

УДК 541.128.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-87–95

Х. М. Гасанова

Моделирование и анализ флуктуационных процессов в системе гидрохинон – комплексы железа(II) посредством фликкер-шумовой спектроскопии

Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; hmgas@mail.ru

Аннотация. В статье проанализировано поведение стохастической динамики в системе гидрохинон – оксигенированные смешанолигандные комплексы железа(II). Использован метод фликкер-шумовой спектроскопии. Обнаружены устойчивые корреляционные связи между последовательными событиями, что свидетельствует о наличии памяти в системе. Выявленная зависимость позволяет заключить, что возникающие колебательные режимы имеют не случайную, а детерминированную природу, обусловленную внутренней нелинейной организацией процесса.

Ключевые слова: динамика, флуктуации, жидкофазное окисление, детерминированный хаос, спектр мощности, константа Херста, фликкер-шумовая спектроскопия.

В статье рассматриваются результаты экспериментального анализа динамических характеристик процесса жидкофазного окисления низкомолекулярного органического соединения – гидрохинона. Объектом изучения выступают системы флуктуационного характера, в которых в качестве катализаторов используются оксигенированные комплексы переходных металлов. Особое внимание уделено изучению химических осцилляций, возникающих в реакционной смеси. В качестве реакционной среды использовалась система, содержащая гидрохинон (обозначенный как R), в качестве субстрата – оксигенированные комплексы железа(II) с лигандами диметилглиоксимом (ДМГ) и цитозином (Cyt), выполняющие функцию каталитических центров.

Регистрация динамики процесса проводилась методом непрерывного потенциометрического контроля. В качестве измерительной системы использовалась пара платинового индикаторного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Запись данных осуществлялась в условиях стационарного режима (без перемешивания) на заданном временном интервале, что позволяло фиксировать изменение разности потенциалов в реальном времени.

Нестационарное изменение потенциала платинового точечного электрода, измеренного относительно хлорсеребряного электрода сравнения, иллюстрирует рис. 1. Полученная вольт-временная кривая имеет характерный вид, отражающий кинетику процесса.

Экспериментальные условия задавались следующим образом. Концентрация гидрохинона в реакционной смеси составляла $3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л, катализатора –

$1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Реакцию проводили при температуре 50 °С и рН около 11. Гидрохинон присутствовал в избытке, тогда как катализатор вводили в малых количествах. Для поддержания постоянства температурного режима систему непрерывно термостатировали. Характер зависимости, представленной на рис. 1, отражает электрохимическое поведение исследуемой системы в сильнощелочной среде и при постоянной температуре. Подобный вид кривой свидетельствует о переходе процесса в колебательный режим, который реализуется лишь в узких интервалах концентраций и температур [1–3].

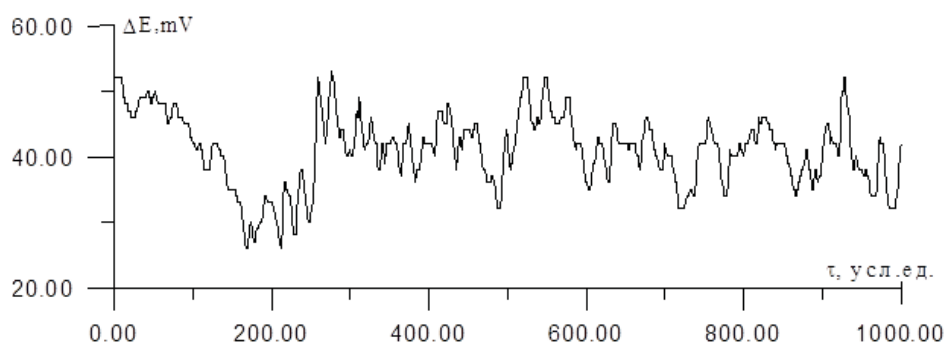


Рис. 1. Кривая зависимости изменения потенциала от времени при: $C_R = 3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t = 55$ °С; рН 11, (кат – [Fe(II):ДМГ:Цyt:O₂])

Данные рис. 1 свидетельствуют о том, что в паре хинон–гидрохинон при участии кислородсодержащих комплексов Fe(II) с диметилглиоксимом и цитозином реализуются химические осцилляции в виде нерегулярностей. В совокупности представленные экспериментальные данные указывают на автоколебательную природу данного процесса [4; 5].

Как следует из экспериментальных данных (табл. 1), автоколебания не возникают спонтанно, а их регистрация возможна исключительно в ограниченной области параметров [6]. Для перехода системы в такой режим требуется одновременное выполнение ряда условий. В частности, необходимо точно поддерживать концентрационные соотношения: реагента – на уровне $(2,5–5,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л, катализатора – в интервале $(0,25–1,25) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кроме того, определяющую роль играют температура и щелочность среды. Реакция протекает в виде химических осцилляций лишь при термостатировании в интервале 45–75 °С и поддержании щелочной среды с рН 10,5–11,5. Любое отклонение от этих параметров, как правило, приводит к протеканию процесса в гладком режиме.

Химические осцилляции в данной системе не являются случайным шумом или результатом стохастических флуктуаций. Их возникновение носит строго детерминированный характер, что указывает на наличие устойчивого механизма самоорганизации. Феномен проявляется лишь в узком диапазоне значений управляющих параметров (табл. 1), что позволяет охарактеризовать его как «критический». Выход за эти границы приводит к затуханию колебаний или переходу системы в иное динамическое состояние.

Таблица 1. Влияние условий реакции на основные характеристики колебаний при окислении гидрохинона

C _{кат} = 1·10 ⁻⁴ моль/л (кат – [Fe(II):ДМГ:Cyt:O ₂]); t = 55 °C; pH 11						
C _R ·10 ³ , моль/л	2,50		3,75		5,00	
Амплитуда, мВ	10±2		25±5		20±2	
Индукционный период, мин	30		19		25	
Частота	ν ₁ , час ⁻¹	0,88		0,58		0,88
	ν ₂ , час ⁻¹	4,10		2,05		1,17
	ν ₁ /ν ₂ , усл. ед.	3/14		2/7		3/4
C _R = 3,75·10 ⁻³ моль/л; t = 55 °C; pH 11 (кат – [Fe(II):ДМГ:Cyt:O ₂])						
C _{кат} ·10 ⁵ моль/л	2,50		5,00		7,50	
Амплитуда, mV	12±2		15±5		20±5	
Индукционный период, мин	18		7		7	
Частота	ν ₁ , час ⁻¹	2,93		1,46		0,59
	ν ₂ , час ⁻¹	4,69		2,05		1,17
	ν ₁ /ν ₂ , усл. ед	5/8		5/7		8/14
C _R = 3,75·10 ⁻³ моль/л; C _{кат} = 1·10 ⁻⁴ моль/л; t = 55 °C (кат – [Fe(II):ДМГ:Cyt:O ₂])						
pH	10,5		11		11,5	
Амплитуда, mV	15±5		25±5		38±2	
Индукционный период, мин	19		19		6	
Частота	ν ₁ , час ⁻¹	0,29		0,58		0,59
	ν ₂ , час ⁻¹	0,59		2,05		1,17
	ν ₁ /ν ₂ , усл. ед.	2/4		2/7		2/4
C _R = 3,75·10 ⁻³ моль/л; C _{кат} = 1·10 ⁻⁴ моль/л; pH 11, (кат – [Fe(II):ДМГ:Cyt:O ₂])						
t, °C	45	50	60	65	70	75
Амплитуда, mV	10±2	30±5	25±5	20±2	50±5	40±3
Индукционный период, мин	12	16	10	8	5	2
Частота	ν ₁ , час ⁻¹	2,34	0,59	1,17	1,17	1,76
	ν ₂ , час ⁻¹	4,69		2,34		2,34
	ν ₁ /ν ₂ , усл. ед.	4/8	2	2/4	2	6/8
						2

В рамках данного исследования были получены временные ряды данных, отражающие кинетику гомогенного окисления гидрохинона. Процесс осуществлялся в присутствии оксигенированных комплексов железа(II), лигандной частью которых выступали диметилглиоксим (ДМГ) и цитозин (Cyt). Основная аналитическая задача состояла в том, чтобы выделить из этих последовательностей параметры, характеризующие динамику реакционной системы [5–7].

Для решения этой проблемы был применен метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС). Данный подход, сформировавшийся в научной школе С. Ф. Тимашева,

позволяет эффективно выявлять скрытые закономерности в нестационарных процессах [9; 10].

В рамках представленного подхода фликкер-шумовую спектроскопию можно рассмотреть как универсальное средство анализа сигналов разной природы, в том числе вызванных химическими осцилляциями. Основная ценность метода заключается в возможности выделять информационно значимые компоненты из смеси резонансных вкладов и шумовых составляющих. Ключевая роль здесь отводится совместному рассмотрению двух характеристик исследуемых временных рядов динамических переменных: с одной стороны, это спектральная мощность анализируемого сигнала, с другой – структурные функции, рассчитываемые через разностные моменты второго порядка. Именно такое сочетание даёт возможность более детально описывать свойства сигнала.

В приложении к задачам химической кинетики использование фликкер-шумовой спектроскопии наполняет нерегулярности анализируемых сигналов информационной ценностью, а шум превращает в носитель данных о микроскопических процессах внутри исследуемых систем.

Применённый в работе подход, основанный на методологии флуктуационного анализа с удалением локальных трендов (ФШС), позволил описать динамику гомогенного окисления гидрохинона в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и цитозином. Для каждой из изученных систем были определены феноменологические характеристики, среди которых ключевыми оказались спектральный показатель n , характеризующий наклон спектральной плотности мощности, и показатель Хёрста H_1 , вычисляемый через структурную функцию второго порядка. Установлено, что совокупность этих параметров обеспечивает корректное описание временного ряда, что создаёт основу для его полноценной параметризации [6].

В ходе углубленного изучения открытых термодинамических систем одним из наиболее информативных подходов является фликкер-шумовая спектроскопия. Данный метод дает возможность выделять содержательные параметры из хаотических сигналов. Основной объем информации о поведении нелинейной динамической системы содержится не в сглаженных или усредненных характеристиках, а в последовательностях событий, порождаемых нерегулярностями разного типа: выбросами, резкими изменениями, разрывами производных любого порядка. Соответственно фликкер-шумовая спектроскопия выделяет и анализирует те участки экспериментальных данных, на которых более отчетливо проявляется детерминированный хаос.

Предлагаемый подход позволяет в компактной форме представить информацию о нелинейной динамике хаотических сигналов через набор параметров, получаемых из экспериментальных данных. В рамках флуктуационно-стохастической спектроскопии (ФШС) проводится раздельный анализ низкочастотных (резонансных) и высокочастотных (стохастических) компонент сигнала. На практике реализация ФШС опирается на две основные измеримые характеристики: спектр мощности, количественно описывающий вклад импульсных всплесков и выбросов, а также структурные функции различных порядков, которые позволяют оценить вклад разрывов (скачков) в исследуемый процесс. Именно совокупность параметров, извлеченных из этих характеристик, позволяет количественно описать динамику системы. Для стационарных необратимых про-

цессов параметры ФШС сохраняют одно и то же значение на всех иерархических уровнях системы – явление, известное как многопараметрическая самоподобность (*self-similarity*).

Высокая информационная эффективность ФШС обеспечивается возможностью описания нестационарных процессов и выявления предвестников резких изменений состояния систем. Это достигается за счет придания значимости лишь тем областям временной зависимости, где нерегулярности проявляются наиболее сильно, что позволяет использовать шум не как помеху, а как ценный источник данных о микроскопических процессах. В рамках настоящей работы применимость ФШС была проверена на экспериментальных данных, представленных в виде временных рядов изменения потенциала $\Delta E(t)$ [6, 9]. Такой подход позволяет перейти от качественного наблюдения флуктуаций к их количественному анализу с целью идентификации внутренних динамических свойств и структурных особенностей исследуемой открытой диссипативной системы [7; 8].

Для всестороннего анализа стохастической структуры временного ряда, представленного на рис. 1, в настоящей работе применяется комплексный подход, объединяющий частотный и временной методы анализа [9]. В основе исследования лежит анализ спектра мощности $S(f)$, f – частота, с^{-1} :

$$S(f) = 2 \int_{-T/2}^{T/2} \langle \Delta E(t) \Delta E(t + t_1) \rangle \cos(2\pi f t_1) dt_1 \quad \langle Q(t, t_1) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} Q(t, t_1) dt$$

Для оценки динамики системы наряду с основными характеристиками вычисляются переходные разностные моменты второго порядка, обозначаемые как $\Phi^{(2)}(\tau)$:

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \langle [\Delta E(t) - \Delta E(t + \tau)]^2 \rangle$$

В данном выражении τ выступает в роли параметра временной задержки, определяющего шаг дискретизации или интервал между рассматриваемыми отсчетами сигнала. Данный подход позволяет более детально проанализировать корреляционные свойства исследуемого процесса.

Количественное описание вклада хаотической составляющей $S_c(f)$ удобно выполнять на основе интерполяционных зависимостей [9; 10]:

$$S_c(f) \approx \frac{S_{cs}(0)}{1 + (2\pi f T_0)^{n_0}} + \frac{S_{cr}(f)}{1 + (2\pi f T_1)^{2H_1+1}}$$

В приведённом соотношении спектральная плотность выражается через несколько физически значимых параметров. Величины $S_{cs}(0)$ и $S_{cr}(f)$ описывают два типа нерегулярностей: первый отвечает за всплескообразные выбросы, второй – за скачки. Параметр n_0 контролирует скорость убывания корреляционных связей в последовательности всплесков, формирующихся на временных интервалах T_0 . Показатель Херста H_1 характеризует интенсивность «забывания» динамической переменной собственных значений на малых временных отрезках.

На рис. 2 представлены результаты обработки флуктуационной составляющей сигналов с рис. 1: показаны спектры мощности (а, б) и структурные функции второго порядка (в, г). Чтобы выделить флуктуации, из исходных данных предварительно удален линейный тренд (полином первой степени).

Параметры полученного сигнала: стандартное отклонение $\sigma = 37,4529$ мВ, показатель Хёрста $H_1 = 0,698$, характерное время $T_1 = 689,23$ с. Эти значения определяются наличием специфических частот и вкладом нерегулярностей типа «скачков». На графиках (рис. 2в) обозначены: кривая 1 – экспериментальные данные, кривая 2 – расчетная зависимость, кривая 3 – вклад специфических частот в структурную функцию $\Phi^2(\tau)$.

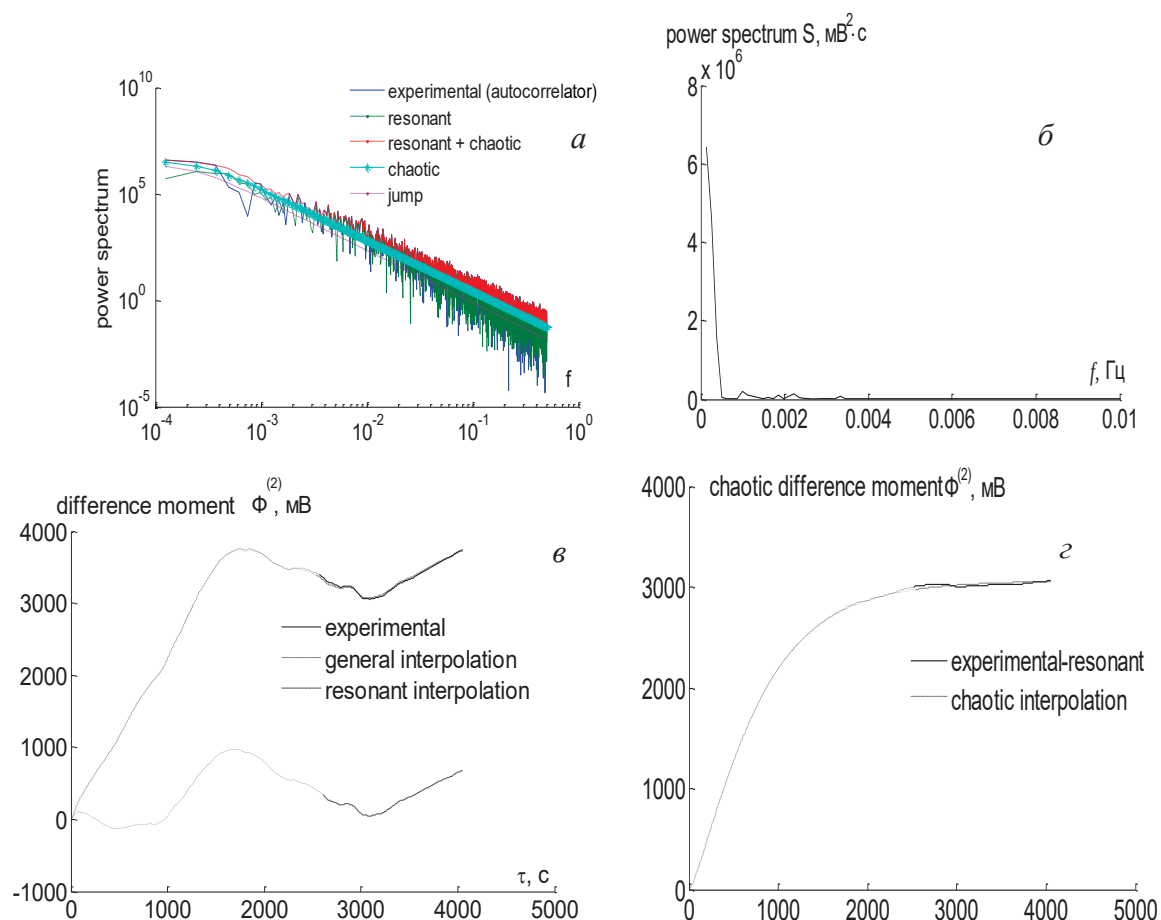


Рис. 2. Эволюция процессов окисления в исследуемой системе [R:Fe(II):ДМГ:Сyt] при концентрациях реагентов $C_R = 3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $Скат = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температуре 50 °С и значении рН 11: а) зависимость спектральной плотности мощности от частоты в двойных логарифмических координатах; б) фрагмент спектра в низкочастотной области; в, г) вид структурных функций полученного сигнала

Данный метод обладает значительным потенциалом, позволяя не просто визуализировать, но и выявлять тонкие различия между сигналами, которые при стандартном подходе практически неотличимы друг от друга.

В ходе проведения экспериментальной серии для каждого из исследуемых условий фиксируется совокупность базовых параметров, включая, но не ограничиваясь такими величинами, как n , T_0 , S_0 , σ , H_1 и T_1 (табл. 2.).

Таблица 2. «Паспортные» параметры флуктуационной динамики

$C_{кат} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 50$ °C, $pH = 11$						
$C_R \cdot 10^3$, моль/л	$s(o)$, $mB^2 \cdot c$	T_0 , c	n	σ , мВ	H_1	T_1 , c
2,50	10227,78	101,34	1,66	5,28	0,26	118,34
3,75	3698564,27	564,21	2,42	38,87	0,68	712,24
5,00	1789843,12	587,00	2,14	26,96	0,64	793,38
$C_{кат} \cdot 10^{-4}$ моль/л,	$C_R = 3,75 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 50$ °C, $pH = 11$					
0,25	1124766,42	547,28	2,27	16,97	1,75	152,78
0,50	576587,56	279,32	2,05	18,86	0,89	184,87
0,75	115112,12	239,79	2,12	10,42	0,52	411,71
1,25	9878,53	37,76	2,37	10,38	0,09	617722,47
pH	$C_R = 3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 50$ °C					
10,5	313468,73	311,35	2,27	13,48	0,59	433,72
11,0	397896,47	307,73	2,12	21,96	0,47	908,23
11,5	2217329,25	987,58	2,06	23,44	0,65	2387,42
t, °C	$C_R = 3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{кат} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $pH = 11$					
45	3357,47	112,73	2,23	2,67	0,53	169,93
55	41235,43	517,45	2,14	3,67	0,58	1863,12
65	706214,10	908,18	2,08	16,68	0,47	5785,22
70	65369,4563	504,78	2,17	5,45	0,59	874,34
75	21465,7814	217,33	2,84	4,74	0,68	215,56

Вариативность данного параметрического ряда в зависимости от условий эксперимента позволяет использовать его для идентификации конкретной реализации нестационарного процесса [10; 11]. Данный подход, по сути, выполняет «паспортизацию» временного ряда: формируется его уникальное параметрическое описание, выступающее в роли идентификационного ключа. Такая методология находит применение при извлечении феноменологических параметров открытых нелинейных диссипативных систем, где измерения (временные, пространственные или энергетические) позволяют получить набор «паспортных данных» для адекватного описания эволюции системы.

Комплексная параметрическая группа H_1 , T_1 , σ , идентифицируемая в ходе анализа корреляционной функции $\Phi^{(2)}(\tau)$ (или разностной структурной функции), выступает в качестве информационного «паспорта» флуктуационной динамики системы.

Для характеристики самоподобия в корреляционных связях нерегулярностей-всплесков используется первая группа параметров, включающая n , T_0 и S_0 , которые определяются при построении зависимости $S(f)$.

Для анализа временных характеристик системы были выделены вторые группы паспортных данных, включающие параметры H_1 , T_1 , σ , которые в методологии фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) играют ключевую роль в двух аспектах:

1. Параметризация «нерегулярностей-скачков»: они кодируют информацию о статистической структуре взаимосвязей между событиями типа «скачок» во временном ряду.

2. Измерение диссипации информации: они количественно определяют скорость потери информации в структуре этих корреляционных связей.

Изучение динамики первой группы паспортных данных выявило четкую связь между параметром n и амплитудой процесса. Параметр n , определяющий скорость затухания корреляционной памяти (или «забывания») системы на временах, значительно меньших характерного периода T_0 , ведет себя монотонно: чем выше амплитуда колебаний, тем больше значение n . Одновременно с этим наблюдается снижение T_0 . Такое поведение параметров подтверждает гипотезу о диссипации пространственно-временных связей: усиление колебательного процесса приводит к разрушению этих структур.

Корректировки параметра S_0 меняют статистический профиль процесса, что говорит о перестройке вероятностных связей между отдельными событиями. Это вторичный эффект, вытекающий из эволюции корреляционной матрицы системы. Данные показывают, что прошлые и будущие события в реализации процесса связаны ненулевой корреляцией. Именно такие нелокальные во времени зависимости служат главным доказательством того, что наблюдаемые осцилляции носят детерминированный, а не случайный характер.

Литература

1. Николис, Т. Познание сложного. Введение / Т. Николис, И. Пригожин. – Москва: Едиториал УРСС, 2003. – 344 с.
2. Гарел, О. Колебательные химические реакции / О. Гарел, Д. Гарел. – Москва: Мир, 1986. – 179 с.
3. Стрижак, П. Е. Колебания и структуры в реакции окисления различных субстратов кислородом воздуха в щелочных растворах / П. Е. Стрижак // Доклады АН СССР. 1990. Т. 302, № 4. – С. 665–670.
4. Брилинджер, Д. Р. Временные ряды. Обработка данных и теория / Д. Р. Брилинджер. – Москва: Мир, 1980. – 201 с.
5. Берже, П. Порядок в хаосе. О детерминированном подходе к турбулентности / П. Берже, К. Помо, К. Видадь. – Москва: Мир, 1989. – 488 с.
6. Магомедбеков, У. Г. Химические осцилляции в системе викасол – оксигенированные комплексы железа (II) / У. Г. Магомедбеков, Х. М. Гасанова, И. И. Хасанов, Х. М. Ахьядов // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2003. Вып. 1. – С. 40–44.
7. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кандепуди. – Москва: Мир, 2002. – 461 с.
8. Grassberger, P. On the Characterization of Strange Attractor / P. Grassberger, I. Procaccia // Physical Review Letters. 1983. Vol. 50, no. 4. – Pp. 346–349.
9. Тимашев, С. Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах / С. Ф. Тимашев. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 248 с.

10. Тимашев, С. Ф. Информационная значимость хаотических сигналов: фликкер-шумовая спектроскопия и ее приложения / С. Ф. Тимашев // Электрохимия. 2006. Т. 42, вып. 5. – С. 480–524.

11. Магомедбеков, У. Г. Параметризация временных рядов, полученных при гомогенном окислении глутатиона в колебательном режиме, методом фликкер-шумовой спектроскопии / У. Г. Магомедбеков, У. Г. Гасангаджиева, Х. М. Гасанова, Н. Х. Магомедбеков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. № 12. – С. 47–49.

Поступила в редакцию 21 мая 2026 г.

Принята 4 июня 2026 г.

UDC 541.128.7

DOI: 10.21779/2542-0321-2026-41-2-87–95

Modeling and Analysis of Fluctuation Processes in the Hydroquinone-Oxygenated Iron (II) Complexes System by Means of Flicker-Noise Spectroscopy

Kh. M. Gasanova

*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
hmgas@mail.ru*

Abstract. In the framework of this study, the behavior of stochastic dynamics in the hydroquinone system – oxygenated mixed ligand complexes of iron (II) was analyzed by flicker-noise spectroscopy. There are stable correlations between successive events, indicating the presence of memory in the system. The revealed dependence allows us to conclude that the resulting oscillatory modes are not random, but deterministic in nature, due to the internal nonlinear organization of the process.

Keywords: dynamics, fluctuations, liquid phase oxidation, deterministic chaos, power spectrum, Hearst constant, flicker-noise spectroscopy.

Received 21 May, 2026

Accepted 4 June, 2026