trajektorijų konvergencija-divergencija skirtingose sistemose, kurios atsitiktinai (neperiodiškai) ir neribotai (begalybę kartų) maišosi tarpusavyje.

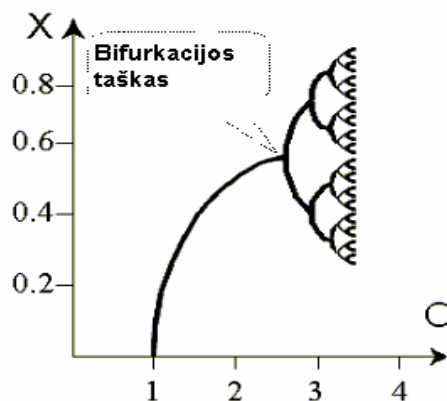
Fraktalas

Fraktalas yra priešprieša chaosui. Pagrindinis skirtumas yra tas, kad chaosas yra dinamikos reiškinys, o fraktalas - statikos.

Fraktalas – tai geometrinė figūra, kurios tam tikra dalis kartojasi daug daug kartų, iš čia išplaukia viena fraktalų savybė – savipanašumas. Kita fraktalo savybė - trupmeniškumas. Faktiškai viskas, kas atrodo netaisyklingai ir atsitiktinai gali būti fraktalu, pavyzdžiui, debesys, medžiai, upės vingiai, širdies plakimas, gyvūnų migracijos, liepsnos liežuviai. Šitie fraktalai gaunasi *interacijos* pagalba. Interacija (lat. interatio - pakartojimas) – pakartotinis panaudojimas bet kokios matematinės operacijos.

Chaotinis atraktorius yra fraktalas. Kodėl? Nes kai mes didiname atraktorių, jame atsiranda vis daugiau detalių, o tai yra viena iš fraktalų savybių – savipanašumas. Kaip mes bedidintume atraktorių dydį, jis visada lieka proporciškai vienodas.

Kaip sistema pereina iš paprastos, pusiausvyrinės būsenos prie chaotinės? Vienas iš tokių perėjimų yra bifurkacija, kuri nagrinėja bifurkacijos teoriją. Bifurkacija (lat. bifurcus - dvišakas) tai procesas, kurio metu vyksta perėjimas nuo pusiausvyros iki chaoso per labai mažus nuoseklius pasikeitimus. Vyksta kokybiniai pasikeitimai sistemos savybėse, taip vadinamas katastrofinis šuolis. Tas šuolis atsiranda bifurkacijos taške (4. paveikslas). Tokių perėjimų pavyzdžius mes galime lengvai aptikti rūkuose, vandenyje ir daugelyje kitų gamtinių reiškinių.



4.pav. Bifurkacijos taškas. Perėjimas prie chaoso per bifurkacijas. Pradinė lygtis $X_{n+1}=CX_n - C(X_n)^2$

Sistemos būseną bifurkacijos momentu yra labiausiai nepatvari, taigi nyksta mažas poveikimas veda sistemą prie tolimesnio judėjimo kelio pasirinkimo, o tai yra vienas iš chaotinių sistemų principų (priklausomybė nuo pradinių sąlygų). Naudojant bifurkacijos teoriją galima nuspėti judėjimo charakterį, kuris atsiranda sistemoje pereinant į kitą būseną, o kartu ir nustatyti sistemos patvarumą ir egzistavimo sritį.

Perėjimas nuo vieno elgesio tipo prie kito atsitinka dėl pakeitimų pradinėse sąlygose ar valdančiuosiuose parametruose. Apibrėžkim chaosą dar kartą. Chaosas – tai sistemos nereguliarus determinuotas elgesys, kuris yra apibrėžiamas netiesinėmis judėjimo lygtimis.

Pastaraisiais metais buvo nustatyta, kad įvairiose gamtinėse srityse, visuomenėje, moksluose ir t.t. dominuoja chaotinės sistemos. Jų ne tik daug, o dauguma. Greičiausiai, išimčių sudaro sistemos, kurių judėjimas yra pastovus.

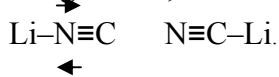
Be klasikinio chaoso yra ir kvantinis chaosas, kuris skiriasi nuo klasikinio savo charakteristikomis ir savybėmis.

Chaosas chemijoje. Vienas iš paprastų pavyzdžių yra helio atomas, kuris elgiasi kaip chaotinė sistema. Branduolio ir dviejų elektronų elektrostatinis pritraukimas ir atstumimas yra labai nereguliarus.

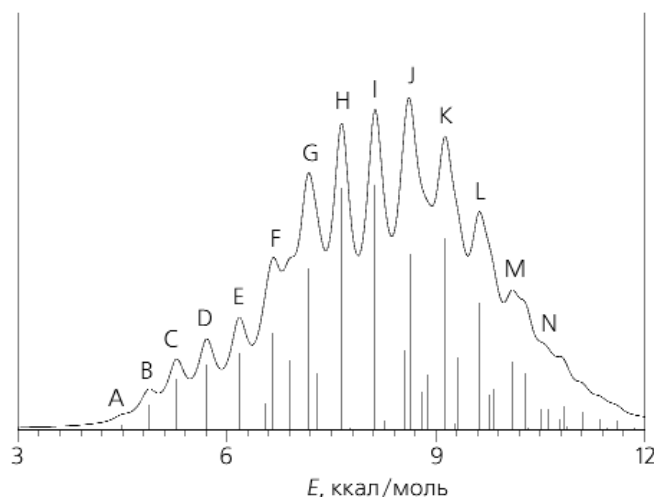
Kitas pavyzdys yra vienas iš garsiausių chemijoje. Tai Belousovo-Žabotinskio reakcija. Tarpinių reagentų koncentracijų priklausomybė nuo laiko aprašo netiesinėmis kinetinėmis lygtimis, kurios tam tikrose pradinėse sąlygose turi chaotinį sprendimą.

Pastaruoju metu fiziko-chemijoje intensyviai vystosi molekulių, kurios yra aukštai sužadintose būsenose, tyrimo metodai. O tai kaip tik ta energijos sritis, kurioje atsiranda chaosas.

Panagrinesim dar vieną pavyzdį: atomų judėjimas LiNC molekulėje. Šioje molekulėje yra du fragmentai: vienas kietas fragmentas $C\equiv N$, su triguba stipria jungtimi; ir kitas lengvai judantis Li atomo fragmentas, kuris dėl kampinių svyravimų gali lengvai pereiti nuo azoto prie anglies.



LiNC ir LiCN izomerus skirsto nedidelis energetinis barjeras ~ 10 kkal/mol. Esant žemai svyravimo energijai (mažiau nei pusė barjero) ličio atomas periodiškai juda aplink azoto atomą. Mes matome, energetinį spektrą (5. paveikslas), kuris turi paprastą struktūrą, kuri sudaryta iš reguliarių linijų (A-E). Kai svyravimo energija viršija pusė barjero, sistemoje atsiranda chaotinis judėjimas (J-L). Jeigu ličio atomo energija viršija barjero aukštį, chaotinis judėjimas dominuoja ir Li atomas gali laisvai migruoti tarp azoto ir anglies atomų.



5.pav. Svyravimo spektras. Reguliarus judėjimo ir kvantinio chaoso pasireiškimas sistemoje LiNC/LiCN. A-E – reguliarus, J-L – chaotinis.

Atomų chaotinis judėjimas galimas praktiškai bet kurioje daugatominėje molekulėje. Klausimas tik tas, prie kokio energetinio barjero pasireiškia chaosas. Kiekvienoj molekulėj tas barjeras individualus.

Demonstracinis eksperimentas

Autorių (J.Maselko ir P.Strežak) teigimu, eksperimentas nėra labai sudėtingas, tačiau gaunamas labai keistas ir netikėtas rezultatas: iš neorganinių medžiagų atsiranda struktūra, turinti kai kurias gyvų organizmų charakteristikas. Dauguma cheminių mišinių greitai tampa stabilūs, nusistovi pusiausvyra ir pasiekama nepakeičiama būseną. Tačiau dinaminės ląstelės-panašios struktūros spontaniškas atsiradimas, iš paprasto neorganinio mišinio buvo labai netikėtas ir labai nustebino autorius o po to ir ne tik juos. Autariai drąsiai teigia, kad tokių procesų nagrinėjimas ir gilus tyrimas labiau padės suvokti gyvenimo Žemėje ir net gi kitose planetuose atsiradimą. Sustokim kalbėti apie būsimus atradimus ir panagrinėkim kas buvo padaryta.

Gyva materija (pagal autorius) turi tokias charakteristikas:

1. Visos gyvos materijos funkcionuoja toli nuo termodinaminės pusiausvyros.
2. Gyvos sistemos erdvėje atskirtos chemiais procesais, t.y. turi turėti membraną, pro kurią praeina energijos ir materijos srautai.
3. Gyva sistema turi genetinę atmintį.

Mūsų bandyme mes atkartosim pirmas dvi charakteristikas. Iš pradžių mūsų eksperimente turime vienalytį tirpalą su kieta medžiaga. Po tam tikro laiko (~10 min) prasideda membranų, pro kurią teka medžiagos srautas, formavimasis. Be to membranų viduje vyksta cheminė reakcija, tokiu būdu kad reagentai iš tirpalo difunduoja pro membraną, tenai reaguoja, ir reakcijos produktai atgal pro membraną grįžta į tirpalą. Membraninės struktūros viduje yra katalizatoriai, kuris greitina produkto atsiradimą.

Kieta medžiaga sudaryta iš CaCl_2 ir CuCl_2 suspausta į mažą granulę arba tabletes, tokiu būdu, kad CuCl_2 būtų tos granulės viduje, nes Cu atlieka katalizatoriaus vaidmenį. Bendras tabletės svoris 0,20g iš kurių 7% yra CuCl_2 (CaCl_2 ~186mg, CuCl_2 ~ 14mg), kuri mes įmetam į sotų natrio karbonato tirpalą (1,5 M Na_2CO_3 (250 ml – 40g), kuriame yra 0,08M NaI (3g) , 2,3 ml 30 % H_2O_2 ir 2% krakmolo tirpalo ~10ml.

Po tam tikro laiko atsiranda membrana, kurios tiksli sudėtis nėra žinoma; apytiksliai sudėtis: $\text{Ca}_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_v$. Pro membraną difunduoja I^- ir H_2O_2 molekulės.

Viduje vyksta mus dominančios reakcijos:

1. $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cu}^+ + \frac{1}{2} \text{I}_2$
2. $\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$
3. $\text{OH}^\bullet + \text{I}^- \rightarrow \text{OH}^- + \frac{1}{2} \text{I}_2$

Suminė reakcija:

4. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{OH}^- + \text{I}_2$

Išeinant iodui iš ląstelės į tirpalą, kuriame yra krakmolo, tirpalas iškart nusidažo violetine spalva. Augant ląstelei, nuo jos gali atitrūkti nedidelė dalelė, kuri vėliau, panašiai į pradinę ląstelę, egzistuoja, „savarankiškai“. Tai labai panašu į dauginimosi procesą.



Literatūra:

1. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М., 1990.
2. Еремин В. Квантовый хаос в химии.// Природа 2004. № 2. С.20-26.
3. <http://www.forexforum.ru/books/haos.htm>
4. <http://www.chemnet.ru/rus/publ/Buchachenko/buch4.html>
5. <http://www.ghcube.com/fractals/chaos.html>
6. http://www.cplire.ru/win/InformChaosLab/tutorial/Science%20and%20Life_files/07105044.html
7. <http://nauka.relis.ru/cgi/nauka.pl?07+0105+07105044+HTML>
8. <http://fract.narod.ru/lin.htm>

Laboratorinis darbas Nr. 6.
FRAKTALINĖS STRUKTŪROS PORĖTOJE TERPĖJE.
Paruošė Agnė Riaubaitė

Įvairios struktūros ir frontai atsiranda daugumoje skysčių tekėjimo atvejų. Bangos, debesys, konvencinės struktūros, turbulentiškumas yra gerai žinomi pavyzdžiai. Vieno skysčio išstūmimas kitu porėtoje terpėje sukuria daug naujų dažnų fraktalinių struktūrų ir frontų. Porėto pagrindo netvarkingumas šiame procese atlieka pagrindinį vaidmenį. Priklausomai nuo išstūmimo greičio, klampumų santykio, mišlumo, paviršiaus įtempimo ir porų geometrijos atsiranda stulbinanti išstūmimo plotų įvairovė.

Fraktalai- tai struktūros, kurios atrodo daugmaž vienodai visuose (arba daugelyje) masteliuose. Galim sakyti, kad fraktalai yra į save panašūs ir save atkartojantys. Įvairiausi medvilnės siūlai, upės tėkmės, elektroninio perdavimo triukšmai yra save atkartojančios t.y. fraktalinės struktūros. Fraktalinė geometrija leidžia apskaičiuoti struktūrų nelygumą ir netaisyklingumą ir tai duoda skaitinę reikšmę- fraktalinį dydį.

Fraktalinis tekėjimas

Skysčių tekėjimas porėtoje terpėje apima daug sudėtingų reiškinių ir dabartiniai tyrimai parodė, kad net pačia geometriškai paprasčiausio skysčio išstūmimo skysčiu metu susidaro fraktalinis išstūmimo frontas. Darcy dėsnis:

$$U = -M\nabla p = -\frac{k}{\mu}\nabla p \quad (1)$$

tvirtina, kad vidutinis tekėjimo greitis U yra proporcingas slėgio gradientui ∇p . Judrumas M yra proporcingas pralaidumui k ir atvirkščiai proporcingas klampumui μ . Pralaidumas k priklauso nuo porėtos terpės smulkiosios geometrijos. Darcy dėsnis yra patvirtintas daugelių eksperimentų, jo teisingumas neginčijamas ir jo taikymo ribos gerai žinomos.

Nespūdiems skysčiams $\nabla U = 0$, slėgiui galioja Laplaso lygtis:

$$\nabla^2 p = 0 \quad (2)$$

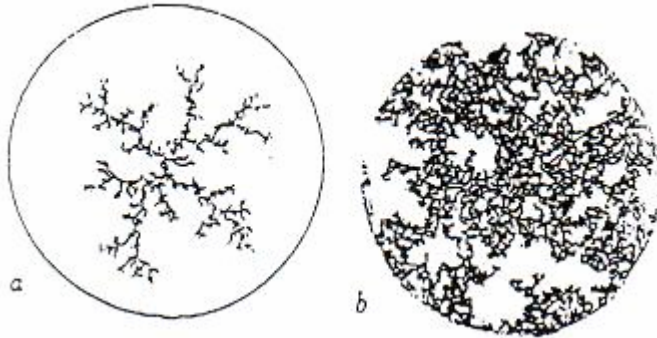
Pralaidumas k buvo priimtas kaip konstanta. Laplaso lygtis taikoma daugelyje mokslo sričių ir fraktalų reiškiniai, stebėti skysčių išstūmimo metu, taip pat yra stebėti ir kituose reiškiniuose: pvz. dielektriniame skilime, cheminiame tirpime ar elektrolitinaime augime.

Naujos Laplasinių problemų ypatybės iškylo, kai nagrinėjamos nesimaišančių skysčių išstūmimas porėtoje terpėje: mažesnio klampumo skystis išstumia didesnio klampumo skystį. Darcy dėsnio lygtis (1) yra tenkinama kiekvienam skysčiui atskirai. Tuo tarpu dviejų nesimaišančių skysčių sąlyčio paviršiaus įtempimo (σ) sukelia slėgių skirtumą $\Delta p_c \sim \frac{2\sigma}{r}$ - kapiliarinį slėgį, kai r - charakteringos poros spindulys. Sąlyčio paviršiaus su porėtu pagrindu kontaktinis kampas apsprendžia slėgių skirtumo ženklą, slėgis paviršiuje yra didesnis nedrėkinančio skysčio.

Klampumo santykis su kapiliarinėmis jėgomis yra charakterizuojamas kapiliariniu skaičiumi:

$$C_a = U \frac{\mu}{\sigma}. \text{ Kai } C_a > 10^{-4} \text{ ir stumiantis skystis yra mažesnio klampumo nei išstumiamas } (\mu_1 > \mu_2)$$

klasikinėje geometrijoje gaunamas nestabilus tekėjimas ir susidaro tąsūs siūlai (viscous fingering) (toliau VF). Eksperimentai paprastoje geometrijoje parodė, kad VF susidaro, kai galima neatsižvelgti į stumiančio skysčio klampumą (pav. 1a). Esant apribojimams mažų C_a srityje gaunasi, kad stumiantis skystis išstumia esantį skystį porą po poros, visada pasirenkant patogiausias (plačiausias) poras. Šis procesas vadinamas įsiveržimo sunkimasis (invasion percolation- IP) ir sukuria sudėtingas fraktalines struktūras (pav. 1b). Eksperimentui, pavaizduotam 1 pav. gauta: fraktaliniam VF fraktalinis dydis $D \approx 1,64$, o IP reiškinio $D \approx 1,8$.



1 pav. Didelio klampumo skystis (glicerolis) išstumiamas mažo klampumo skysčiu (oras, juoda spalva). Pagrindas- 1 mm spindulio stiklo sferų sluoksnis. Oras įpurkštas centre plinta apskritimu (~ 40 cm diametru). a) fraktalinis VF esant dideliems greičiams ($C_a \approx 10^{-2}$), b) IP esant mažiems greičiams ($C_a \approx 10^{-6}$).

Lengva parodyti, kad šios fraktalinės struktūros taip pat gali būti charakterizuotos masės- spindulio

$$M(r) \sim \left(\frac{r}{\delta}\right)^{D_c} \quad (3)$$

čia $M(r)$ - stumiančio skysčio masė arba tūris apskritimo su spinduliu r iš stūmimo pusės (jei IP, tai rodo iš bet kurios pusės). Laipsnio rodiklis D_c vadinamas susitelkimo skaičiumi (cluster dimension). Paprastiems paviršiams $D_c=2$, o normalioms žinomo tankio medžiagos $D_c=3$. Praktikoje, esant ribotiems stebėjimams ir kompiuteriniam modeliavimui įvertintas fraktalinis dydis priklauso nuo to, kokį metodą taikysime. Įsotinimas S (stumiančio skysčio) apskaičiuojamas:

$$S(r) \sim \frac{M(r)}{(r/\delta)^d} \sim \left(\frac{r}{\delta}\right)^{D_c-d} \quad (4)$$

naudojant porų dydį δ kaip vienetą. Lygtyje $d=2$ paprastoms Euklidinėms kreivėms.

Fraktalinės VF struktūros stebimos ir elektrolitinio nusėdimo ir tekėjimo erozijos metu.

Darcy dėsnis

Darcy dėsnis (1) remiasi fronto dinamika porėtoje terpėje. Darcy dėsnis vienai fazei galioja tik esant lėtam tekėjimui porėtoje terpėje. Kadangi judrumas $M = \frac{k}{\mu}$ nuo k ir μ priklauso atskirai, tai

leidžia matuoti k , naudojant skirtingus skysčius tam pačiam pagrindui. Egzistuoja pusiauempirinė priklausomybė, kurioje pralaidumas k matuojamas porėtumo ϕ vienetais:

$$k = \frac{\phi^3}{6S^2} \quad (5)$$

kur ϕ - porėtumas, S -savitasis paviršiaus plotas.

Nepersidengiančioms sferoms (spindulys a) $S = \frac{3(1-\phi)}{a}$.

Pagrindinis sunkumas atsiranda tada, kai yra daugiafazis tekėjimas. Naudojama bendra Darcy lygtis:

$$U_i = \frac{k \cdot k_{r,i}}{\mu_1} \nabla p_i \quad (6)$$

čia U_i - i -tojo skysčio ($i=1$ vandeniui ir $i=2$ alyvai) sunkimosi greitis, o μ_i - atitinkamai klampumas. Dėl kapiliarinių jėgų slėgiai p_i irgi skiriasi, taigi $p_2-p_1=P_c$. Jei skysčiui $i=1$ yra pilnai išotinta terpė galios Darcy dėsnis (1).

Kai alyva ($i=2$) užpildo $S_2=S_0$ poros erdvės frakciją, vandens tekėjimas toje pačioje porėtoje terpėje yra stabdomas alyvos. Alyva užpildytos poros yra nepasiekiamos vandeniui ir efektyvus pralaidumas sumažėja dydžiu $k_{r,1}$ (santykinis vandens pralaidumas). Tas pats bus ir tada, kai poros užpildomos vandeniu (gauname $k_{r,2}$). Kapiliarinis slėgis priklauso nuo išotinio $P_c=P_c(S)$. Deja, priklausomybė yra tik apytikrė.

Lygtis (6) galioja tik tada, kai porų lygyje nekinta skysčių sąlyčio paviršius.

Įsiveržimo sunkimasis

Įsiveržimo sunkimasis (invasion percolation) IP yra dinaminis sunkimosi procesas, kurio metu susidaro fraktalinės struktūros. Išstūmimo fronto dinamika yra būtina naftos gavyboje ir IP yra paprasčiausias modelis su nepaprasta fronto struktūra ir dinamika.

Kai vanduo yra įleidžiamas į porėtą terpę, kurioje yra alyva, kapiliarinės jėgos didesnės už klampumo jėgas, todėl dinamika bus apsprendžiama porų spinduliu r . Iš teorinių ir eksperimentinių duomenų galima teigti, kad išstūmimas- tai visa eilė diskretinių žingsnių, kurių metu vanduo išstumia alyvą iš pačių mažiausių porų.

Augimo vietos- tai vietos, kuriose yra išstumiamas skystis, o kaimyninės vietos yra užpildytos plūstančiu skysčiu. Augimo vietos yra apibūdinamos išoriniu perimetru.

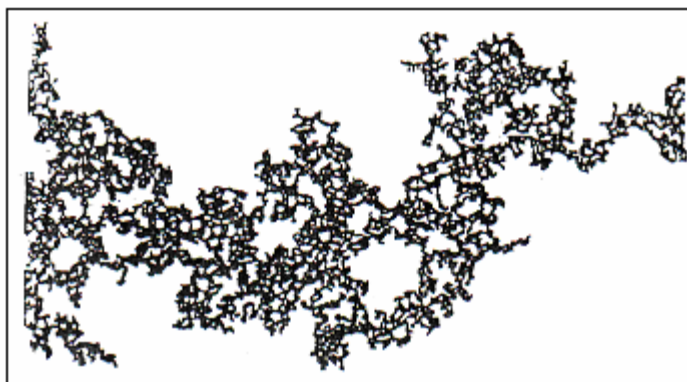
Plūstantis skystis gali apsupti išstumiamo skysčio plotus, kurie bus atskirti nuo kitų plotų. Tai reiškiny, vadinamas "liekanti nafta", yra didelė ekonominė naftos pramonės problema. Kadangi nafta nespūdi, tai vanduo negali patekti į tuos plotus, kur yra apsupta nafta.

Vietų skaičius $M(L)$, kuris yra centrinėje $L \times L$ dalyje (kai įpurškiama iš vienos pusės), priklauso nuo gardelės dydžio:

$$M(L) = AL^D, \text{ kur } D \approx 1,82 \quad (7)$$

Šie rezultatai atitinka eksperimento rezultatus, kai oras lėtai išstumia glicerolį iš kanalų tinklo. Šie duomenys turi būti palyginti su paprastu sunkimusi, kai užimamos visos įmanomos vietos su atsitiktiniu dydžiu $r \leq p$, kur p iš anksto apsprendžia užėmimo galimybę. Sunkimosi slenkstis $p=p_c$ ir

pradinis sunkimasis yra aprašomi (7) lygtimi, tik fraktalinis dydis $D = \frac{91}{48} \approx 1,895$. (pav. 2)



2. pav. IP su apsupimu 300×600 gardelėje. „Įsibrovėlis“ patenka iš kairės, „gynėjas“ traukiasi per dešinę pusę. Įsiveržimo metu „įsibrovėlis“ pirmą pasiekia dešinę ir užima 31802 vietą.

Yra du svarbūs skirtumai tarp paprasto sunkimosi ir IP. Pirmas, IP visada perdengia antplūdžio ir ekstrakcijos vietų plotus. Antras, IP yra dinaminis procesas, ankstesni tyrimai matavo tik statinį fraktalinį dydį D galutinėje struktūroje.

Žievė (Hull) ir išorinis perimetras

Fraktalų frontai yra modeliuojami matematiškai ir yra gana įdomūs. Jie savyje turi du dydžius: žievė (hull) ir išorinis perimetras.

Žievė- tai vietos susitelkimuose, kurių kaimynai yra vietos, užpildytos išstumiamu skysčiu, kuris susisieks ir gali nutekėti. Jų fraktalinis dydis $D = 1,75$.

Išorinis perimetras- tai susitelkimo kontūras, matomas iš išorės (iš išstumiamo skysčio ploto), kurio fraktalinis dydis $D \approx 1,37$.

Iš 2 pav. matyti, kad žievė turi savyje daugelį užimtų vietų, jos nustatytas fraktalinis dydis $D_h = 1,80 \pm 0,07$ (tai patvirtina matematinio modelio teisingumą).

Išorinį perimetrą sudaro augimo vietos. Augimo vietų skaičius r spindulio apskritime $M_g(r) \sim r^{D_g}$. Apskaičiuotas $D_g \approx 1,37$. Keičiant atkarpos ilgį L , nustatyta, kad augimo vietų skaičius tampa pastoviu ir svyruoja apie dydį $M_g(L) \sim L^{D_g}$.

Įsiveržimo dinamika

Įsiveržimo metu frontas kinta protrūkiais atskiruose ploteliuose. Kai vieta užimta, frontas stengiasi plėstis toje vietoje. Laiko intervale t augimas stengiasi vykti susijusiame regione ir skirtingi regionai turi tą patį linijinį plėtimąsi pagal dėsnį $r_t \sim t^{1/D}$. Galima gauti kiekybines priklausomybes.

Dinaminė priklausomybė:

$$N(r, t) = r^{-1} f\left(\frac{r^2}{t}\right) \quad (8)$$

su nauju dinaminio laipsniu $z=D$.

Taip pat nustatyta, kad priklausomybė nuo mastelio funkcijos $f(U)$ yra maksimali, kai $U \sim 1$ ir turi neįprastus apribojimo dėsnius:

$$f(U) \sim \begin{cases} U^a, & U \ll 1, \text{ kai } a \approx 1,4 \text{ ir} \\ U^{-b}, & U \gg 1, \text{ kai } b \approx 0,6. \end{cases}$$

Tai rodo, kad labiausiai tikėtinas augimas bus tada, kai $r_t \sim t^{1/D}$.

Laiku t dauguma vietų atstumu r_t jau užimta, likęs plotas sudarytas iš apsuptų išstumiamo skysčio plotelių ir augimas yra retas. Iš kitos pusės, galimybė pasirinkti naują augimo vietą atstumu $r \gg r_t$, greitai mažėja kartu su r . Eksperimentai parodė, kad kai $t=1$ yra labiausiai tikėtinas augimas arčiausiai užimtos vietos ir augimas priklauso nuo $1/r^2$. Kai $t > 1$, nustatyta, kad augimas labiausiai tikėtinas atstume r_t , kur $r_t \sim t^{1/z}$, o $z \approx 1,8$.

Difuzija apsprendžiamas augimas

Difuzija apsprendžiamas augimas (diffusion limited growth) DLA tapo fundamentaliu negrįžtamo augimo, kuris sukuria fraktalines struktūras, modeliu. DLA modelis buvo pasiūlytas modeliuoti metalo ir anglies struktūrų augimui iš dujinės fazės ir vėliau buvo sėkmingai daugelyje kitų atvejų.

DLA algoritmas sudaro struktūras, panašias į fraktalinę VF, taip pat į struktūras, gaunamas elektrolitinio nusėdimo ar cheminio erozijos metu. Tačiau DLA struktūros nėra visiškai savipanašios ir jų fraktalinis dydis nėra griežtai apibrėžtas.

Įvesime dydį: šakos laipsnis n . Kiekviena šaka apibrėžiama kaip besitęsianti linija, prasidedanti smaigalyje ir pasibaigianti kitoje šakoje su mažesniu laipsniu (jei tai nėra kamienas- nulinio laipsnio šaka). Dvi ir daugiau šakų gali susikirsti viename taške. Aukščiausio laipsnio yra tos šakos, kurios neturi šoninių šakų. Sekančios po aukščiausio bus tos šakos, kurios turi šonines aukščiausio laipsnio šakas ir t.t. n -tojo laipsnio šakų skaičius N_n ir ilgis L_n bus:

$$L_n = L_m r_L^{n-m} \text{ ir } N_n = N_m r_N^{n-m}, \text{ čia } m=1.$$

Šakotoms struktūroms su fiksuot santykiu r_N ir ilgių santykiu r_L panašumo dydis:

$$D = \ln(r_N) / \ln\left(\frac{1}{r_L}\right).$$

DLA struktūroms išanalizuotas atskirai kiekvienos šakos laipsnis. Skaičius $N_n(\delta)$ - n -tojo laipsnio užpildytų dėžių skaičius priklauso nuo dėžės ilgio δ :

$$N_n(\delta) = M \cdot \delta^{-D} g\left(\frac{\delta}{L_n}\right) \quad (9)$$

kur M- struktūros masė. Perėjimo funkcija g(x) yra pastovi tada, kai $\delta > L_n$ ir $g(x) \rightarrow x^{D-1}$ kai $\delta < L_n$.

Svarbu tai, kad DLA šakos yra fraktalinės tik makromastelyje. Mikromastelyje DLA šakos yra linijinės.

Esant lėtam išstūmimui yra taikomas įsiveržimo sunkimosi IP algoritmas; jei išstūmimas greitas- susidariusiai tašių siūlų struktūrai VF taikomas DLA algoritmas.

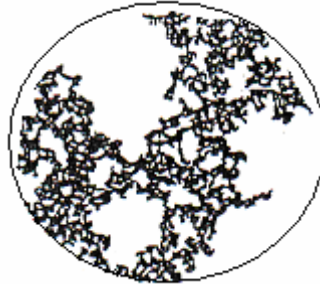
Demonstracinis bandymas

Darbo priemonės:

- filtravimo popierius;
- vanduo;
- kalio permanganato vandeninis tirpalas.

Darbo eiga:

Sušlapiname filtravimo popierių. Tada užlašiname lašą kalio permanganato tirpalo. Vieno skysčio išstūmimas kitu porėtoje terpėje sukuria daug naujų dažnų fraktalinių struktūrų ir frontų. Stumiantis skystis išstumia esantį skystį porą po poros, visada pasirenkant patogiausias. Kai vieta užimta, frontas stengiasi plėstis toje vietoje. Šis procesas vadinamas įsiveržimo sunkimasis ir sukuria sudėtingas fraktalines struktūras. Ant filtravimo popieriaus stebimos fraktalinės struktūros (pav. 3).



3 pav. Eksperimento metu ant filtravimo popieriaus stebimos fraktalinės struktūros

Fraktalai yra į save panašūs ir save atkartojantys. Šis bandymas vyksta iki tol, kol užpildomos visos filtravimo popieriaus poros.

Laboratorinis darbas Nr. 7.
LAŠTELINIAI AUTOMATAI.
Paruošė Renatas Unsys

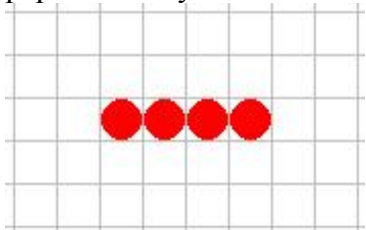
Lašteliniai automatai – sistemos struktūriniai elementai, kurie tarpusavyje yra lyg ir izoliuoti, jie apibūdinami labai supaprastintai, ir klauso visos sistemos taisyklių. Pasinaudojus laštelinių automatų teorija galima stebėti sistemos evoliuciją.

Laštelinių automatų teorija sukurta matematikų, pirmasis jų buvo Conway. Jis pasiūlė Game Of Life (GOL) modelį. Tai simulatorius, bet ne žaidimas. Modelyje galime keisti parametrus (žaidimo taisykles), tačiau negalime pakeisti pačio žaidimo, jo eigos. Žaidimas žaidžiamas dviejų dimensijų erdvėje, ją užpildant vienodais kvadratais – celėmis. Kiekviena jų gali būti arba įjungta, arba išjungta. Kiekviena jų turi 8 kaimynus su kuriais liečiasi kraštinėm arba kampais. Gyvenimo (žaidimo) taisyklės (tai kaip jos įtakoja celės elgesį pereinant iš vienos generacijos į kitą) gali būti apibūdintos taip:

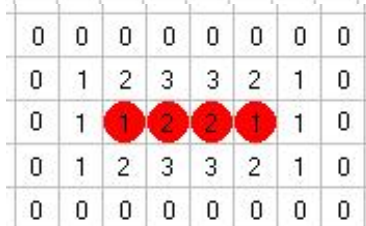
1. Jei celė išjungta, o aplink ją yra trys įjungtos celės – sekančioje generacijoje jin taps įjungta.
2. Jei celė įjungta ir aplink ją yra dvi ar trys įjungtos celės – ji lieka įjungta ir sekančioje generacijoje. Kitais atvejais celė tampa išjungta.

Trumpiau tai užrašoma kaip 23/3 (ar S23/B3).

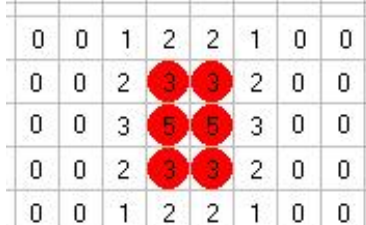
Šios taisyklės buvo sukurtos J.H. Conway 1970 metais kaip įrodymas, kad lašteliniai automatai yra kažkur tarpe tarp nesustojamo augimo ir visiško išnykimo. Jais galime modeliuoti labai sudėtingas, sunkiai nuspėjamas sistemas, tų sistemų struktūriniais vienetais priskiriant vos kelias paprastas taisykles. Paimkime pavyzdį:



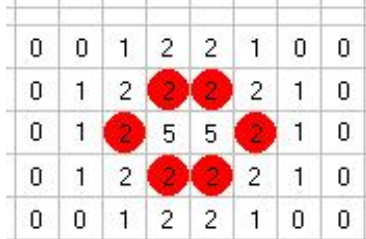
Tai sistema, kurioje įjungtos celės pažymėtos raudonai. Pasinaudodami anksčiau minėtomis taisyklėmis paskaičiuokime kiekvienos celės kaimynus.



O dabar pažaiskime tą gyvenimo žaidimą (Game Of Life). Naudosimės anksčiau aptartomis 23/3 taisyklėmis. Nesunkiai suskaičiuosime, kad sekančioje generacijoje dvi celės išsijungs ir įsijungs keturios naujos celės.



Toliau skaičiuodami tokiu pat principu, sužinosime, jog kitoje dvi celės išsijungs, ir įsijungs dvi naujos celės.



Dabar matome, kad kitoje generacijoje neįvyks jokių pokyčių – sistema pateko į stabilią būseną (atraktorių)

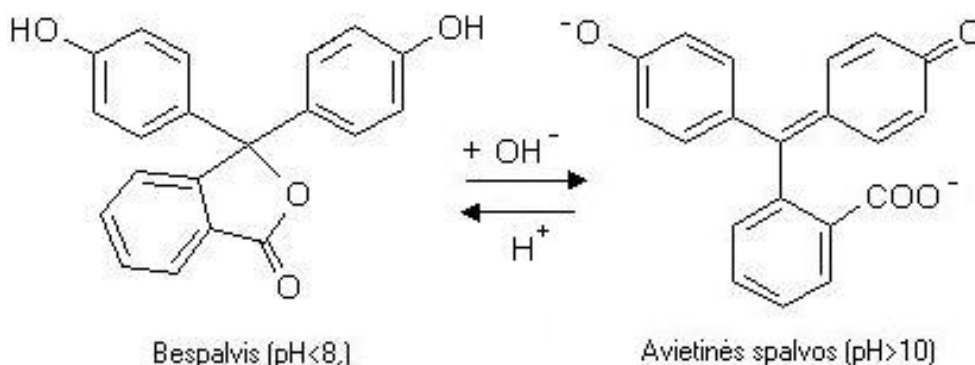
Iš tiesų, ne vienintelė “23/3” taisyklė yra galima. Buvo bandytos ir kitos taisyklės, bet jos yra arba per daug sudėtingos, arba leidžia sistemai labai greitai mirti ar persipildyti. Galbūt žinomiausios

iš jų yra HighLife (ilgas gyvenimas) “23/36” ir Diamoeba “5678/35678”. Plačiau apie tai galima pasiskaityti internete (anglų kalba): <http://www.mirekw.com/ca/index.html> (galima atsisiųsti ir demonstracinę programėlę).

Demonstracinis bandymas

Pademonstruoti ląstelinių automatų egzistavimą chemijoje buvo pasirinkta tokia sistema: labai praskiestas fenolftaleino tirpalas vandenyje; keičiamas tirpalo pH.

Kaip žinome, fenolftaleinas yra naudojamas kaip pH indikatorius. Jo spalvos perėjimo intervalas yra ties $\text{pH}=8,2 - 10$ (pereina iš bespalvės formos į avietinę).



Paimame paruošto fenolftaleino tirpalo (tirpintas vandens-etanolio mišinyje) ir kelis lašus įlašiname į 25 mL distiliuoto vandens. Gerai išmaišome ir tirpalą supilame į 25 mL matavimo cilindą, ar kitą siaurą indą. Dabar galime teigti, jog fenolftaleino koncentracija bet kurioje tirpalo vietoje yra vienoda, t.y. turime homogeninį tirpalą, kurio savybės bet kuriame tūrio taške yra vienodos. Labai mažas to tirpalo tūrio vienetas, dėl jame esančio fenolftaleino, priklausomai nuo pH gali būti aprašomas dviem vizualiai matomais efektais: 1) tirpalo $\text{pH} < 8$, tūrio vienetas bespalvis; 2) tirpalo $\text{pH} > 10$, tūrio vienetas avietinės spalvos. Jis yra mūsų sistemos ląstelinis automatas. Taigi visos sistemos būseną (visus 25 mL tirpalo) galime modeliuoti kaip atskirų jos tūrio vienetų sumą, iš jų susidaranti figūra. Turbūt nėra sunku įsivaizduoti, jog nors ir sistemos tūrio vienetas aprašomas labai paprastai (yra spalva arba jos nėra), tačiau visą sistemą aprašyti gali būti ir gana sudėtinga (čia tūrio vienetų skaičių sąlyginai galime laikyti begaliniu, nes vieno jų užimamas tūris yra mūsų akimi atskiriamas taško dydžio).

Pradedame bandymą. Į taip paruoštą fenolftaleino tirpalą atsargiai įlašiname kelis lašus šarmo. Kadangi šarmas yra sunkesnis nei grynas vanduo ar rūgštis, jis lėtai skęsta žemyn, skiedžiasi, o sistemos tūrio vienetai, kuriuose pH pasiekia 8 ar daugiau nusidažo avietine spalva. Gaunamos įvairios figūros, kintančios laike dėl turbulencinio tirpalo maišymosi (molekulinė difuzija yra labai



lėtas procesas, šioje sistemoje nevaidinantis pagrindinio vaidmens). Jei turime pakankamai kantrybės ir laiko laukti, tai galiausiai sistema tampa vėl homogeninė (jei įpylėme pakankamai šarmo, kad viso tirpalo pH būtų daugiau nei 8,2, sistema įgauna avietinę spalvą, jei ne – bespalvė). Jei nenorime laukti – tai tiesiog išmaišome tirpalą, jei reikia pripildami šarmo, kol tirpalas įgauna vientisą avietinę spalvą. Dabar galime eksperimentą pakartoti atvirkštine tvarka, t.y. į šį tirpalą pildami rūgštį, vėl panaikinti jo spalvą. Ir šiuo atveju, jei rūgštį pilame atsargiai, stengdamiesi kuo mažiau maišyti tirpalą, stebime įvairias, paprastai kiek kitokias nei prieš tai, erdvines figūras. Tačiau dabar jų kitimas laike gali būti kiek lėtesnis, nes tirpalas mažiau maišosi (rūgštis yra lengvesnė nei šarmas ir ji yra viršuje, maišymas vyksta tik dėl tirpalo skiedimosi, molekulinės difuzijos, pilant rūgštį vykusio tirpalo sujudinimo, tirpalo šiluminio nehomogeniškumo (rūgščiai reaguojant su šarmu išsiskiria nemažai energijos)).

Laboratorinis darbas Nr. 8.
SINERGETINIAI REIŠKINIAI CHEMINĖSE SISTEMOSE.
Paruošė Lina Parafianovič

Terminas- sinergetika- verčiamas kaip “tarpusavio sąveikos energija”. Jį sukūrė Štutgarto universiteto profesorius Germanas Chakenas. Tai tarpdisciplininė sritis, tirianti sistemas, sudarytas iš daugybės skirtingų posistemių (t.y. elektronų, atomų, molekulių, gardelių, neuronų, mechaninių elementų, gyvūnų organų, ir t.t.) ir tirianti tai, kaip tokių posistemių sąveika lemia erdvinių, laikinių ar erdvinių- laikinių struktūrų atsiradimą. Sinergetika atsirado iš viso pasaulio vienybės ir sisteminės organizacijos idėjos, iš visų bendrų materialių objektų ir sistemų bendrų vystymosi dėsnių, iš netiesiškumo (t.y. procesų, pereinančių visus būvio lygius, daugiavariantiškumas ir negrįžtamumas) , o taip pat iš chaoso ir tvarkos sąryšio.

Pagrindinis dėmesys sinergetikoje skiriamas savitvarkėms atviroms ir netiesinėms sistemoms, kurių vystymasis (evoliucija) aprašomas netiesinėmis lygtimis. Sinergetika - tai mokslinė kryptis, nagrinėjanti posistemių struktūrinių elementų ryšius, kurie susidaro atvirose sistemose (pvz. biologinėse, fiziko- cheminėse) dėl intensyvių medžiagos ir energijos mainų su supančia aplinka, nepusiausvyrinėmis sąlygomis. Tokiose sistemose stebimas tam tikras posistemių elgesys, dėl kurio padidėja sistemos tvarkingumo laipsnis, t.y. sumažėja entropija. Toks posistemių elgesys vadinamas savitvarka. Savitvarkos elementai atsiranda tik tokiose sistemose, kurios yra toli nuo pusiausvyros, bet yra stacionarios. Čia egzistuoja tam tikri “varikliai”, kurie verčia sistemas struktūrizuotis. Savitvarka atsiranda nestebint didelių energetinių pokyčių. Sinergetikos pagrindas - nepusiausvyrinių procesų termodinamika, atsitiktinių įvykių teorija, nelinejinių virpesių ir bangų teorija.

Sinergetika - mokslas, nagrinėjantis pagrindinius sudėtingų sistemų savitvarkos dėsnius. Ji susijusi su tokiomis sritimis, kaip: netiesinė dinamika, chaosas, fraktalai, katastrofos, bifurkacijos, bangos, solitonai, lauko efektai ir kt. Sinergetika tampa nauja “kalba”, kuria vienas kitą suprasti gali matematikai, fizikai, chemikai, biologai, psichologai ir kt., nežiūrint į tai, kad kiekvienas jų savaip supranta sinergetinius modelius.

Sinergetika aiškinasi, kodėl susidaro struktūros (ir būtent tokios) savitvarkos procesuose. Be to, ji atskleidžia tai, kad visos struktūros linkusios evolucionuoti. Ji taip pat nagrinėja atsitiktinumo įtaką besiformuojančioms materialioms sistemoms. Esant tam tikroms sąlygoms, atsitiktinumas gali nulemti tolesnę bendrą sistemos vystymosi kryptį. Kitaip tariant, kada sistema yra nestabili (bifurkacijos taške), koks nors išorinis veiksmas, įvykis, gali paskatinti pereiti sistemą į “kūrybinio chaoso” būseną, ir nulemti tos sistemos būsimą savitvarkos formą. Tokiu būdu, nedidelė fliuktuacija gali išaugti iki makrostruktūros. Cheminėje reakcijoje tokį vaidmenį galėtų atlikti į tirpalą įdėtas katalizatorius; Visatos procesuose - atsitiktiniai sprogimai, žvaigždžių ir planetų susidūrimai. Pasaulyje galimi įvairūs skirtingi įvykių ir reiškinių variantai ir kryptys, o atsitiktinumas atlieka labai svarbų vaidmenį.

Netiesiškumo sąvoka sinergetikoje reiškia tai, kad vystymasis ir bet kurių cheminių, fizikinių, biologinių ar socialinių sistemų galimas būsimas savitvarkos modelis nėra vienareikšmiškai nustatytas, ir todėl, iš nestacionarios, ar chaoso būsenos jos gali pereiti iškart į kelias būsenas, pasirinkdamos optimalią savitvarkos formą ir elementų tvarką. Nestabili būseną, iš kurios galimas toks perėjimas (tiksliau - galimi perėjimo variantai), vadinama bifurkacijos tašku.

Atraktoriaus sąvoka savo prasme artima sąvokai “tikslas”. Pačia plačiausia prasme - tai tikslingumas, netiesinis sistemos elgesio kryptingumas, jos “galutinė būseną”(baigianti kažkurį evoliucijos etapą). Sinergetikoje atraktorius suprantamas, kaip gana stabilios būsenos sistemų visas pilnas galimas rinkinys, kuris gali realizuotis, priklausomai nuo vieno ar kitų pradinių sąlygų. Chaoso būseną, iš esmės, nėra neigiama, ar griauanti, iš jos išplaukia sinergetika, būtent tuo metu sistema renkasi skirtingus savitvarkos variantus, išsirinkdama optimaliausią. Tokiu būdu, sistema, konkrečiomis sąlygomis, išsirinkdama optimaliausią savitvarkos formą, “išlaisvina” perteklinę, nereikalingą naujos struktūros susidarymui ir funkcionavimui, energiją. Fiziko-cheminiuose

procesuose ji išsiskiria šilumos pavidalu. Taigi, galima teigti, kad visų sistemų chaoso būseną vaidina kūrybinį vaidmenį, atverdama kelią savitvarkos procesams.

Savitvarka gali būti suprantama kaip natūralūs atrankos, ar varomieji evoliucijos procesai. Savitvarką paprastai sukelia vidiniai pakitimai, vadinami fliktuacijomis arba triukšmu. Faktas, kad šie procesai sukuria tam tikrą tvarkingą konfigūraciją, vadinamas “triukšmo tvarkos principu” (Heinz von Foerster) ir “fliktuacijų tvarkos mechanizmu” (Ilya Prigogine). Abu jie yra ypatingi atvejai, vadinami “rinktinių rūšių principu”. Savitvarkė sistema mažina savo termodinaminę entropiją (dėl II-ojo termodinamikos dėsnio), išsklaidydama ją į savo aplinką. Pagal Prigogine, savitvarkė sistema išsklaido savo entropiją todėl, kad išlaikytų savo struktūrą. Termodinamika labai svarbi nagrinėjant sudėtingą evoliuciją. Prigogine ir kt. tvirtina, kad fizikinės ir cheminės sistemos, esančios toli nuo termodinaminės pusiausvyros, yra linkusios saviorganizuotis išsklaidydamos entropiją ir suformuodamos disipatyvias struktūras. Sinergetika - tai sritis, nagrinėjanti bendras struktūras (modelį), susidaranti dėl daugybės sąveikaujančių komponentų, sukuriama cheminėse reakcijose, kristalizacijoje, lazeriais ar kt.

DEMONSTRACINIS BANDYMAS:

TiO₂ plėvelės nusodinimas ant lygaus paviršiaus SiO₂ padėklo.

Nanotechnologijose naudojamas struktūrinių elementų formavimasis (jų savitvarka, saviorganizacija), t.y., naudojant chemines reakcijas, kuriami sluoksniai.

Šiame demonstraciniame darbe aerolių pirolizės būdu buvo nusodinta plona TiO₂ plėvelė ant SiO₂ paviršiaus. Šio darbo tikslas buvo pademonstruoti, kaip tai vyksta, ir kaip iš chaotinės dujinės fazės susidaro tvarkingos kristalinės struktūros, esant skirtingoms nusodinimo temperatūroms. T.y. esant tam tikrai temperatūrai, susiformuoja sistemai naudingesnės struktūros TiO₂ plėvelė (savitvarka).

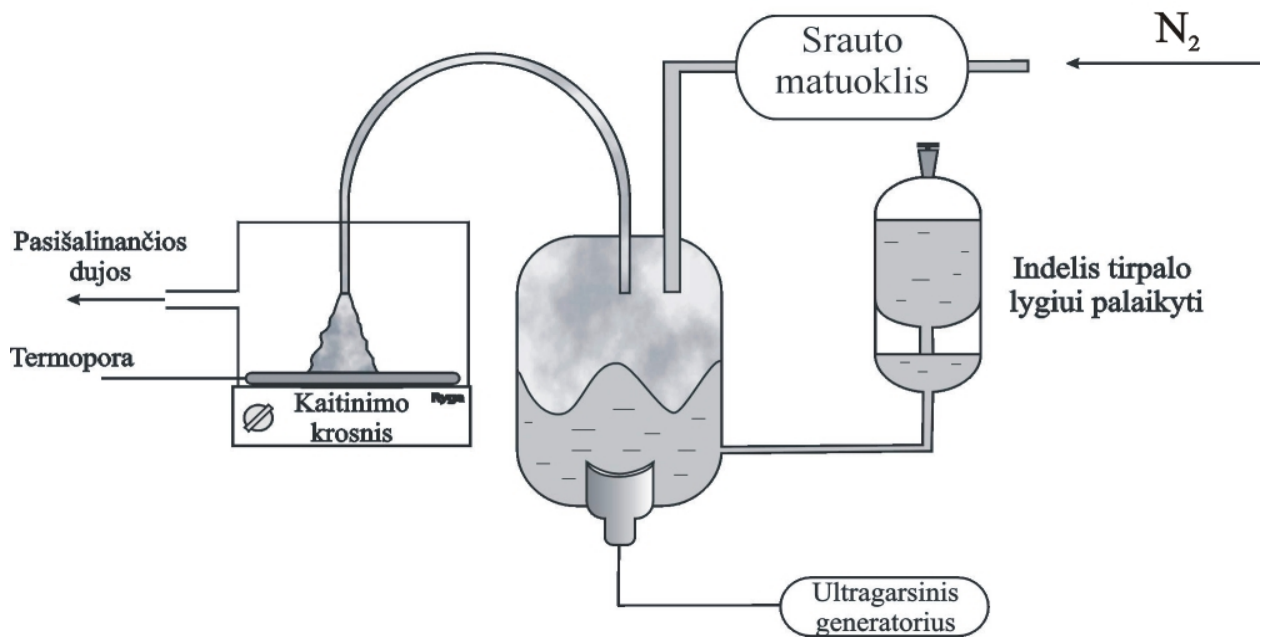
Nusodinimo įranga

Nusodinimui buvo naudotas 50ml, Ti/PrO₂/DPM/2 tirpalas 1,2- dimetoksietane (monoglyme) ir SiO₂ padėklas.

Taip pat darbe aerolio generavimui buvo naudota ultragarsinio generavimo įranga, sudaryta iš ultragarsinio generatoriaus (dažnis 2,56 MHz), indelio, kuriame įmontuota įgaubta pjezokeramika, ir indo skysčio lygiui palaikyti (1 pav.). Ultragarsinis generatorius sukuria kintamos srovės signalą, kurio dažnis atitinka pjezoelektrinio elemento rezonansiniam dažniui. Šio signalo veikiamas pjezoelektrinis elementas pradeda virpėti šiuo dažniu. Jo sukelta akustinė banga pereina skystį ir jo paviršiuje sudaro bangavimus, o indo centre sufokusuotos akustinės bangos suformuoja geizerį. Viršijus tam tikrą ribinį intensyvumą, prasideda skysčio dispergavimas į aerolį. Pakėlus intensyvumą dar daugiau, pradedamas generuoti tolygus ir stabilus aerolis.

Nusodinimo eiga

Nuplautas SiO₂ padėklas priklijuojamas Ag pasta prie rezistyvines krosnies dangčio, padaryto iš nerūdijančio plieno. Padėklui įkaitus iki reikiamos temperatūros, tirpalas supilamas į aerolio generavimo indelį, į kurį įstatomas išlenktas vamzdelis, skirtas aerolio transportavimui iki padėklo ir paleidžiamas N₂ dujų srautas. Stabilizavus azoto dujų srautą ir padėklo temperatūrą, įjungiamas ultragarsinis generatorius. Susidarantis aerolis dujų srautu nešamas prie įkaitusio padėklo, ant kurio vyksta organinio titano komplekso skilimas ir TiO₂ plėvelės augimas.



1 pav. Aerozolių pirolizės įrangos schema

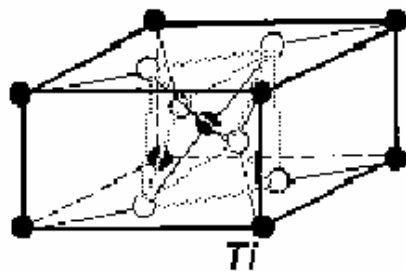
Baigus procesą, pirmiausia nutraukiamas aerozolio generavimas ir keletą minučių leidžiamos tik N_2 dujos. Po to gauta plėvelė paliekama atkaisti 15 min toje pačioje temperatūroje ir vėliau lėtai ataušinama.

Krosnies temperatūra buvo matuojama ir reguliuojama, panaudojant chromelio –aliumelio termopora ir programuojamą termoreguliatorių. Azoto srautas buvo matuojamas srauto matuokliu. Srauto reguliavimui naudoti specialūs ventiliai ir slėgio stabilizatoriai.

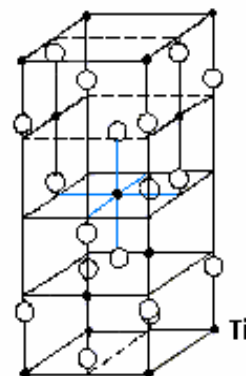
Plėvelių fazinė sudėtis buvo nustatyta atlikus Rentgeno difrakcinius tyrimus.

Gauti rezultatai

Šiame demonstraciniame bandyme panaudojant aerozolių pirolizės metodą, iš chaotinės dujinės fazės buvo nusodintos tvarkingos kristalinės struktūros TiO_2 plėvelės (savitvarka). Esant skirtingoms temperatūroms, susidaro skirtingos struktūros TiO_2 plėvelės. Esant $450^\circ C$ temperatūrai, susiformuoja anatazo struktūros (3 pav.) plėvelė. Esant $550^\circ C$ temperatūrai- rutilo struktūros (2 pav.) TiO_2 plėvelė. T.y. esant tam tikrai temperatūrai, susiformuoja sistemai naudingesnės struktūros plėvelė (savitvarkė sistema).



2pav. Rutilas



3 pav. Anatazas

Taip pat įdomu tai, kad nusodinimo metu galima stebėti plėvelės augimą, kadangi TiO_2 yra bespalvis, augant plėvelei, dėl interferencijos stebimas spalvų kitimas. Kiekvieną spalvą atitinka tam tikras augančios plėvelės storis.
