

Памяти Р.Э. Лизеганга
и 75-летию выхода книги Ф.М. Шемякина и П.Ф. Михалева
"Физико-химические периодические процессы"

УДК 699.87:539.1.047:544.7

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА

В.И. Кузьмин¹, А.Ф. Гадзаов¹, Д.Л. Тытик², С.А. Бусев², А.А. Ревина², В.В. Высоцкий²

¹Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

E-mail: dtytik@rambler.ru

Статья поступила 3 апреля 2013 г.

Рассмотрена кинетика образования колец Лизеганга, проведена их классификация. Показана взаимосвязь между положением распространяющегося фронта диффузии и моментами образования колец Лизеганга. Для описания процесса образования колец Лизеганга предложена обобщенная модель на основе иерархии диффузионных уравнений. Исследована кинетика изменения размеров дисперсной фазы на начальной стадии образования колец Лизеганга.

Ключевые слова: растворы, кольца Лизеганга, критические точки, гели, связанная вода, соли хлорида магния, наночастицы, диффузионное уравнение, анаморфозы, физико-химические периодические процессы.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химическое явление, которое впоследствии получило название "кольца Лизеганга" и сопровождается многие процессы, происходящие в коллоидных системах, впервые было описано в литературе Дж. Кейром (J. Keir, 1790 г.) и Ф. Рунге (F.F. Runge, 1826 г.). Явление имеет широкое распространение в природе и сразу привлекло внимание многих исследователей в силу своего значения не только для физической химии, но и для смежных наук: геологии (проблема образования минералов и процессы седиментации), биологии (биоминерализация). Большой вклад в его изучение внес немецкий химик Р.Э. Лизеганг (1869—1947) [1]. Коротко явление образования колец Лизеганга может быть охарактеризовано как физико-химический процесс периодического осаждения каких-либо соединений при диффузии в гелевых средах, происходящий при приведении в контакт внешних и внутренних компонентов. При этом через определенное время начинается реакция образования колец. Отмечено, что на конечную картину реакции влияют не столько абсолютные величины концентраций, сколько их отношение. На основании эмпирических наблюдений Ф.М. Шемякин вывел правило, что "при периодических реакциях и лучистых процессах для концентрации внутреннего компонента имеет значение не его концентрация в молях, а степень разбавления по сравнению с насыщенным раствором". В частности, наиболее четкие кольца Лизеганга получают при концентрации внутреннего компонента в 0,01—0,02 от насыщенного раствора [2].

Образование колец Лизеганга сопровождается рядом закономерностей, из которых выделим наиболее существенные, имеющие количественное выражение. Соотношение расстояний до соседних колец $X_{k+1}/X_k = \text{const}$ (где X_k — расстояние от мениска до k -го кольца), а связь расстояний до колец со временем их образования представлена зависимостью $X_k = a \cdot \sqrt{t_k}$. Каждая

периодическая реакция может быть охарактеризована константой периодичности $\lambda \cdot v = \text{const}$ (где λ понимается как расстояние между кольцами; v — скорость распространения поля диффузии) [3].

Несмотря на многочисленные исследования и публикации, теоретические вопросы, связанные с образованием колец Лизеганга, далеки от разрешения. Статья посвящена рассмотрению пространственно-временных характеристик процесса образования колец Лизеганга, классификации стадий, формирующих кинетику процесса как структурную целостность, и построению модели явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

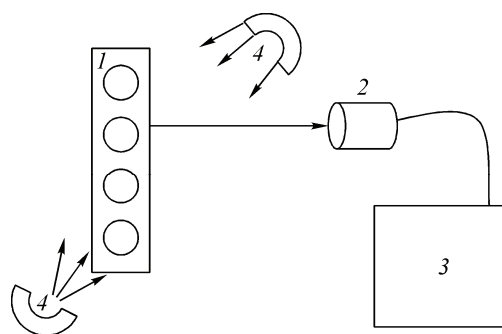
В качестве объекта исследования был выбран процесс образования периодических осадков гидроксида магния в объеме 3%-го водного раствора желатина с 10%-м содержанием соли $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ под воздействием диффундирующего в гель концентрированного раствора аммиака. Предварительно в термостойкую химическую посуду наливается дистиллированная вода, приготовленная в системе очистки компании "Миллипор" ($R \approx 17 \text{ МОм}$), в которой растворяется необходимое количество соли $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор нагревается на водяной бане примерно до 50°C , далее в него добавляется необходимое количество пищевого желатина и после его набухания раствор непрерывным перемешиванием доводится до полной прозрачности. Горячий раствор разливается в мерные пробирки, причем необходимо делать это аккуратно, чтобы на границе с воздухом не образовались пузырьки, которые сложно разрушить. После застывания желатина (через 12 ч) сверху наливается концентрированный водный раствор аммиака, и пробирки плотно закрываются притертыми пробками. Для контроля изменения pH среды в гель одной из пробирок добавлялся раствор индикатора, полученный смывом дистиллированной водой красителя с универсальной индикаторной бумаги.

Пробирки размещаются в штативе (рис. 1) для документирования кинетики процесса образования колец Лизеганга. Макет установки включает в себя закрепленный на штативе цифровой микроскоп (USB Digital Microscope) с увеличением в диапазоне $10X \div 200X$. Этот микроскоп позволяет сформировать изображение объекта в электронной схеме и передать его через USB порт в компьютер. С помощью специальной программы X-CAM на экране монитора формируется изображение объекта в режиме реального времени.

Изображение можно записывать через выбранные интервалы времени и получать полную визуальную картину процессов, происходящих в пробирках. Для контроля времени показания электронных часов записывали камерой цифрового микроскопа. Температуру в лаборатории измеряли электронным термометром. Поскольку велась круглосуточная съемка, то макет установки размещали в вытяжном шкафу с темными шторками, с помощью которых обеспечивали постоянный режим освещения. Хотя цифровой микроскоп снабжен собственными четырьмя светодиодами для освещения объектов, но их светосилы было недостаточно для корректной передачи цветов удаленных объектов. Поэтому необходимо дополнительное освещение газоразрядными люминесцентными лампами, размещенными по определенной схеме (см. рис. 1). Лампы накаливания для этой цели не годятся, поскольку они не дают необходимой интенсивности света в области частотного диапазона, в котором работают светодиоды и на который на-

Рис. 1. Макет установки (вид сверху): штатив с пробирками (1), цифровой микроскоп (2), системный блок компьютера с монитором (3), газоразрядные люминесцентные лампы (4).

Стрелками показано освещение пробирок и направление на цифровой микроскоп при формировании изображения



Пространственно-временные характеристики образования колец Лизеганга

Основные события	Номера пробирок							
	1		2		3		4	
	Время, мин	Расстояние, мм	Время, мин	Расстояние, мм	Время, мин	Расстояние, мм	Время, мин	Расстояние, мм
Добавление аммиака в пробирку	2		3		5		6	
Начало образования 1-го кольца	70	1,7	70	1,7	70	1,7	70	1,7
Завершение образования 1-го кольца	97		97		97		97	
Начало образования 2-го кольца	172	5,8	172	5,0	172	5,8	172	5,0
Завершение образования 2-го кольца	218		218		218		218	
Начало образования 3-го кольца	627	8,3	627	8,3	696	8,3	657	7,5
Завершение образования 3-го кольца	725		725		789		789	
Начало образования 4-го кольца	2329	25	2659	25	3097	26,7	3058	26,7
Завершение образования 4-го кольца	2384		2698		3171		3171	
Начало образования 5-го кольца	8068	52,5	11693	55,8	—	52,5	—	52,5
Завершение образования 5-го кольца	8113		11747		—		—	

строена регистрирующая схема микроскопа. Были использованы три режима сохранения изображений: первые 20 мин эксперимента через 1 с, затем следующие 6 ч через 1 мин и, наконец, через 5 мин вплоть до окончания эксперимента.

Продолжительность эксперимента составила 12 суток, после его окончания из электронной записи фильма были извлечены слайды (через 1 мин первые 6 ч эксперимента и через 5 мин до момента окончания эксперимента) и сохранены в формате jpg с высоким разрешением. Массив слайдов был обработан вручную с помощью программы оцифровки изображения (Get Data Graph

Digitizer). Таким образом, были получены пространственно-временные характеристики образования колец Лизеганга и проведено измерение движения фронта диффузии аммиака в объеме желатина в первой пробирке, в которую был добавлен универсальный индикатор. Точность измерений положения осадка гидроокиси магния (кольца Лизеганга) и границы фронта диффузии аммиака в пробирках составила 0,5 мм. Начало образования очередного кольца Лизеганга регистрировали с точностью 5 мин, завершение образования кольца контролировали визуаль-

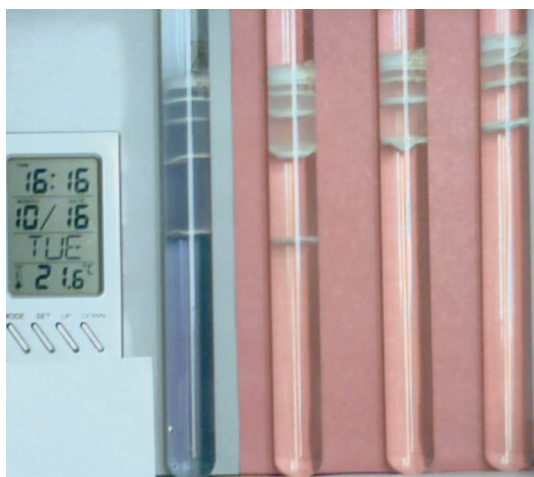


Рис. 2. Промежуточная стадия эксперимента (через 8 суток)

но, по нашему мнению, с точностью 10÷15 мин. Результаты обработки изображений разных стадий процесса образования колец Лизеганга представлены в табл. 1.

Расположение колец Лизеганга на промежуточной стадии эксперимента показано на рис. 2. Анализ процесса образования колец Лизеганга проведен для 1-ой пробирки, в которой регистрировали положение фронта диффузии аммиака с помощью индикатора pH среды.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ФРОНТА ДИФФУЗИИ АММИАКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА

Для оценки общей динамики, характеризующей непрерывное движение среды, были рассмотрены данные о кинетике движущегося фронта диффузии аммиака, маркируемого цветной границей индикатора pH среды. По литературным данным [1, 2], расстояния до очередного кольца с номером k связаны со временем его образования формулой $X_k = a \cdot \sqrt{t_k}$.

В дальнейшем изложении будут использованы функциональные координаты с порядковым номером (k) последовательности дискретных состояний (в нашем случае это номер кольца Лизеганга). Отметим, что порядковые номера дискретных состояний используются при построении ранговых распределений по эмпирическим данным, которые являются аналогом функций распределения. В дальнейшем изложении эмпирические данные перестраиваются в функциональных координатах, при этом именованные величины нормированы на единицу соответствующей физической величины и, следовательно, могут быть корректно прологарифмированы. Такая нормировка не влияет на положение критических точек. Например, при логарифмировании нормированной величины на графике получим смещение значения величины в вертикальном направлении на значение логарифма соответствующей нормировки. Многократное логарифмирование сводится к нормировке физико-химической величины и ее умножению на масштабный множитель. Например, для корректной операции двукратного логарифмирования X необходимо, чтобы нормировка X_0 удовлетворяла условию $X_0 < X \cdot e$ (где e — число Непера). Случаи, когда положение начала отсчета существенно при переходе к логарифмическому преобразованию, специально обсуждаются, и для них приводится метод определения соответствующего начала отсчета.

Построим в двойном логарифмическом масштабе экспериментальные данные расстояний от границы раздела аммиак—желатин до фронта диффузии аммиака в зависимости от времени.

Данные на рис. 3 соответствуют уравнению вида $X = a \cdot t^{0,5003}$. На рис. 4 представлены данные о движении границы фронта аммиака (верхний график) и образования колец (нижний график).

Отметим, что связь между расстояниями от мениска до фронта диффузии в моменты образования колец (1) и до колец (2), со второго до пятого кольца, определяется зависимостью

$$X = a_i \cdot \sqrt{t}, \quad i = 1, 2; \quad a_2 = 0,25 \cdot a_1.$$

Пропорциональность расстояний до колец корню квадратному от времени, как и принадлежность последовательности расстояний до колец к геометрической прогрессии, являются классическими результатами в исследованиях образования колец Лизеганга [1]. Однако в нашем эксперименте первое кольцо выпадает из этих правил.

Отметим некоторые особенности образования колец Лизеганга. Вид графиков (см. рис. 4) указывает на определенную взаимосвязь между движением фронта диффузии аммиака и моментами образования колец Лизеганга (см. рис. 3), которую можно попытаться обнаружить исходя из кинетических данных. В соответствии с диффузионным уравнением, которое является основой моделирования процесса формирования колец Лизеганга, разности расстояний между кольцами должны быть постоянными, тогда как в действительности для этих расстояний постоянным является их отношение. Указанное свойство приводит к необходимости детализации механизмов формирования колец для выяснения аксиоматики, обеспечивающей неравномерность их расположения и построения обобщенных уравнений, описывающих процессы диффузии в гелях.

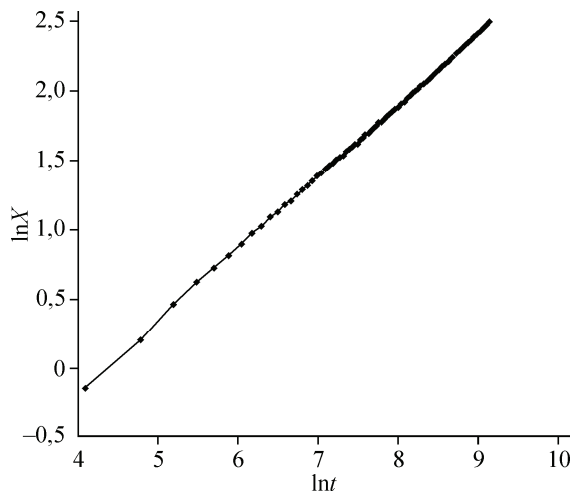


Рис. 3. Зависимость расстояния (см) от мениска до границы фронта проникновения аммиака в гель от времени (мин) с начала процесса

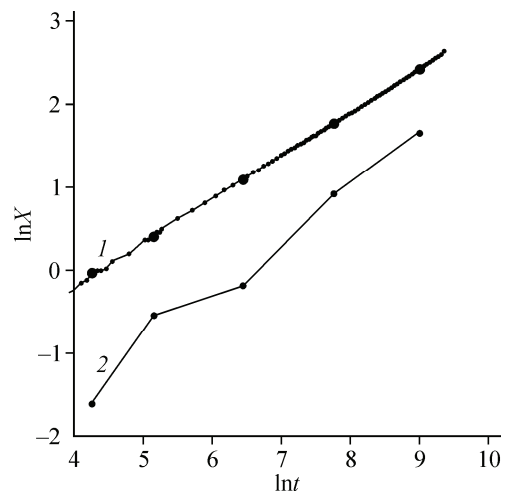


Рис. 4. Зависимость между расстояниями от мениска до фронта диффузии (1) и до колец (2) (моменты образования колец обозначены жирными точками). Расстояние измерено в сантиметрах, время в минутах

Представленные на рис. 5 данные показывают наличие трех стадий, разбивающих процесс образования колец Лизеганга на однородные зоны. Обратим внимание, что точки смены тренда соответствуют примерному времени образования колец Лизеганга.

Приведем еще некоторые закономерности процесса образования колец Лизеганга (рис. 6 и 7).

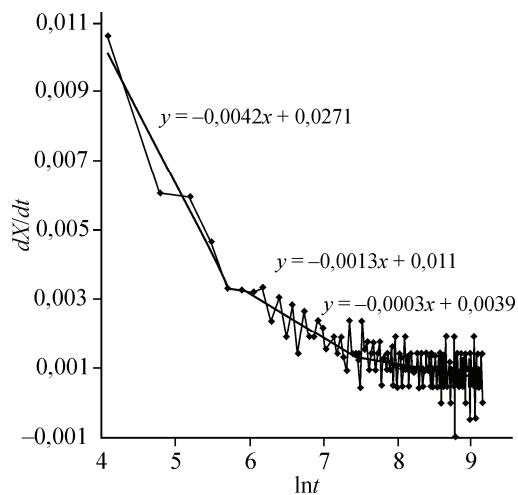


Рис. 5. Скорость движения фронта диффузии аммиака по данным рис. 3

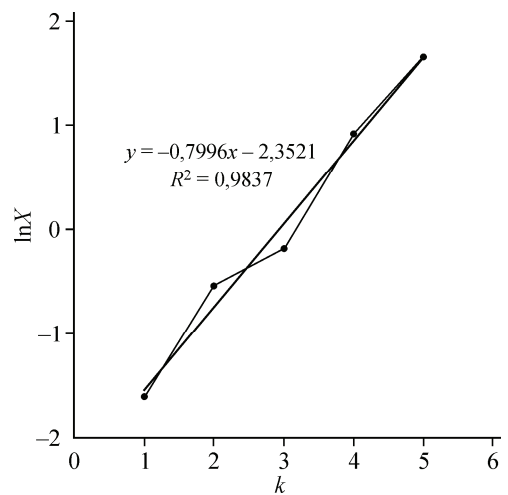


Рис. 6. Расстояние до колец Лизеганга в функции от их номера. $(R^2)^*$ — число, отражающее близость значений линии тренда к фактическим данным

* Величина достоверности аппроксимации вычислена по следующей формуле: $R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST}$, где $SSE =$

$= \sum (Y_j - \hat{Y}_j)^2$ и $SST = (\sum Y_j^2) - \frac{(\sum Y_j)^2}{n}$ (Y_j — исходные данные; \hat{Y}_j — прогнозные значения или значения аппроксимации). SSE — называется остаточной суммой квадратов, а SST — общая сумма квадратов будет равна сумме квадратов разностей действительных значений и средних значений.

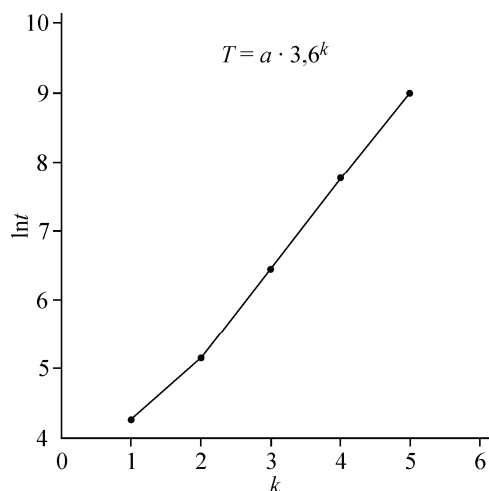


Рис. 7. Время начала образования колец

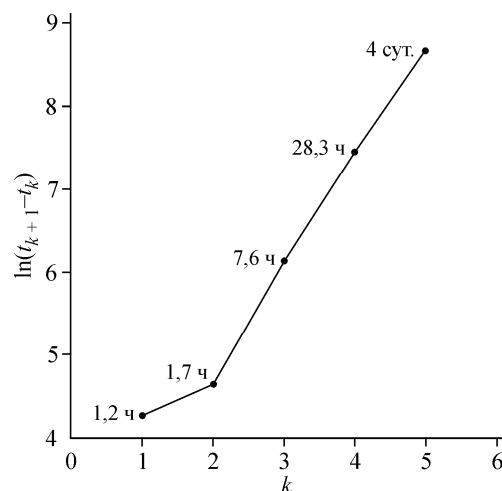


Рис. 8. Временные интервалы между моментами начала образования соседних колец Лизеганга

Общая зависимость расстояний до колец Лизеганга от границы раздела раствора аммиака и желатина в функции от номера кольца представлена зависимостью $X = a \cdot 2,22^k$, где k — номер $(k - 1)$ -го кольца. Расположение колец Лизеганга в данном случае определяется последовательностью расстояний, соответствующих геометрической прогрессии с модулем 2,22.

Согласно рис. 7, общая зависимость времени начала образования колец Лизеганга от границы раздела раствора аммиака и геля в функции от их номера (от второго до пятого) определяются одной экспоненциальной формулой:

$$T = a \cdot 3,6^k,$$

где k — номер k -го кольца. Из рис. 8 следует, что временные интервалы между моментами образования соседних колец Лизеганга близки к единой линейной зависимости, что еще раз показывает наличие общей закономерности в этом процессе.

Сопоставим результаты экспериментов с кольцами Лизеганга, проведенных в ИФХЭ РАН, с данными, полученными другими авторами по закономерностям расположения колец Лизеганга (рис. 9).

Если дискретный процесс представлен геометрической прогрессией от постоянного уровня, $X_{k+1}/X_k = \text{const}$, он характеризуется линейной зависимостью в координатах $\ln(X_{k+1} - X_k) \sim (k + 1)$ (рис. 10). Этот вариант соответствует результатам эксперимента в ИФХЭ РАН (см. рис. 2 и 9) и экспериментам в пробирках I и II (см. рис. 9). Это позволяет по реальному расположению колец выяснить, подчиняется ли их последовательность такой зависимости. При отклонении графика вверх от линейной зависимости (рис. 11, а) данные линеаризуются в координатах $\ln \ln(X_{k+1} - X_k) \sim (k + 1)$ (см. рис. 11, б). Отклонение графика вниз от линейной зависимости (рис. 12 а) линеаризуется в координатах $\ln(X_{k+1} - X_k) \sim \ln(k + 1)$ (см. рис. 12, б).

Представленные здесь результаты показывают, что исследуемый процесс не содержит единой линейной зависимости, т.е. процесс в целом не обязательно подчиняется классическому соотношению: $X_{k+1}/X_k = \text{const}$. Проведем оценку выполнения условия постоянства отношения расстояний до последовательных колец Лизеганга (табл. 2). Из данных таблицы видно, что первые три столбца числовых данных определяют характеристики процессов, подчиняющихся классическому условию постоянства отношения расстояний между соседними кольцами, тогда как четвертый и пятый столбец явно отклоняются от этого условия. Это еще раз подтверждает, что исследуемые диффузионные процессы являются более сложными. Последовательная линеаризация данных, показанная на рис. 11, б и 12, б, свидетельствует о необходимости использования моделей, выделяющих различные уровни иерархии процесса. Таким образом, для выработки представлений о механизмах физико-химических процессов требуется рассматривать

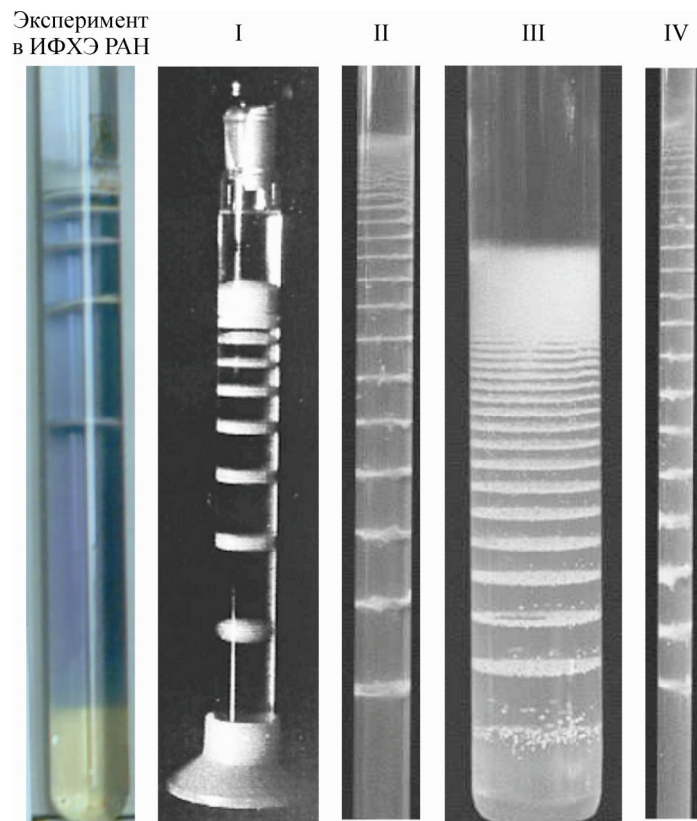


Рис. 9. Кольца Лизеганга: эксперимент в ИФХЭ РАН и по данным разных авторов (I, II, III, IV), приведенным в [2]

иерархию моделей, каждый уровень которой содержит информацию о стадиях, которые его формируют.

Отсюда следует, что кольца Лизеганга, получаемые при различных условиях проведения экспериментов, начиная от реагирующих компонентов, их концентраций, размеров и формы сосудов и т.д., демонстрируют полное разнообразие закономерностей эволюции систем, стадии которых включают участки с растущими, постоянными и убывающими темпами образования

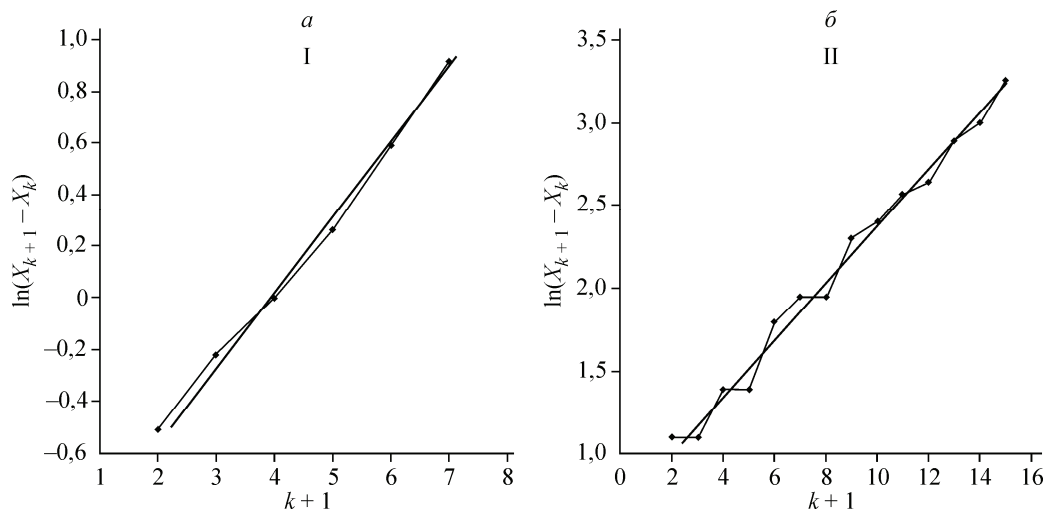


Рис. 10. Анаморфоза для расстояний между кольцами в пробирке I (а) и II (б)

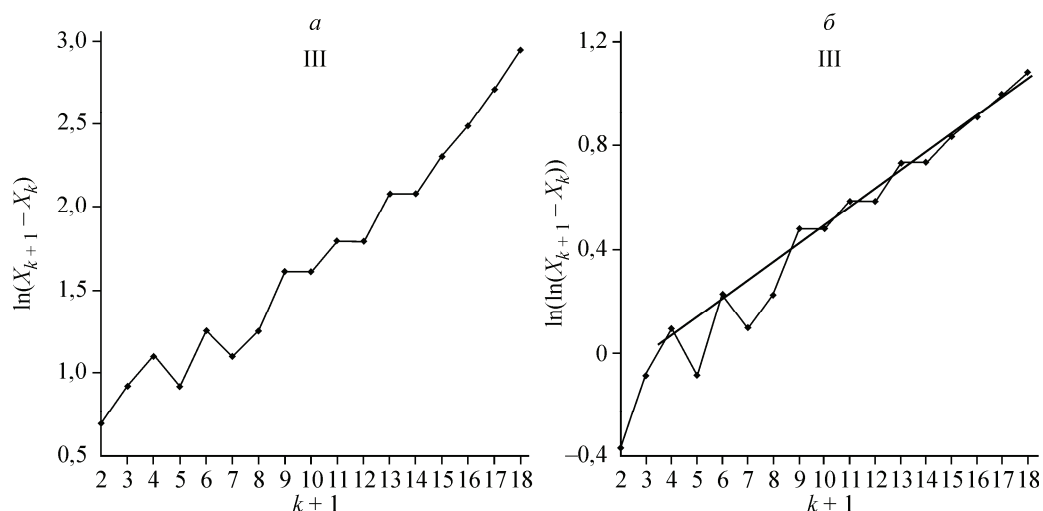


Рис. 11. Анаморфоза для расстояний между кольцами в пробирке III (а) и линейаризация данных (б)

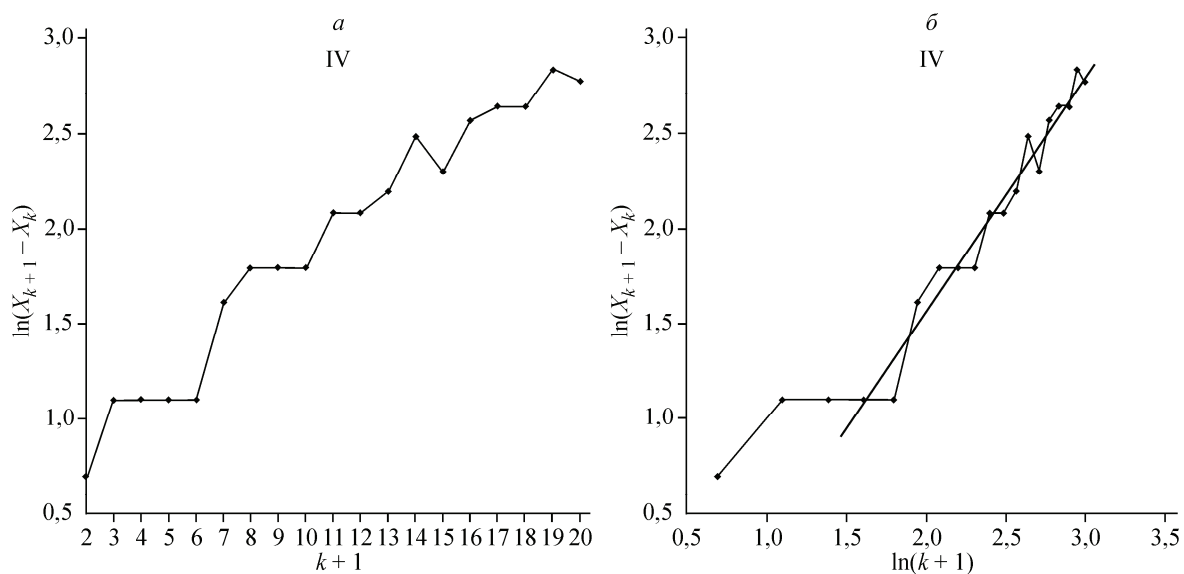


Рис. 12. Анаморфоза для расстояний между кольцами в пробирке IV (а) и линейаризация данных (б)

Т а б л и ц а 2

Статистические характеристики соотношения положений соседних колец Лизеганга

Параметр*	Эксперимент в ИФХЭ РАН	I	II	III	IV
n	5	8	18	15	20
μ	0,712	1,048	1,025	0,1695	0,231
σ	0,010	0,012	0,003	0,0141	0,155
$\nu = \sigma/\mu$	0,014	0,011	0,003	0,083	0,67

* n — число колец; $\mu = \ln(X_{k+1}/X_k)$ — среднее значение логарифма отношения расстояний до соседних колец; σ — среднее квадратичное отклонение; ν — коэффициент вариации.

колец и не исчерпывается моделью геометрической прогрессии. Следовательно, они характеризуются разными механизмами протекания реакций, происходящих при разном числе структурных уровней их формирования, что приводит к разному числу критических точек, в которых меняются механизмы протекания реакции. Слабые воздействия в таких точках могут использоваться для эффективного управления динамикой процесса.

ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА

Ясно, что для моделирования всего многообразия физико-химических процессов, сопровождающих образование колец Лизеганга, совершенно недостаточно измеренных в нашем эксперименте расстояний до фронта диффузии аммиака и колец. Перечислим лишь основные факторы, которые влияют на процесс образования колец: состав компонентов, кислотность среды, поверхность и неомогенность среды, посторонние вещества, освещение, температура, электрическое и магнитное поля и ряд других. Из этого неполного перечисления факторов видно, что использование обычного подхода, когда правая часть диффузионного уравнения включает члены, которые учитывают протекание химических реакций, процессы коагуляции протеинов и кристаллизации на них осадка и многие другие, приводят к сильному усложнению модели процесса с неясными путями решения [1, 2]. Поэтому для решения подобного типа задач предлагается новый подход, в котором гетерогенные процессы в системе учитываются с помощью введения иерархии диффузионных уравнений.

Для иллюстрации ограничимся одномерным случаем решения диффузионного уравнения (длина пробирки много больше ее диаметра):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

В соответствии с методом разделения переменных

$$C(x, t) = T(t) \cdot X(x),$$

что приводит к уравнению вида

$$\frac{T'(t)}{D \cdot T(t)} = \frac{X''(x)}{X(x)} = -\lambda^2,$$

или

$$T' + \lambda^2 D \cdot T = 0, \quad X'' + \lambda^2 X = 0. \quad (1)$$

Таким образом, общее решение исходного уравнения есть

$$C(x, t) = e^{-\lambda^2 D t} [C_1 \sin(\lambda x) + C_2 \cos(\lambda x)].$$

Для того чтобы характеризовать полную энергию системы в соответствии с каноническими уравнениями Гамильтона, перепишем уравнения (1) в виде системы:

$$\begin{aligned} T' &= -\lambda^2 \cdot T, \\ X' &= y, \\ y' &= -\lambda^2 \cdot X, \end{aligned} \quad (2)$$

тогда полная энергия системы имеет вид

$$H = -\psi_t \cdot \lambda^2 \cdot T(t) - \psi_x \cdot \lambda^2 \cdot X(x) + \psi_y \cdot y,$$

где ψ_t , ψ_x , ψ_y — моменты количества движения диффундирующих молекул, определяющих изменение концентрации и тем самым характеризующих чувствительность процесса к внешним воздействиям [4].

Система сопряженных уравнений, определяющая моменты количества движения, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_t}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial T} = \lambda^2 \cdot \psi_t, \\ \frac{d\psi_x}{dx} &= -\frac{\partial H}{\partial X} = \lambda^2 \cdot \psi_y, \end{aligned}$$

$$\frac{d\psi_y}{dx} = -\frac{\partial H}{\partial y} = -\psi_x,$$

тогда

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = -\psi_x \cdot \lambda^2.$$

Проверим чувствительность базовой модели к учету релаксационных характеристик процесса, т.е. временным и пространственным запаздываниям (нелокальность). В связи с этим проведем исследование сопряженных уравнений на устойчивость к фазовому сдвигу. При этом получим уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_t}{dt} &= \psi_t(t - \tau) \cdot \lambda^2, \\ \frac{d^2\psi_x}{dx^2} &= -\psi_x(x - \delta) \cdot \lambda^2, \end{aligned}$$

где τ — запаздывание; δ — нелокальность (пространственное запаздывание).

Для первого из этих уравнений известно [5, 6 (стр.69)] соотношение между значениями аргумента процесса в соседних критических точках:

$$\frac{t_{k+1}}{t_k} \leq e^{1,293} \cong 3,64\dots$$

Для уравнения, определяющего функцию расстояния, его обобщенный вариант по А.Д. Мышкису [7, стр. 309] записывается в виде

$$X''(x) + M(x)X(x - \delta(x)) = 0, \quad x_0 \leq x < \infty,$$

$M_0(x)$, $\delta(x)$ — непрерывные неотрицательные на $[x_0, \infty)$ функции. $M_0 = \sup M(x)$, $\Delta_0 = \sup \delta(x)$, $m_0 = \inf M(x)$, где \sup — точная верхняя граница $M(x)$ и $\delta(x)$ на интервале $[x, \infty)$, а \inf — точная нижняя граница $M(x)$ на $[x, \infty)$. При $m_0 > 0$

$$\Delta_0 \sqrt{M_0} < \frac{\pi}{2} + \sqrt{2}$$

и $[x_1, x_2] (x_1 \geq x_0)$ — большой полуцикл решения $X(x)$ — распадается на бесконечную последовательность больших полуциклов $[x_2, x_3]$, $[x_3, x_4]$, ..., на которых знаки $X(x)$ чередуются, причем

$$x_{k+1} - x_k \geq \frac{\frac{\pi}{2} + \sqrt{2}}{\sqrt{M_0}} \quad (k = 2, 3, \dots).$$

Это соотношение определяет положение последовательности нулей для линейного уравнения второго порядка с переменными значениями коэффициентов при линейном члене $M(x)$ и запаздывании $\delta(x)$. При этом полуциклом называется интервал между двумя нулями, где знак $X(x)$ не меняется.

Таким образом, оценка положения нулей для обобщенного варианта диффузионного уравнения приводит к последовательности типа арифметической прогрессии, тогда как классические варианты колец Лизеганга считаются расставленными в соответствии с геометрической прогрессией. Следовательно, реальный процесс образования колец Лизеганга диффузионным уравнением в его стандартной форме не описывается.

Известно большое разнообразие моделей, в которых путем введения нелинейных членов в диффузионное уравнение делаются попытки описать характеристики этого процесса. Однако они связаны с введением большого числа параметров, требующих детальной и обширной информации для их идентификации. Здесь мы идем по другому пути, расширяя пределы применимости кинетических уравнений при помощи использования нелинейных функций в качестве временных и пространственных аргументов процесса (подробности см. в [5, 6 (стр. 44—46)]).

Как мы видели, стандартное диффузионное уравнение может быть применимо, когда разности расстояний между кольцами оставались бы постоянными, что не наблюдается в случае образования колец Лизеганга. Для этого процесса постоянными являются не разности расстояний между соседними кольцами, а их отношения, поэтому диффузионное уравнение следует записать в виде:

$$\frac{\partial C}{\partial \ln t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial (\ln x)^2},$$

тогда $C(\ln x, \ln t) = T(\ln t) \cdot X(\ln x)$, что приводит к уравнениям вида

$$\frac{T'(\ln t)}{D_1 T(\ln t)} = \frac{X''(\ln x)}{X(\ln x)} = -\lambda^2,$$

откуда

$$\frac{dT}{d(\ln t)} + \lambda_1^2 D_1 T = 0,$$

$$\frac{d^2 X}{d(\ln x)^2} + \lambda_1^2 X = 0.$$

Решение для пространственной переменной запишется в виде:

$$C(x) = C_1 \sin(\lambda \cdot \ln x) + C_2 \cos(\lambda \cdot \ln x). \quad (3)$$

Теперь положение нулей для уравнения диффузии будет представлено геометрической прогрессией. На рис. 13 показаны результаты, соответствующие двум первым столбцам табл. 2 (см. рис. 9), которые демонстрируют реализацию полученного решения. На рис. 13—15 пространственные решения диффузионного уравнения приведены в предположении $C_1 = 1$ и $C_2 = 0$.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что положение границы фронта диффузии аммиака соответствуют нулю функции $C(x)$ одновременно с нулями, приходящимися на положения колец Лизеганга (см. рис. 13). В связи с этим рассмотрим положение границы фронта диффузии аммиака при формировании каждого из колец. На рис. 15 представлена последовательность положений диффузионного фронта аммиака в моменты образования очередных колец и развернута кинетика их образования (каждая пробирка соответствует положению фронта диффузии аммиака в моменты образования очередного кольца и фиксирует положение самого кольца). Рисунок показывает, что положению диффузионного фронта в момент образования

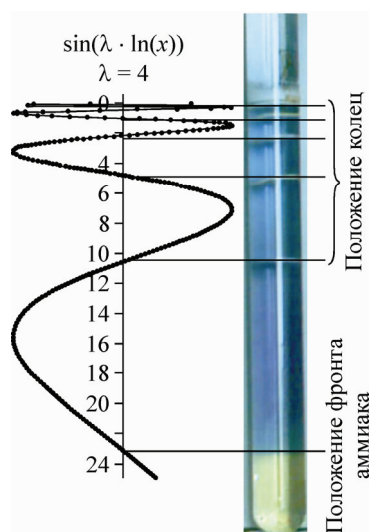


Рис. 13. Сопоставление нулей решения (3) для расположения колец Лизеганга и фронта диффузии аммиака (эксперимент в ИФХЭ РАН)

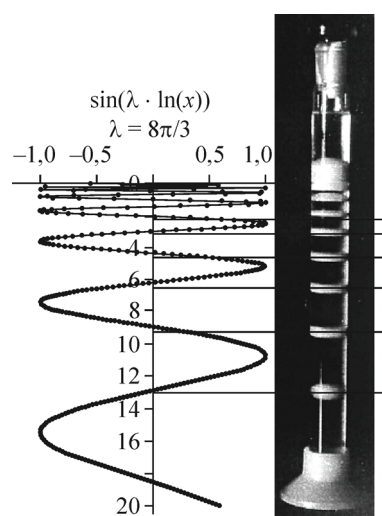


Рис. 14. Сопоставление нулей решения (3) для расположения колец Лизеганга в пробирке I (см. рис. 9)

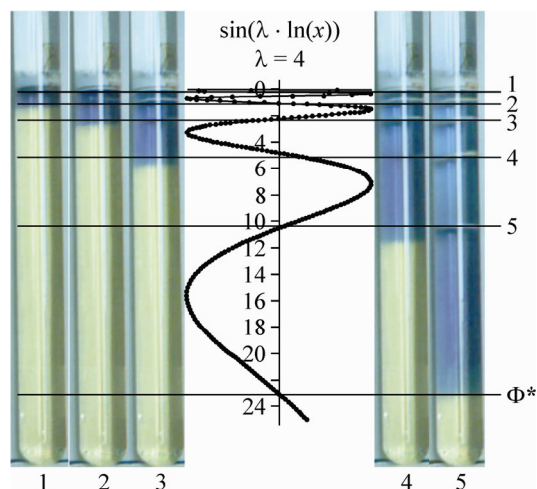


Рис. 15. Сопоставление нулей решения (3) и последовательности положений фронта диффузии аммиака и колец Лизеганга (эксперимент в ИФХЭ РАН)

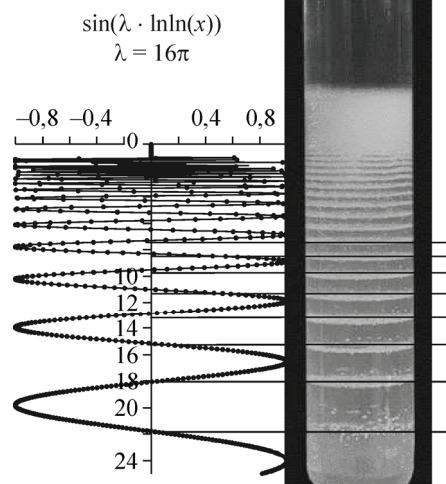


Рис. 16. Сопоставление нулей решения (4) с расположением колец Лизеганга в пробирке III (см. рис. 9)

$(k - 1)$ -го кольца соответствует положение k -го кольца, т.е. диффузионный фронт аммиака в момент образования предыдущего кольца маркирует положение следующего кольца в момент его образования.

Из представленных на рис. 15 данных видно, что, имея результаты измерений, соответствующие положениям первых трех колец и положению границы фронта диффузии аммиака в момент их образования, можно уверенно прогнозировать расположение следующих колец и фронта диффузии.

Рассмотренные случаи относились к кинетике, соответствующей постоянному отношению расстояний между соседними кольцами Лизеганга. Для случаев, представленных на рис. 11, а и б, спрямление дал двойной логарифм разности расстояний между кольцами. Поэтому для идентификации положений колец нужно выбрать в качестве аргумента тригонометрических функций двойной логарифм расстояния. В этом случае пространственное решение запишется в виде:

$$C(x) = C_1 \sin(\lambda \cdot \ln \ln x) + C_2 \cos(\lambda \cdot \ln \ln x). \quad (4)$$

Эта функция показана на рис. 16 в предположении $C_1 = 1$ и $C_2 = 0$. Мы видим, что в данном случае расстояние между кольцами действительно определяется двойным логарифмическим аргументом.

В рассмотренных выше примерах кольца Лизеганга располагались с возрастанием расстояния между ними. Однако в литературе описаны инверсные случаи расположения колец [2], пример такого расположения представлен на рис. 17. Он соответствует аргументу в диффузионном уравнении типа степенной функции. На рис. 17 приведено пространственное решение диффузионного уравнения в предположении $C_1 = 1$ и $C_2 = 0$.

Различие анаморфоз, спрямляющих кинетические кривые на рис. 10, а и б (логарифмическая функция координаты x) и на рис. 11 (двойная логарифмическая функция координаты x), показывает, что для описания процесса образования колец Лизе-

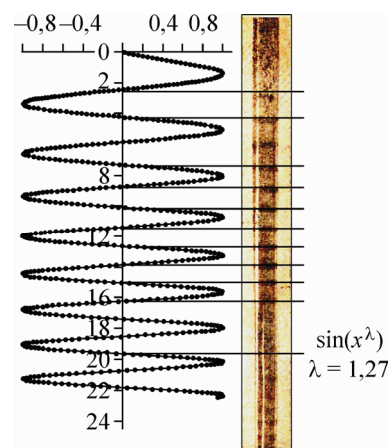


Рис. 17. Сопоставление нулей функции с аргументом, представленным степенной функцией и расположения колец Лизеганга

ганга необходимы как минимум две модели, характеризующиеся разной нелинейностью. Используемый метод выявления иерархии моделей, необходимых для описания процесса и установления критических точек, соответствующих переходам между ними, имеет общий характер и может быть использован при анализе большинства кинетических данных, например, химических реакций [8]. Общеизвестно существование геометрических прогрессий, определяющих структуру, свойства и динамику систем. Такие прогрессии известны в цепных реакциях (деление клеток, деление нейтронов и т.д.). При этом цепная реакция представляет собой по динамике числа ее элементов геометрическую прогрессию, которая описывается экспоненциальной зависимостью. Более сложные химические реакции могут быть описаны степенной функцией (аллометрия, политропа). Отсюда следует, что при анализе кинетических данных химических реакций использование функциональных координат и соответствующих анаморфоз позволяет выявить систему критических точек и обнаружить стадии реакции, которые другим способом не регистрируются.

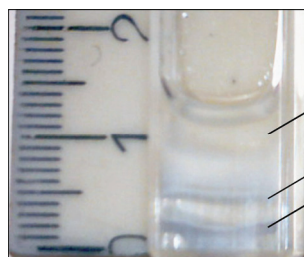
При анализе кинетики образования колец Лизеганга эффективность выявления иерархии моделей эволюции системы была показана на макроскопических характеристиках процесса. Поэтому можно ожидать схожей эффективности применения иерархии моделей при постановке кинетических исследований на уровне микропроцессов, сопровождающих образование колец Лизеганга.

КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОРА АММИАКА И ЖЕЛАТИНА

Для определения особенностей физико-химического процесса образования колец Лизеганга на микрокопическом уровне был проведен эксперимент, в котором образец размещали в приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern). В основе работы прибора для определения размера наночастиц лежит метод динамического рассеяния света (длина волны излучения лазера 633 нм). Перед началом эксперимента в акриловую кювету с оптически прозрачными стенками был залит раствор (состав: 3%-й водный раствор желатина с 10%-м содержанием соли $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) с таким расчетом, чтобы после застудневания раствора граница геля с воздухом находилась на высоте 8 мм от дна кюветы (рис. 18). При проведении эксперимента этой высоте соответствуют положения луча лазера с пятном диаметром примерно 30 мкм. Затем сверху наливалось небольшое количество концентрированного водного раствора аммиака, который, диффундируя в гель, вызывал образование наночастиц. Желатин включает в качестве компонентов: глицин, пролин, оксипролин, глутаминовую кислоту, аргинин и лизин, поэтому состав наночастиц после образования осадка требует дополнительного исследования. Кинетика образования наночастиц получалась на основании последовательности измерений в течение 3 ч. Каждое измерение занимает примерно 3 мин и является результатом автоматической обработки 15 "прогонов", длительностью 10—15 с. Во время эксперимента кювета была термостатирована при температуре 25 °С.

В процессе измерения наблюдали периодическое изменение размера частиц в пределах примерно от 300 до 600 нм, сопровождающееся аналогичным изменением концентрации дисперсной фазы, рассчитанной в соответствии с методикой, предложенной в [9].

По результатам измерений были выделены четыре стадии, каждая из которых характеризуется своим распределением размеров наночастиц.



Место в кювете (на высоте 8 мм от ее дна), в котором измеряется светорассеяние лазерного пучка

Кольца Лизеганга

Рис. 18. Кювета с образцом геля и концентрированного раствора аммиака (вверху) после окончания эксперимента (через 3 ч). Области молочного цвета соответствуют осадкам гидроксида магния (кольца Лизеганга)

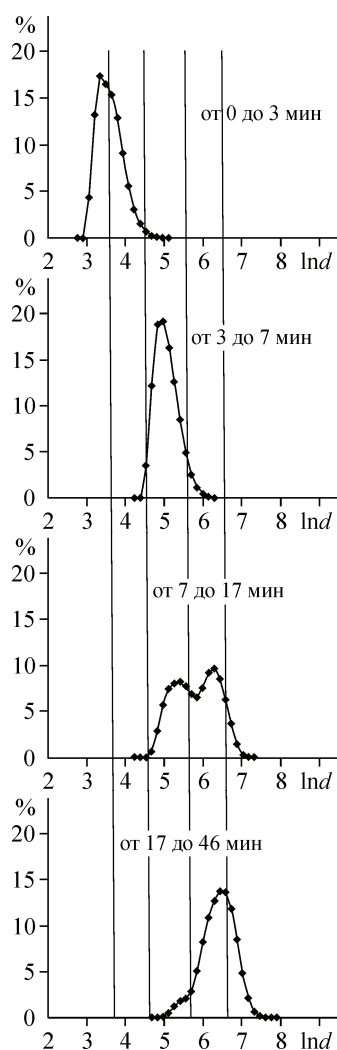


Рис. 19. Функции плотности распределения наночастиц по размерам для последовательных стадий роста наночастиц

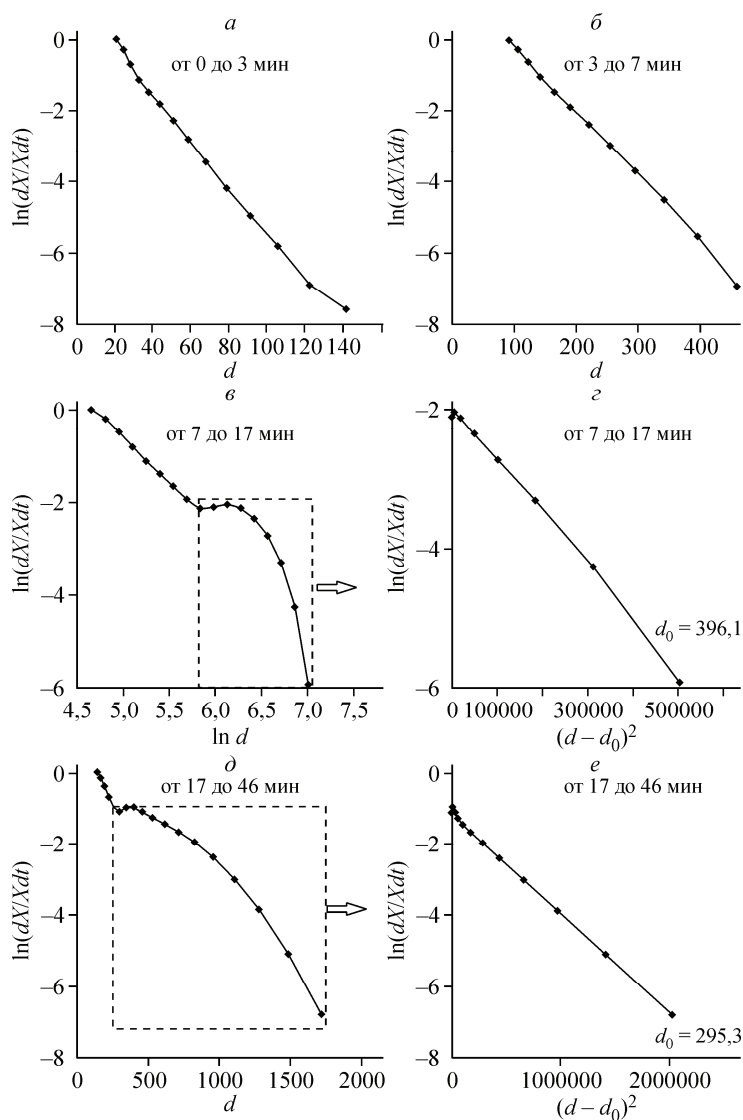


Рис. 20. Анаморфозы функций плотности распределения частиц по размерам из рис. 19

На графиках (рис. 19) видно, что со временем развития процесса образования колец Лизе-ганга наблюдается значительное изменение размеров частиц, которое сопровождается изменением функции плотности распределения частиц по размерам. Насколько существенными являются преобразования частиц в процессе эксперимента, можно судить на основании обработки анаморфозами функций распределения плотности частиц по размерам.

Функции распределения частиц по размерам в интервалах времени от 0 до 3 мин и от 3 до 7 мин (см. рис. 20, а, б) описываются единой зависимостью — логарифм темпа изменения размеров частиц от размера частиц. Это соответствует классической модели ограниченного роста (модель Гомперца). В интервале от 7 до 17 мин (см. рис. 20, в) регистрируется бимодальное распределение. При этом левая часть распределения соответствует линейной зависимости — логарифм темпа изменения размеров частиц от логарифма размера частиц. Правая часть бимодального распределения (на рис. 20, в выделена пунктиром) соответствует линейной зависимости логарифма темпа изменения размеров частиц от квадрата разности между текущим размером частицы и фиксированным значением размера частицы (см. рис. 20, г). Другими словами, правая часть графика соответствует нормальному закону для темпа изменения размеров частиц.

В интервале времени процесса от 17 до 46 мин (см. рис. 20, d , e) в распределении частиц по размерам наблюдаются те же особенности, что и на предыдущей стадии. Вид этих распределений позволяет сделать предположение, что при размере частиц около 280 нм произошла смена механизма формирования частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом проведенных исследований являются следующие выводы.

Показана эффективность классификации колец Лизеганга (полученных в разных условиях) на основе сопоставления их положения относительно геометрической прогрессии как основной модели механизма формирования структуры колец в целом. На этой основе выявляется типология расположения колец, которая характеризуется иерархией функций (x , $\ln(x)$, $\ln(\ln(x))$), являющихся аргументами решения диффузионного уравнения для различных последовательностей расположения колец с постоянными или возрастающими расстояниями между ними. Для процессов, в которых расстояния между соседними кольцами убывают, аргумент процесса определяется степенной функцией x^λ .

Полученные результаты показали органическую связь положений диффузионного фронта и момента образования очередного кольца, которые соответствуют положениям соседних нулей решения рассмотренных диффузионных уравнений. Это позволяет по расположению фронта диффузии прогнозировать положение колец в момент их образования.

Предварительное измерение кинетики роста наночастиц и данные по изменению люминесценции образца при образовании колец Лизеганга указывают на физико-химические периодические процессы, происходящие на микроуровне. Результаты этих измерений и их детальный анализ будут приведены в следующих публикациях.

В заключение считаем необходимым выразить нашу искреннюю благодарность сотруднику ИБХ РАН доктору биологических наук А.Г. Малыгину и сотруднику ИФХЭ РАН кандидату химических наук В.Э. Касаткину за ценные замечания и обсуждение результатов работы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 11-03-00740-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beneke K.* Liesegang named in Literature (Published 1790—2003). – Kiel, 2004.
2. *Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф.* Физико-химические периодические процессы. – М.—Л.: Изд. АН СССР, 1938.
3. *Scheel A.* // Nonlinearity. – 2009. – **22**. – P. 457 – 483.
4. *Льюис Дж.* Ценность. Сопряженная функция. – М.: Атомиздат, 1972.
5. *Zhirmunsky A.V., Kuzmin V.I.* Critical Levels in the Development of Natural Systems. – Berlin etc.: Springer—Verlag, 1988.
6. *Жирмунский А.В., Кузьмин В.И.* Критические уровни в развитии природных систем. – Л.: Наука, 1990.
7. *Мышкис А.Д.* Линейные дифференциальные уравнения с запаздывающим аргументом. – М.: Наука, 1972.
8. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1969.
9. *Высоцкий В.В., Урютина О.Я., Гусельникова А.В., Ролдугин В.И.* // Коллоидный журн. – 2009. – **71**, № 6. – С. 728 – 733.