

ПРИМЕНЕНИЕ МЕРЫ КУЛЬБАКА ДЛЯ ОЦЕНКИ ДОЛГОВРЕМЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФЛУКТУАЦИЙ НАПРЯЖЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

А.Н. Морозов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

e-mail: amor@mx.bmstu.ru

Приведены результаты обработки долговременных записей флуктуаций напряжения на электролитических ячейках двух независимых экспериментальных установок. Показано, что коэффициент корреляции значений мер Кульбака флуктуаций напряжения при нулевом временном сдвиге имеет статистически значимую величину. Установлено наличие незначительной отрицательной корреляции записей средних значений мер Кульбака для двух установок и вариаций температуры внешней среды. Амплитудный спектр средних значений мер Кульбака имеет статистически значимую спектральную линию для периода около 25 суток. Не зафиксированы корреляции значений мер Кульбака флуктуаций напряжения и значений температуры установок, флуктуаций атмосферного давления, потока космических нейтронов и солнечной активности. Сделан вывод о необходимости повышения чувствительности установок и проведения контрольных измерений.

Ключевые слова: флуктуации напряжения, электролитическая ячейка, температура, мера Кульбака, дисперсия, коэффициент корреляции, амплитудный спектр.

APPLICATION OF THE KULLBACK MEASURE FOR ESTIMATION OF LONG-TERM VARIATIONS IN VOLTAGE FLUCTUATIONS ON THE ELECTROLYTIC CELL

A.N. Morozov

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

e-mail: amor@mx.bmstu.ru

The results of processing of long-term recordings of voltage fluctuations on electrolytic cells at two independent experimental setups are given. It is shown that the correlation coefficient of values of the Kullback measures of voltage fluctuations at the zero time shifts has the statistically significant value. The insignificant negative correlation is found between recordings of the mean Kullback measures for the two setups and variations in ambient temperature. The amplitude spectrum of mean values of the Kullback measures has the statistically significant spectral line for a period of about 25 days. No correlations were noted between the values of the Kullback measures of voltage fluctuations and the temperatures of the setups, atmospheric pressure fluctuations, cosmic neutron flux, and solar activity. A conclusion is drawn on the necessity of improving the sensitivity of the setups and conducting the check measurements.

Keywords: voltage fluctuations, electrolytic cell, temperature, the Kullback measure, dispersion, correlation coefficient, amplitude spectrum.

Построение адекватной теории электропроводности электролитов невозможно без учета экспериментально наблюдаемых флуктуаций подвижности ионов, которые приводят к флуктуациям проводимости, наблюдаемым в малых объемах электролита [1–3]. Как показывают экспериментальные исследования, эти флуктуации имеют спектр, близкий к фликкер-шуму [4, 5].

При долговременных записях флуктуаций подвижности ионов наблюдается их сильная зависимость от внешних условий, как контролируемых, например температуры установки, так и от неконтролируемых, связанных с воздействием внешних факторов [6–8]. При этом остаются недостаточно изученными физические механизмы влияния внешних факторов на измеряемые статистические характеристики указанных флуктуаций [9].

Цель настоящей работы — исследование флуктуаций проводимости в малых объемах электролита и сопоставление статистических характеристик этих флуктуаций, записанных на двух независимых установках.

В период с 20 марта 2011 г. по 18 декабря 2012 г. (15360 ч или 640 дней) проводились непрерывные измерения с использованием двух идентичных экспериментальных установок, на которых регистрировались флуктуации напряжения на электролитических ячейках. Конструктивно ячейки представляли собой два сосуда с электролитом, в которые помещались графитовые электроды [7–9]. Электролит в сосудах был разделен с помощью лавсановой пленки толщиной $h = 3$ мкм, имеющей отверстия (тонкие каналы) диаметром $0,2 \dots 0,4$ мкм. Объем электролита в тонких каналах $V = 5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$, число ионов в указанном объеме электролита $N_\mu \approx (0,5 \dots 1) \cdot 10^{10}$ зависит от концентрации электролита. К электродам через внешнее согласующее сопротивление R^* подключалось переменное напряжение трапецеидальной формы с амплитудой 10 В и частотой 3 Гц. Флуктуации напряжения на электролитических ячейках регистрировались в полосе $5 \dots 15$ кГц с частотой съема данных 50 кГц.

Сопровитления электролитических ячеек двух установок в начале эксперимента (19 марта 2011 г.) составляли $R_{1н} = 55$ кОм и $R_{2н} = 16$ кОм, а внешние согласующие сопротивления были соответственно равны $R_1^* = 270$ кОм и $R_2^* = 82$ кОм. При этом амплитуды напряжения на двух электролитических ячейках были одинаковыми: $U_{1н} = U_{2н} = 1,5$ В. После окончания эксперимента (14 января 2013 г.) сопротивления были равны $R_{1н} = 42$ кОм и $R_{2н} = 230$ кОм, а амплитуда напряжений — $U_{1н} = 1,2$ В и $U_{2н} = 6,8$ В.

По результатам измерений флуктуаций напряжения на электролитических ячейках двух установок с усреднением в течение одной минуты осуществлялись вычисления дисперсий D_1 , D_2 и мер Кульбака H_1 , H_2 . Расчет мер Кульбака выполнялся по формулам, приведенным в работах [10, 11].

Выбор меры Кульбака в качестве характеристики флуктуаций напряжения на электролитической ячейке связан с тем, что эта мера широко используется в теории информации для оценки параметров

различных сигналов [12–14], а также позволяет оценить степень неравновесности состояния термодинамической системы [15]. Кроме того, в работе [11] были получены предварительные результаты сопоставления мер Кульбака, рассчитанных для флуктуаций напряжения на двух независимых электролитических ячейках, указывающие на наличие взаимных корреляций значений этих мер Кульбака.

Одновременно с измерениями флуктуаций напряжения на электролитических ячейках осуществлялась регистрация температуры T_1 на улице и температуры T_2 внутри пассивного термостата, где размещались установки. Все полученные временные ряды усреднялись и прореживались на протяжении промежутка времени, равного одному часу.

Записанные со скважностью один час указанные выше временные ряды подвергались фильтрации по формуле

$$\tilde{X}_i = \frac{1}{A_1} \sum_{j=i-24}^{j=i+24} \frac{\sin(\pi(j-i)/24)}{\pi(j-i)/24} X_j - \frac{1}{A_2} \sum_{j=i-240}^{j=i+240} \frac{\sin(\pi(j-i)/240)}{\pi(j-i)/240} X_j, \quad (1)$$

где величиной X_j обозначены временные ряды $D_1, D_2, H_1, H_2, T_1, T_2$;

$$A_1 = \sum_{j=i-24}^{j=i+24} \frac{\sin(\pi j/24)}{\pi j/24}; \quad A_2 = \sum_{j=i-240}^{j=i+240} \frac{\sin(\pi j/240)}{\pi j/240}. \quad (2)$$

Применение выражения (1) обеспечивало фильтрацию составляющих сигналов с периодами более 240 ч (10 сут.) и менее 24 ч (1 сут.).

Далее из полученных значений мер Кульбака методом скользящей регрессии вычитались их зависимости от дисперсии флуктуаций напряжения и температуры установок:

$$\hat{H}_k = \tilde{H}_k - r_{Dk} \tilde{D}_k - r_{Tk} \tilde{T}_2, \quad (3)$$

где r_{Dk} — коэффициент регрессии меры Кульбака \tilde{H}_k и дисперсии \tilde{D}_k ; r_{Tk} — коэффициент регрессии разности $\tilde{H}_k - r_{Dk} \tilde{D}_k$ и температуры установок \tilde{T}_2 ; $k = 1, 2$ — номер экспериментальной установки.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента корреляции $R(\hat{H}_1, \hat{H}_2)$ мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 от времени. Коэффициент рассчитан по формуле

$$R(\hat{H}_1, \hat{H}_2) = \frac{\langle (\hat{H}_1 - \langle \hat{H}_1 \rangle) (\hat{H}_2 - \langle \hat{H}_2 \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle (\hat{H}_1 - \langle \hat{H}_1 \rangle)^2 \rangle \langle (\hat{H}_2 - \langle \hat{H}_2 \rangle)^2 \rangle}}, \quad (4)$$

$$R(\hat{H}_1, \hat{H}_2)$$

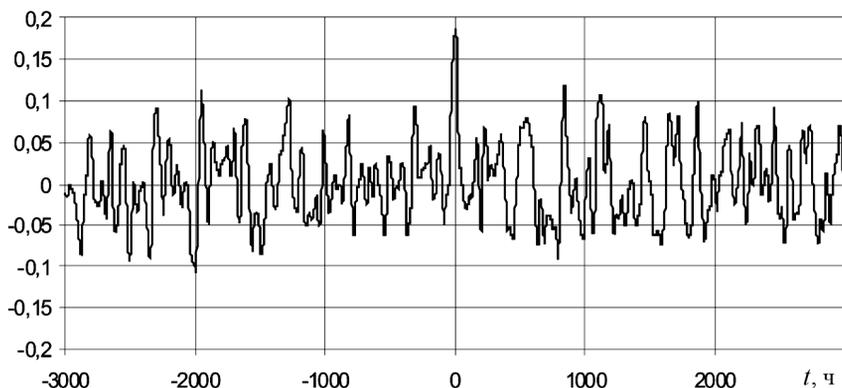


Рис. 1. Зависимость коэффициента корреляции значений мер Кульбака для двух установок от времени

где $\langle \dots \rangle$ — операция усреднения по всему массиву экспериментальных данных. Кроме коэффициента корреляции, с использованием методики, изложенной в работе [16], вычисляли ошибку значения этого коэффициента при нулевом временном сдвиге

$$\sigma_R^2 = \left\langle R(\hat{H}_1, \hat{H}_1) R(\hat{H}_2, \hat{H}_2) + R(\hat{H}_1, \hat{H}_2) R(\hat{H}_2, \hat{H}_1) \right\rangle, \quad (5)$$

которая позволяет по отношению коэффициента корреляции при нулевом временном сдвиге $R(\hat{H}_1, \hat{H}_2)$ и ошибки его определения σ_R с использованием распределения Стьюдента оценить вероятность наличия корреляции значений мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 [17].

На приведенной зависимости наблюдается небольшая корреляция $R(\hat{H}_1, \hat{H}_2) = 0,186$ мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 для двух независимых установок при практически нулевом сдвиге этих временных рядов. Дисперсия ошибки, вычисленная по формуле (5), равна $\sigma_R = 0,067$, что позволяет с вероятностью $P = 0,99$ предполагать наличие взаимной корреляции мер Кульбака для двух независимых установок.

Для определения зависимости от времени взаимной корреляции мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 двух независимых установок вычислялось усредненное значение произведений этих величин

$$\hat{S}_{Hi} = \frac{1}{A} \sum_{j=i-480}^{j=i+480} \frac{\sin(\pi(j-i)/480)}{\pi(j-i)/480} \hat{H}_{1j} \hat{H}_{2j}; \quad (6)$$

где

$$A = \sum_{j=i-480}^{j=i+480} \frac{\sin(\pi j/480)}{\pi j/480}. \quad (7)$$

На рис. 2 приведена зависимость, рассчитанная по формуле (6),

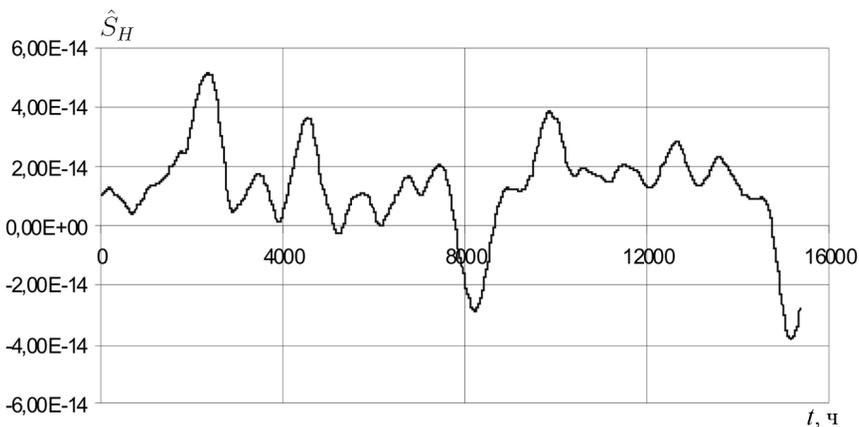


Рис. 2. Зависимость произведения значений мер Кульбака для двух установок при нулевом сдвиге от времени

на которой практически в течение всего времени эксперимента, за исключением небольшого участка в окрестности точки $t = 8000$ ч, наблюдается положительное значение произведения мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 для двух независимых установок.

Среднее значение за весь период наблюдения произведения мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 для двух установок равно $\hat{S}_H = 1,3 \cdot 10^{-14}$.

Зависимость коэффициента корреляции средних значений мер Кульбака

$$\hat{H}_{1,2} = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) / 2 \quad (8)$$

для двух установок и вариаций температуры на улице \tilde{T}_1 от времени приведена на рис. 3. Наблюдается небольшая отрицательная

$$R(\hat{H}_{1,2}, \tilde{T}_1)$$

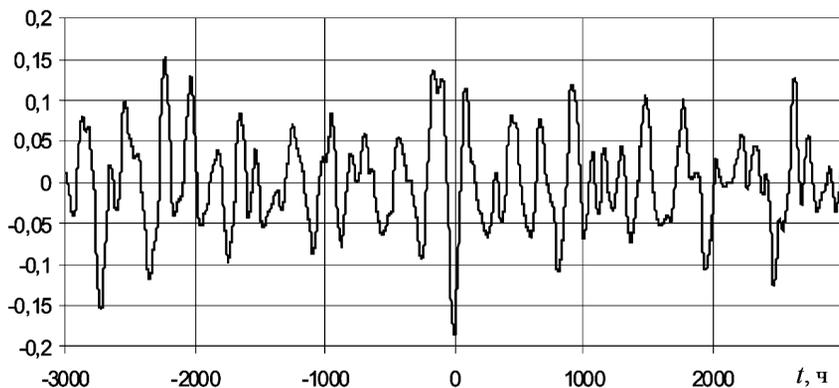


Рис. 3. Зависимость коэффициента корреляции средних значений мер Кульбака и вариаций температуры на улице от времени

корреляция этих величин при нулевом временном сдвиге сигналов $R(\hat{H}_{1,2}, \tilde{T}_1) = -0,184$. Дисперсия ошибки значения корреляции, вычисленная по (5), равна $\sigma_R = 0,085$, что соответствует наличию взаимной отрицательной корреляции анализируемых записей с вероятностью $P = 0,96$.

Усредненное по формуле, аналогичной формуле (6), произведение \hat{S}_{HT} средних значений мер Кульбака $\hat{H}_{1,2}$ и вариаций температуры \tilde{T}_1 на улице иллюстрирует рис. 4. Согласно этому рисунку, произведение этих величин практически во всем диапазоне времени проведения эксперимента имеет отрицательную величину.

Усредненное за весь период наблюдения значение произведения средних значений мер Кульбака $\hat{H}_{1,2}$ и вариаций температуры \tilde{T}_1 на улице равно $\hat{S}_{HT} = -6,3 \cdot 10^{-8}$.

На рис. 5 приведен амплитудный спектр флуктуаций средних значений мер Кульбака $\hat{H}_{1,2}$. В области частот $f = 0,00161 \dots 0,00172$ ч⁻¹ (период $T = 581 \dots 621$ ч) с пиком при частоте $f_{\max} = 0,00166$ ч⁻¹ (период $T = 602$ ч или около 25 сут.) наблюдается спектральный максимум $A_{\hat{H}} = 4,6 \cdot 10^{-8}$.

Дисперсию ошибки измерений амплитуды спектра можно определить по формуле

$$\sigma_A^2 = \langle A_{\hat{H}}^2 \rangle. \quad (9)$$

Расчет дисперсии ошибки дает $\sigma_A = 1,9 \cdot 10^{-8}$, что позволяет оценить отношение сигнал/шум по формуле

$$\frac{N}{S} = \frac{A_{\hat{H}} - \langle A_{\hat{H}} \rangle}{\sigma_A} = 1,8. \quad (10)$$

Тогда вероятность наличия спектрального максимума с периодом около 25 сут. будет равна $P = 0,93$.

При сравнении экспериментальных данных средних значений мер Кульбака и флуктуаций температуры установок не обнаружено корреляции указанных величин. Также не зафиксированы корреляции с флуктуациями атмосферного давления, потока космических нейтронов и солнечной активности, которая оценивалась по потоку солнечного излучения на частоте 1415 МГц [18].

Для проверки влияния усилителей установок на возможные корреляции мер Кульбака в период с 20 декабря 2012 г. по 10 февраля 2013 г. (1272 ч или 53 сут.) осуществлялась запись собственных флуктуаций напряжения с выхода при закороченных входах усилителей. На рис. 6 приведена зависимость коэффициента корреляции $R(\hat{H}_1, \hat{H}_2)$ мер Кульбака \hat{H}_1 и \hat{H}_2 от времени для этого случая. Корреляция мер Кульбака собственных шумов усилителей установок отсутствует.

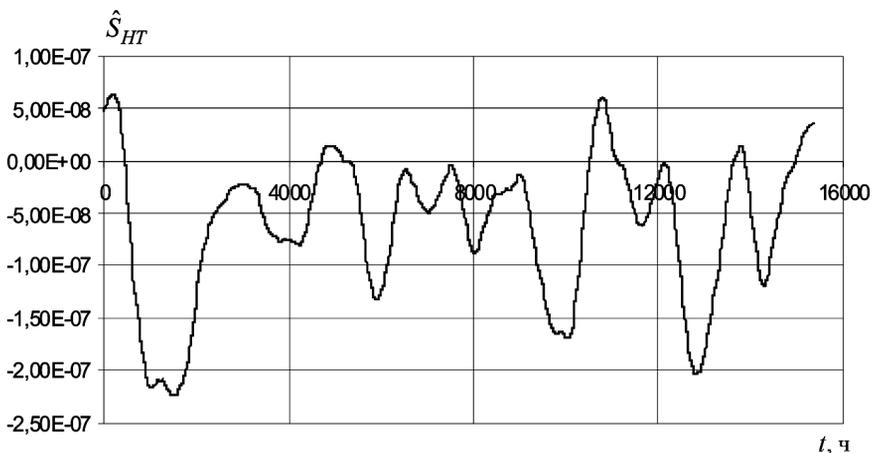


Рис. 4. Зависимость произведения средних значений мер Кульбака и вариаций температуры на улице при нулевом сдвиге по времени

$A(f)$

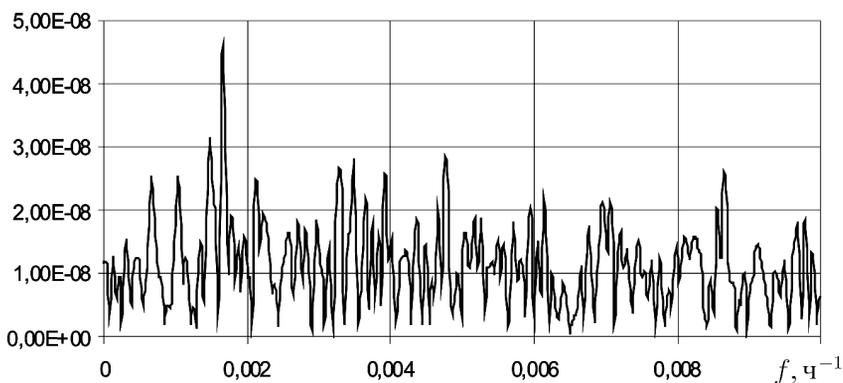


Рис. 5. Амплитудный спектр флуктуаций средних значений мер Кульбака

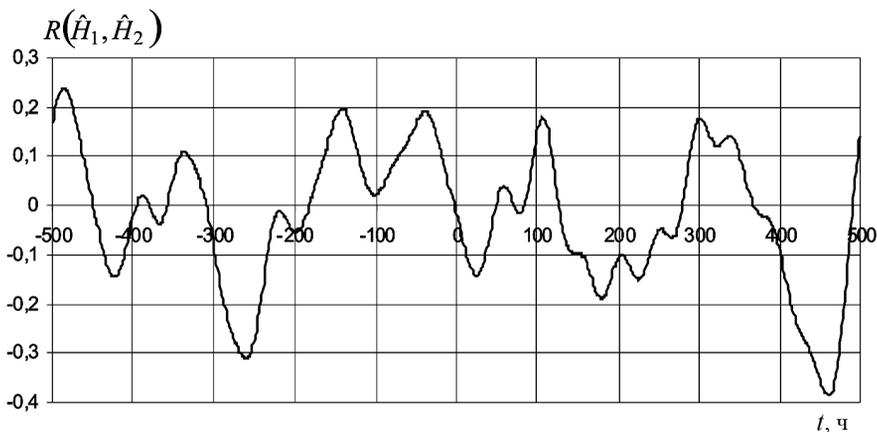


Рис. 6. Зависимость коэффициента корреляции значений мер Кульбака для двух установок при закороченных входах усилителей от времени

Приведенные результаты долговременных записей мер Кульбака на двух независимых электролитических ячейках позволяют сделать вывод, что с небольшой, но статистически достоверной вероятностью наблюдаются взаимная положительная корреляция значений мер Кульбака результатов измерения на двух независимых установках и взаимная отрицательная корреляция средних значений мер Кульбака и вариаций температуры на улице. Для повышения достоверности и надежности регистрации долговременных изменений меры Кульбака необходимо повышение чувствительности установок и проведение контрольных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hooge F.N., Gaal J.L. Fluctuations with a $1/f$ spectrum in the conductance of ionic solutions and in the voltage of concentration cells // Philips Research Reports. 1971. Vol. 26. No 2. P. 77–90.
2. Berg R.J. van, Devos A., Degoede J. Electrical noise in solutions of hydrochloric acid in ethanol // Physica Letters A. 1989. Vol. 139. No 5, 6. P. 249–252.
3. Bezrukov S.M., Pustovoi M.A., Sibilev A.I., Drabkin G.M. Large-scale conductance fluctuations in solutions of strong electrolytes // Physica Letters B. 1989. Vol. 159. No 3. P. 388–398.
4. Бочков Г.Н., Кузовлев Ю.Е. Новое в исследованиях $1/f$ -шума // Успехи физических наук. 1983. Т. 141. Вып. 1. С. 151–176.
5. Безруков С.М., Ирхин А.И., Сибилев А.И. Верхняя оценка для интенсивности $1/f$ -шума электролитов: эксперименты с молекулярными каналами // Препринт ЛИЯФ-1190. Л., ЛИЯФ, 1986. 18 с.
6. Морозов А.Н., Турчанинов С.О. Макроскопические флуктуации коэффициента диффузии и низкочастотные шумы в электролитах // Биофизика. 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 667–668.
7. Коротаев С.М., Морозов А.Н., Сердюк В.О., Сорокин М.О. Проявление макроскопической нелокальности в некоторых естественных диссипативных процессах // Изв. вузов. Сер. Физика. 2002. № 5. С. 3–14.
8. Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Machinin V.A., Gorokhov J.V., Machinin V.A. Experimental study of macroscopic nonlocality of large-scale natural dissipative processes // NeuroQuantology. 2005. Issue 4. P. 275–294.
9. Морозов А.Н. Необратимые процессы и броуновское движение: Физико-технические проблемы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1997. 332 с.
10. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
11. Морозов А.Н. Предварительные результаты измерений меры Кульбака флуктуаций напряжения на электролитической ячейке // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2011. № 2. С. 16–24.
12. Kullback S., Leibler R.A. On information and sufficiency // Ann. Math. Statist. 1951. Vol. 22. P. 79–86.
13. Кульбак С. Теория информации и статистика. М.: Наука, 1967. 408 с.
14. Зарипов Р.Г. Новые меры и методы в теории информации. Казань: Изд-во Казан. гос. тех. ун-та, 2005. 364 с.
15. Климонтович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса: Новый подход к статистической теории открытых систем. М.: Наука, 1990. 320 с.
16. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. М.: Мир, 1983. Т. 1. 312 с.

17. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1978. 832 с.
18. Коротаев С.М., Морозов А.Н., Сердюк В.О., Горохов Ю.В., Филиппов Б.П., Мачихин В.А. Экспериментальное исследование опережающих нелокальных корреляций процесса солнечной активности // Изв. вузов. Сер. Физика. 2007. № 4. С. 26–33.

REFERENCES

- [1] Hooge F.N., Gaal J.L. Fluctuations with a $1/f$ spectrum in the conductance of ionic solutions and in the voltage of concentration cells. *Philips Res. Rep.*, 1971, vol. 26, no. 2, pp. 77–90.
- [2] Berg R.J., Devos A., Degoede J. Electrical noise in solutions of hydrochloric acid in ethanol. *Phys. Lett. A*, 1989, vol. 139, nos. 5–6, pp. 249–252.
- [3] Bezrukov S.M., Pustovoi M.A., Sibilev A.I., Drabkin G.M. Large-scale conductance fluctuations in solutions of strong electrolytes. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 1989, vol. 159, no. 3. pp. 388–398.
- [4] Bochkov G.N., Kuzovlev Yu.E. New aspects in $1/f$ noise studies. *Sov. Phys. Usp.*, 1983, vol. 26, no. 9, pp. 829-854. doi:10.1070/PU1983v026n09ABEH004497
- [5] Bezrukov S.M., Irkhin A.I., Sibilev A.I. Verkhnyaya otsenka dlya intensivnosti $1/f$ -shuma elektrolitov: eksperimenty s molekulyarnymi kanalami [The upper estimate for the $1/f$ -noise intensity of electrolytes by means of experiments with molecular channels]. Prepr. Nucl. Phys. Inst., no. 1190, Leningrad, 1986. 18 p.
- [6] Morozov A.N., Turchaninov S.O. The diffusion coefficient macroscopic fluctuations and low frequency noise in electrolytes. *Biofizika* [Biophys.], 1992, vol. 37, no. 4, pp. 667–668 (in Russ.).
- [7] Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Sorokin M.O. Macroscopic nonlocality in some natural dissipative processes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fizika*. [Bull. Inst. Higher Educ., Physics], 2002, no. 5, pp. 3–14 (in Russ.).
- [8] Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Machinin V.A., Gorokhov J.V., Machinin V.A. Experimental study of macroscopic nonlocality of large-scale natural dissipative processes. *NeuroQuantology*, 2005, no. 4, pp. 275–294.
- [9] Morozov A.N. Neobratimye protsessy i brounovskoe dvizhenie: Fiziko-tehnicheskie problem [Irreversible processes and Brownian motion: Physical and technical problems]. Moscow, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 1997. 332 p.
- [10] Klimontovich Yu.L. Statisticheskaya fizika [Statistical physics]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 608 p.
- [11] Morozov A.N. Preliminary results of measurements of the Kullback measure of voltage fluctuations on the electrolytic cell. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2011, no. 2, pp. 16–24 (in Russ.).
- [12] Kullback S., Leibler R.A. On information and sufficiency. *Ann. Math. Statist.*, 1951, vol. 22, pp. 79–86.
- [13] Kullback S. Information theory and statistics, New York, John Wiley & Sons, 1959. 395 p. (Russ. ed.: Kul'bak S. Teoriya informatsii i statistika. Moscow, Nauka Publ., 1967. 408 p.)
- [14] Zaripov R.G. Novye mery i metody v teorii informatsii [New measures and methods in information theory]. Kazan, Kazan. Gos. Tekh. Univ. Publ., 2005. 364 p.
- [15] Klimontovich Yu.L. Turbulentnoe dvizhenie i struktura khaosa: Novyy podkhod k statisticheskoy teorii otkrytykh sistem [Turbulent motion and the structure of chaos: A new approach to the statistical theory of open systems]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 320 p.
- [16] Maks Zh. Metody i tekhnika obrabotki signalov pri fizicheskikh izmereniyakh [Methods and techniques of signal processing in physical measurements]. Moscow, Mir Publ., 1983, vol. 1. 312 p.

- [17] Korn G., Korn T. *Mathematical handbook for scientists and engineers*. Dover Publ., 2000. 1130 p. (Russ. ed.: Korn G., Korn T. *Spravochnik po matematike*. Moscow, Nauka Publ., 1978. 832 p.)
- [18] Korotaev S.M., Morozov A.N., Serdyuk V.O., Gorokhov Yu.V., Filippov B.P., Machikhin V.A. Experimental study of leading non-local correlations in the process of solar activity. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fizika*. [Bull. Inst. Higher Educ., Physics], 2007, no. 4, pp. 26–33 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 13.03.2013

Андрей Николаевич Морозов — д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 180 научных работ в области прецизионных измерений и физической кинетики.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

A.N. Morozov (b. 1959) — Dr. Sc. (Phys.-Math.), professor, head of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 180 publications in the field of high precision measuring systems and physical kinetics.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul., 5, Moscow, 105005 Russian Federation.