

УДК 546.837+621.3.015
DOI: 10.17223/24135542/3/5

**Ю.И. Сухарев¹, И.Ю. Апаликова², В.О. Апаликов³,
Ю.Д. Мещерякова³,
О.В. Леонова³, И.А. Засоба²**

¹ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

²ФГКБОУ ВПО Филиал военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия)

³ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

Периодический характер тока самоорганизации в оксигидратной среде

Рассматривается математическая модель формирования гелевой мембраны на основе электрофоретической модели геля. Приводятся данные эксперимента (измерения самопроизвольного тока, вызываемого поляризованным двойным электрическим слоем геля), которые позволяют утверждать, что данная модель не противоречит эксперименту. На основе экспериментальных данных и вычислений модели делается вывод, что постоянное магнитное поле изменяет характер взаимодействия фрагментов геля друг с другом, что сказывается на величине измеряемого в эксперименте тока.

Ключевые слова: оксигидратные гелевые системы; коллоидные кластеры; самопроизвольный пульсационный поток; диффузный двойной электрический слой; топологический континуум; диссоциативно-диспропорциональный механизм; теория Уитни; геометрия каустик.

Введение

Рассмотрим самые общие коллоидно-физические представления, чтобы исследовать поведение ионных потоков в объёме коллоида. Заметим [1], что макромолекулярные коллоидные конструкции оксигидратов окружены поляризованным диффузным двойным электрическим слоем (ДЭС). В гель нередко помещают электролит, например раствор собственной соли, и, как это установлено (например, [2]), происходит взаимодействие геля оксигидрата как с раствором собственной соли, так и с молекулами воды. Это взаимодействие может приводить к образованию и поглощению определённого количества ионов. Двойной электрический слой образуется в силу того, что часть ионов включается в матрицу геля, в то время как ионы противоположного знака остаются в межмицеллярной жидкости и образуют вокруг макромолекулы диффузный слой.

Огромные макромолекулы геля, как это установлено квантовохимическими расчётами, образуют большое число разнообразных конформеров, форма и даже структура которых может изменяться под воздействием внешней среды даже при комнатной температуре [Там же]. Поэтому уже при 298 градусах

Кельвина макромолекулярные структуры могут перестраиваться. Вследствие этого часть диффузного слоя ионов противоположного знака может уходить вовне вовсе либо, наоборот, поглощаться извне. Причины этого – термодинамические: при макромолекулярных конформерных перестройках потенциальная энергия окружающих ДЭС стремится к минимизации. Это может достигаться выплеском ионных потоков, колебательно-вращательным движением макромолекул геля или связыванием их в новых ДЭС.

Сам по себе гель имеет сетчатую структуру, которая, возможно, в силу полимеризации гелевых фрагментов изменяется. Не всякие фрагменты геля могут свободно передвигаться в объёме. Следовательно, появляются условия для возникновения осмотического давления, воздействующего на ионы.

Таким образом, в гелевых образцах наблюдается сложная система движения – как линейно-перемещательного, так и колебательного, как крупных молекулярных образований (микроэлектрофорез [3–9]), так и ионного потокового перемещения внутри или вокруг этих фрагментов. Возможно самопроизвольное возникновение электрического поля, если справедливы предположения об осмотическом влиянии заряженных частиц. Следовательно, возможна и экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени. Такая динамическая система со временем будет также эволюционировать вследствие развития в оксигидрате процессов полимеризации – деструкции. Отметим, что геометрическая форма геля (форма электрохимической ячейки) очень сильно, если не определяюще, характеризует величину возникающей разности потенциалов в гелевой системе, так как линейная скорость потока ионов зависит от нормального сечения гелевой ячейки. Форма же их может быть весьма разнообразной, зависящей от самых неожиданных факторов или вовсе случайной.

Экспериментальная часть

Гели оксигидрата циркония синтезировали из солей оксихлорида циркония путем добавления в систему раствора едкого натра или аммиака при определенных условиях: $\text{pH} = 9,25$; количество вводимого циркония $n = 0,00094$ моль.

Прибор для измерения импульсного поляризационного тока состоял из полой трубки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ($R = 0,4$ см). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку (рис. 1). Свежеприготовленный гель помещали в полую трубку. Расстояние между электродами принимали равным 7,0 см или меньше. При этом ячейка, содержащая гель, замыкалась практически коротко, т.е. выходное сопротивление было очень небольшим. Электроток, возникающий в системе, измеряли на специальном электронном оборудовании [8] с частотой опроса системы 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 6 ч.

Трубку с оксигидратом помещали в систему круговых постоянных магнитов (напряженность поля магнитов системы A была равна $H_A = 900$ Э, система магнитов $B-H_B = 600$ Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали ($T = 303\text{K}$).

Результаты и их обсуждение

Экспериментально обнаружено (рис. 2), что между электродами возникает пульсационный ток. В оксигидратных гелевых системах (оксигидрата циркония) (ГОЦ), как нами показано ранее [1–5], колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются огромным множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные переходы при 298 K), которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» постоянно возобновляемые (колебательные) ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. Эти потоки образуются из геометрически видоизменяющихся ДЭС, окружающих конформеры. В этом состоит смысл и своеобразие диффузии Арнольда [9] в гелях. Эти переходы можно рассматривать как периодические толчки, или возмущения, гелевой системы.

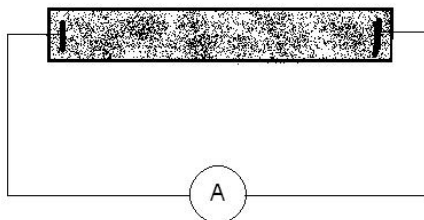


Рис. 1. Электрохимическая ячейка, содержащая оксигидратный осадок

Известно [10], что в общем случае любая динамическая система имеет неустранимую область стохастичности в фазовом пространстве. Фактически это классические представления Ланжевена [10]. Гамильтониан такой колебательно-вращательной ионно-молекулярной коллоидно-химической системы можно записать в форме $H = H_0(I) + \varepsilon V(I, \theta, t)$, где $I, \theta - N_0$ – мерные векторы. Такая система имеет $N = N_0 + 1/2$ степеней свободы, причем $1/2$ относится к переменной t (время). В общем случае часть гамильтониана $H_0(I)$ имеет сепаратрисы, поэтому возмущение εV , разрушая их, образует стохастические слои при любых ε . Дальнейшая судьба стохастических траекторий определяется тем, какова топология слабого хаоса коллоидно-химической системы в фазовом пространстве.

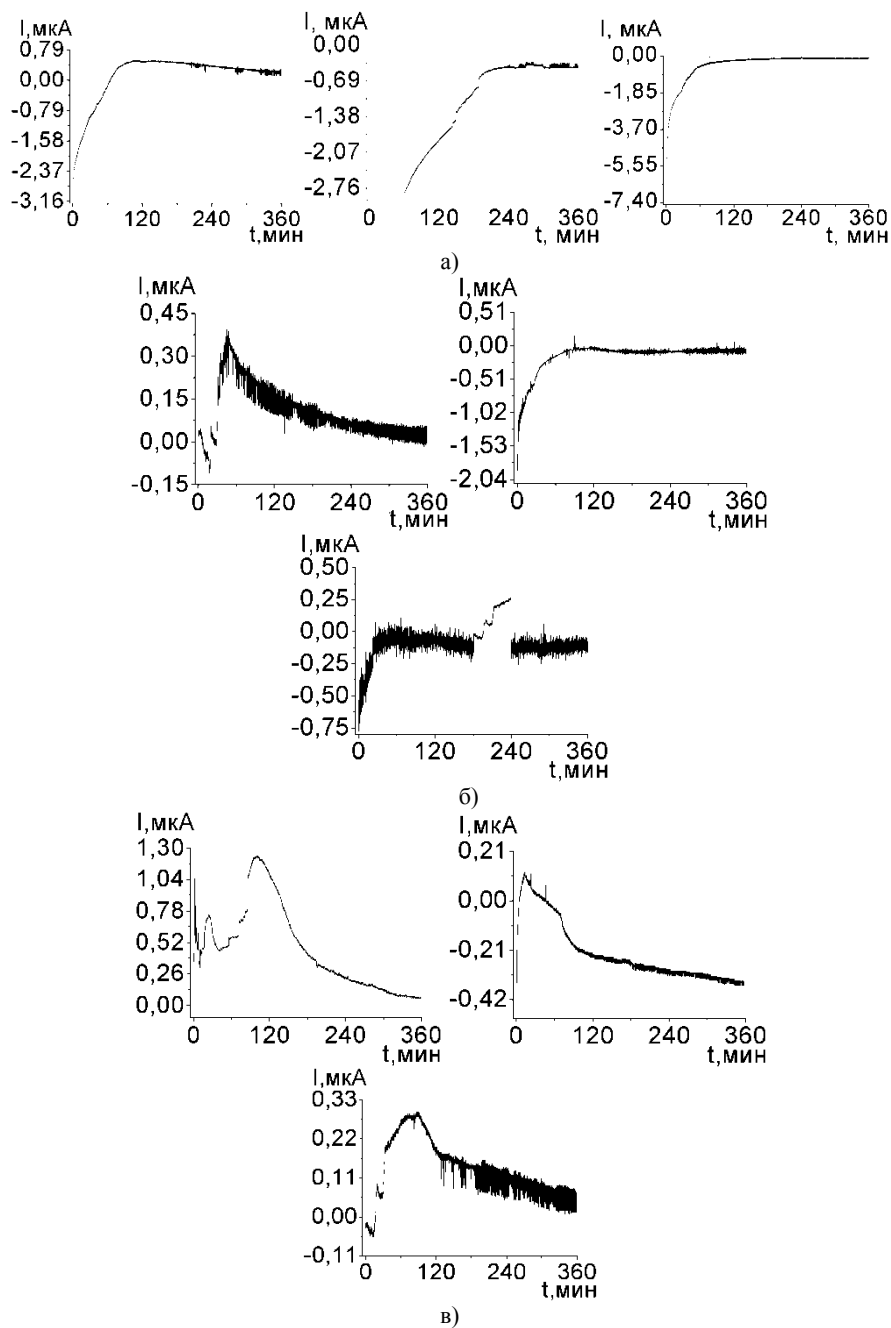


Рис. 2. Изменение тока поляризации гелей ГОЦ, синтезированных в трех параллелях: а) магнитное поле напряженностью 900 эрстед, б) магнитное поле напряженностью 600 эрстед, в) магнитное поле отсутствует; образец синтезировали при $\text{pH} = 9,25$; длина трубки $L = 7$ см; количество ГОЦ в трубке $n = 0,00094$ моль

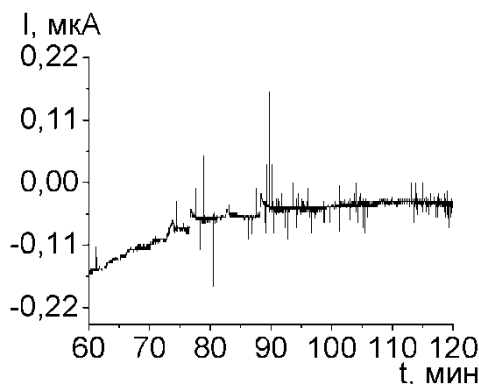


Рис. 3. Фрагмент экспериментальной кривой, отражающей наличие больших выбросов тока. Выборочная кинетическая кривая электрического тока самоорганизации оксигидрата циркония, $\text{pH} = 9,00$; $n = 0,00235$ моль; $L = 1$ см, $0,5$ см; $T = 284$ К

Практически гиперболический рост поляризационного тока от времени отмечается для образцов, помещенных в магнит наибольшей напряженности (табл. 1). Образцы ГОЦ, помещенные в магнит меньшей напряженности, имеют тот же гиперболический характер выплеска (роста) тока, однако ток поляризации после достижения некоторого максимального значения начинает экспоненциально уменьшаться. При этом идет смена знака тока, т.е. фактически наблюдается перезарядка электродов или ДЭС гелевой фазы (рис. 2, в). Эффект перезарядки ДЭС геля, не подвергнутого магнитному воздействию, выражен значительно сильнее (рис. 2, в).

Для количественной характеристики выплеска тока ГОЦ в данных экспериментах рассчитали некоторую величину ΔI мкА по модулю между верхними и нижними значениями выплесков тока на приведенных графиках (табл. 1).

Таблица 1
Разность максимального и минимального значения тока по модулю

Напряженность магнитного поля, H , Э	ΔI , мкА		
0	1,18	0,57	0,35
600	0,49	1,84	0,99
900	13,46	3,21	6,94

Таким образом, наибольший диапазон токовых значений ΔI мкА отмечается для гелей, подвергнутых воздействию магнитным полем большей напряженности. Вероятно, это связано с ориентационным эффектом мезофазоподобных участков геля в условиях магнитного поля, в результате чего выброс заряженных частиц, связанных в ДЭС и определяющих появление тока, является однонаправленным. Таким образом, наблюдается эффект

суммации выплеска ионов. Или же при этом появляются удлинённые связанные диполи гелевых фрагментов, имеющих большую поляризацию ДЭС.

Удлиненные токовые выплески представлены на рис. 3. Попробуем аналитически описать явление токовых выплесков, построив алгоритмическую модель данной задачи пока без магнитного поля.

Синхронизация периодических оксигидратных систем

Синхронизация нелинейных колебаний – одно из фундаментальных явлений природы, которое можно рассматривать как простейший пример самоорганизации взаимодействующих нелинейных систем. Под синхронизацией в гелевой системе мы понимаем установление некоторых соотношений между характерными временами токовых выплесков, частотами или фазами колебаний парциальных подсистем в результате их взаимодействия. В рамках классической теории синхронизации различают вынужденную синхронизацию, т.е. синхронизацию автоколебаний внешним воздействием или сигналом, и взаимную синхронизацию, наблюдающуюся при взаимном влиянии двух автоколебательных подсистем (близко расположенных множеств). В обоих случаях проявляются одни и те же эффекты, связанные с двумя классическими механизмами синхронизации: захватом собственных частот (и, собственно, фаз) колебаний или же подавлением одной из двух независимых частот квазипериодических колебаний.

Колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются относительно редкими стохастическими трансформациями макромолекул геля, которые, оставаясь малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля [12].

С формально-математической точки зрения эффект синхронизации состоит в том, что два характерных собственных временных масштаба взаимодействующих колебательных систем, которые в отсутствие связи являются независимыми, при взаимодействии оказываются целочисленно кратными или рационально связанными. При этом важно, что эта кратность оказывается фиксированной в некоторой конечной области значений параметров системы, называемой областью синхронизации [10]. Это может быть и объем гелевой фазы в удлинённой электрохимической ячейке. Размеры этой области пока оценивать не будем.

Отсюда следует важнейшая особенность явления синхронизации оксигидратного геля: в любом нормальном сечении электрохимической ячейки ионно-молекулярные потоки (или сечения Пуанкаре) структурно очень близки (практически инвариантны).

Таким образом, если поместить неподвижный гелевый образец (без механического перемешивания), например оксигидрата циркония, в электрохимическую ячейку, то можно визуально наблюдать за всеми макромолекулярными гелевыми превращениями в его объеме, если найти возможность

регистрировать каким-то образом изменения вторичных ионно-молекулярных потоков только в некотором сечении геля в динамике.

Попробуем построить математическую модель этого явления в достаточно общем виде.

Математическая задача моделирования

Пусть к свежеприготовленному гелю добавлен электролит – например, раствор собственной соли. Ионы разных знаков будут оседать (адсорбироваться) на больших фрагментах коллоидных частиц, компенсируя заряды друг друга. Таким образом, в сравнительно свободном перемещении частиц будет участвовать лишь небольшое количество из общего числа ионов или влияние поля на движение частиц будет невелико. Нас интересует принципиальная возможность явления, а не точный количественный результат, определение тех или иных параметров. Следовательно, будем считать, что все параметры, связанные с движением ионов, или постоянны, или линейны (линеаризованы). Ограничимся поэтому простой линейной моделью. Как будет показано ниже, этот подход не лишен определённой предсказательной силы.

Согласно [11], потоки зарядов I_+ и I_- в отсутствие градиентов температуры и химических потенциалов определяются соотношениями

$$\begin{aligned} I_+ &= L_{11}grad\varphi + L_{12}gradP \\ I_- &= \tilde{L}_{11}grad\varphi + \tilde{L}_{12}gradP, \end{aligned} \quad (1)$$

где φ – электрический потенциал; P – осмотическое давление, которое возникает в силу «сетчатости» структуры геля; L_{11} – коэффициент электропроводности для потока заряженных частиц со знаком «+»; L_{12} имеет значение электроосмотического потока положительно заряженных частиц; $\tilde{L}_{11}$ и $\tilde{L}_{12}$ – соответствующие коэффициенты для отрицательно заряженных ионов.

Токи I_+ и I_- могут быть различными, и это может приводить к накоплению заряда.

Уравнение непрерывности для концентраций с выделенной отдельно диффузией имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + div \vec{j}_+ &= D\Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + div \vec{j}_- &= D\Delta n_- \end{aligned} \quad (2)$$

где $\vec{j}_+$ и $\vec{j}_-$ – плотности токов ионов соответствующих знаков; $D\Delta n$ – диффузия; D – коэффициент диффузии; Δ – оператор Лапласа. Заметим, что j и I имеют разные размерности. Поэтому разделим I_+ и I_- на площадь сечения, которую будем считать постоянной, и из (2) получим соотношения

$$\vec{j}_+ = l_{11}grad\varphi + l_{12}gradP$$

$$\vec{j}_- = l_{21} \text{grad} \varphi + l_{22} \text{grad} P, \quad (3)$$

где все коэффициенты даются в отношении к площади поперечного сечения.

Подставим выражения для плотностей токов (3) в уравнения непрерывности (2):

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11} \Delta \varphi + l_{12} \Delta P = D \Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + l_{21} \Delta \varphi + l_{22} \Delta P = D \Delta n_- \end{cases} \quad (4)$$

Осмотическое давление P определяется формулой $P = i n R T$, где i – некое число; n – концентрация вещества, создающего осмотическое давление; $R = k_B N_A$ – универсальная газовая постоянная; T – температура. В условиях эксперимента изменяется только концентрация, следовательно, мы можем считать, что давление прямо пропорционально разности концентраций ионов, $P = \alpha(n_+ - n_-)$.

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11} \Delta \varphi + \tilde{l}_{12}(n_+ - n_-) = D \Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + l_{21} \Delta \varphi + \tilde{l}_{22}(n_+ - n_-) = D \Delta n_- \end{cases} \quad (5)$$

где постоянный множитель α учтён в новом коэффициенте.

Уравнение Пуассона (без краевых условий) имеет вид $\Delta \varphi = 4\pi(n_+ - n_-)$.

Подставляя это выражение в (5), имеем

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + \tilde{l}_{11}(n_+ - n_-) + \tilde{l}_{12}(n_+ - n_-) = D \Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + \tilde{l}_{21}(n_+ - n_-) + \tilde{l}_{22}(n_+ - n_-) = D \Delta n_- \end{cases} \quad (6)$$

Вычтем уравнения (6) друг из друга и введём обозначение $u = n_+ - n_-$. В результате получим уравнение

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (\tilde{l}_{11} - \tilde{l}_{21})u + (\tilde{l}_{12} - \tilde{l}_{22})u = D \Delta u. \quad (7)$$

Добавив к этому уравнению краевые и начальные условия, получим замкнутую краевую задачу.

Будем считать, что поток ионов движется к электроду и создает мгновенную разность потенциалов на нем (в замкнутом контуре проводника первого рода, см. рис. 1). Следовательно, на границе области необходимо поставить

краевое условие конвекции – условие третьего рода, $\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \lambda u \right) \Big|_{x=0} = 0$, так

как мы будем считать, что электрод расположен при $x = 0$. Всю область, в которой решается задача, будем считать неограниченной, $x \in [0; +\infty)$. Такие геометрические размеры удобно приписать области, так как все явления, указанные в вводной части и которые мы можем зафиксировать, происходят лишь в узком слое близ электрода длиной примерно 10^{-6} м [12]. В сравнении

с геометрическими размерами электрохимической ячейки (около 10 см) характерный размер можно считать малым, а всю область – бесконечно большой. Что касается начального условия, то можно считать, что оно нам известно и представляет собой функцию $u|_{t=0} = u_0(x)$. Таким образом, задача окончательно принимает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = (D-b)\Delta u, & x \in [0; +\infty), t \in [0; +\infty) \\ \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u|_{x=0}, \quad u|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \\ u|_{t=0} = u_0(x) \end{cases} \quad (8)$$

Заметим, что в (8) разность $D-b$ может быть и положительна, и отрицательна. Положительная разность означает, что диффузия ионов подавляет разделение зарядов в силу осмотического давления. Отрицательная – осмотическое давление более сильно, чем диффузия, и, если есть хоть небольшое отклонение разности зарядов от нуля, то эта разность будет нарастать.

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда $D-b > 0$. Число α по смыслу задачи положительно. Отметим, что задача (8) хорошо исследована, теоремы единственности, существования и способ построения решения можно найти, например, в [10].

Ток, который находится экспериментально, представляет собой градиент разности концентраций: $\bar{j} = grad(n_+ - n_-)$.

$$j = \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

На границе области

Сначала рассмотрим такую модельную задачу: пусть начальное отклонение $u_0 = A\delta(x - x_0)$, где $x_0 \in (a; b)$. Тогда вся задача (8) принимает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = B\Delta u, \quad B > 0, a > 0, \quad x \in [0; \infty), t \in [0; +\infty) \\ \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u|_{x=0}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad u|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \\ u|_{t=0} = A\delta(x - x_0) \end{cases} \quad (9)$$

Будем искать решение в виде $u = v \exp(-at)$, где v – новая неизвестная функция. Решение (9) относительно функции v может быть представлено в виде [10]:

$$v(x, t) = \frac{A}{\sqrt{4\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Bt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Bt}\right) - 2\lambda \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x+x_0+\xi)^2}{4Bt}\right) - \lambda \zeta \} d\zeta \right\}. \quad (10)$$

Так как нас интересует ток при $x = 0$ и мы можем зарегистрировать только этот ток, то

$$v(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi B t}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \lambda \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x_0 + \xi)^2}{4Bt} - \lambda \xi\right) d\xi \right\}. \quad (11)$$

Вычисляя интеграл, получим

$$v(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi B t}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{4\lambda B t} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_0 - \lambda^2 B t) \right\}, \quad (12)$$

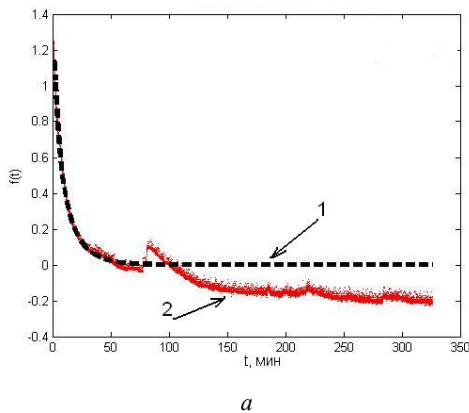
где $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок Лапласа. Заметим, что второе слагаемое достаточно быстро убывает с ростом времени, а так как промежуток времени в экспериментах обычно не мал, то слагаемым можно пренебречь – по крайней мере, для несложных и грубых оценок.

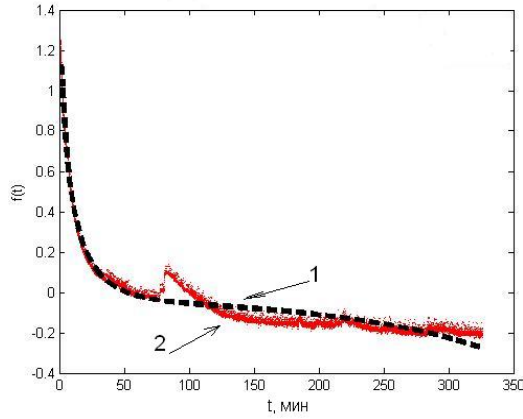
Так как ток $j \approx v(t)e^{-at}$, то мы можем написать

$$j \approx \frac{A}{\sqrt{\pi B}} \frac{\exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right)}{\sqrt{t}}. \quad (13)$$

Исходя из графиков экспериментальных кривых (рис. 2, 3, 4) зависимостей регистрируемого тока или ионных потоков от времени и считая, что он содержит только «последствия» возникшей флуктуации заряда, мы можем вычислить коэффициенты α и $\frac{x_0^2}{4B}$. Обозначим их как $K_1 = \frac{x_0^2}{4B}$ и $K_2 = -\alpha$ и будем подбирать методом наименьших квадратов. Коэффициент K_2 вряд ли может быть отрицателен, так как это будет соответствовать случаю, когда заряды при движении под действием электрического поля (т.е. при движении к компенсации) стали бы разделяться. Положительный коэффициент K_1 соответствует случаю разделения зарядов под действием осмотического давления.

Подбор коэффициентов K_1, K_2 методом наименьших квадратов показан на рис. 4.





б

Рис. 4. Подбор коэффициентов методом наименьших квадратов. Пунктирная линия (1) – подбор методом наименьших квадратов, серые точки (2) – экспериментальные данные. По оси абсцисс отложено время в минутах, по оси ординат обоих графиков – значения токов в безразмерных единицах

Рис. 4, а соответствует подбору по формуле

$$j \approx \frac{A}{\sqrt{\pi B}} \frac{\exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right)}{\sqrt{t}}. \quad (14)$$

Рис. 4, б соответствует подбору по формуле

$$\frac{Ae^{-at}}{\sqrt{\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_0 - \lambda^2 Bt) \right\}. \quad (15)$$

Оценки для рис. 4, а дают: $A = 2,5183$; $b = 0,000923$ (1/с); $\frac{x_0^2}{4B} = 46,062$ (с).

Рис. 4, б позволяет оценить и величину λ , которая получается отрицательной (соответствует отталкиванию зарядов). Для рис. 4, б: $A = 2,6198$; $b = 0,000595$ (1/с); $\frac{x_0^2}{4B} = 37,806$; $\lambda = -0,0957$ (1/м).

Проведённый расчёт, как и сама модель, не отличается точностью, но даёт верные оценки, например величины коэффициентов диффузии: как следует из [12], значение $x_0 \times 10^{-6}$. При этом коэффициент диффузии ионов в геле оценивается величиной $D \times 10^{-12} - 10^{-13}$, м²/с, что соответствует литературным данным [1]. Кроме того, существует ряд всплесков, не следующих из предложенной выше картины и требующих описания, которое бы не следовало из предложенных выше вычислений – это отдельное физико-химическое явление.

В том случае, если график решения (9) более сложен, можно считать, что точек разделения заряда несколько. В этом случае u_1 можно искать в виде

$$u_1 = \sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{A_k e^{-at}}{\sqrt{\pi Bt}} \right) \left\{ \exp\left(-\frac{x_{0k}^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_{0k}}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_{0k} - \lambda^2 Bt) \right\} \right]. \quad (16)$$

Отметим, что расчёт графика при $N = 2$ нами также проведён. Достигнутая точность выше. Оценка для параметров мало отличается от предложенных к рис. 4: $A_1 = 2,5050$; $b = 0,000497$ (1/с); $\frac{x_{01}^2}{4B} = 43,446$ (с); $\lambda = -0,0921$ (1/м); $A_2 = 0,8076$; $\frac{x_{02}^2}{4B} = 29,418$ (с).

Заключение

Пulsационный характер токовых (потоковых) выплесков ОГЦ определяется конформационными перестройками оксигидратной матрицы. Следствием конформационной неустойчивости является изменение поляризации ДЭС гелевых частиц, что проявляется в виде периодических выплесков электротока.

Математическая модель учитывает периодическое, толчковое возмущение гелевой системы, что определяет удлиненные, пиковые токовые выплески.

Литература

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М. : Наука, 1974. С. 378.
2. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 468 с.
3. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М. : Наука, 1976. 328 с.
4. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Рябухин А.Г. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской Академии наук. 2003. № 4 (21). С. 121–125.
5. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2003. № 4 (21). С. 125–130.
6. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда – Джонса // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2004. № 3 (24). С. 86–91.
7. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2002. № 4. С. 127–132.
8. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Prokhorova A.Yu., Lebedeva I.Yu. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels // WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS. Is. 11, Vol. 4. November 2005. ISSN: 1109-2734. P. 1477–1484.
9. Сухарев Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». 2007. Вып. 8, № 3 (75). С. 89–94

10. Анищенко В.С., Астахов В.В., Владивасова Т.К. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 544 с.
11. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Лекции по математической физике. М. : Изд-во МГУ, 1993. 352 с.
12. Sukharev Yu.I., Krupnova T.G., Yudina E.P., Lebedeva I.Yu. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. 300. С. 281–286.

Авторский коллектив:

Апаликов Виталий Олегович – студент группы АТ-269 кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта» автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: apalikov74ru@yandex.ru

Апаликова Инна Юрьевна – кандидат хим. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин. ФГКБОУ ВПО Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Леонова Ольга Владимировна – магистр группы АТ- 168 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: lov-62@mail.ru

Мещерякова Юлия Дмитриевна – магистр АТ-267 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: meshcheryakovay@bk.ru

Сухарев Юрий Иванович – профессор, академик РАЕН, д-р. хим. наук, профессор кафедры химии твёрдого тела и нанопроцессов. ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия). E-mail: sucharev74@mail.ru

Засоба Игорь Александрович – курсант группы КО-223, факультет № 2. ФГКБОУ ВПО Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: koksl96@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 45-59. DOI: 10.17223/24135542/3/5

**Yu.I. Sukharev¹, I.J. Apalikova², V.O. Apalikov³,
J.D. Meshcheryakova³, O.V. Leonova³, I.A. Zasoba²**

¹*Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russia)*

²*Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force (Chelyabinsk, Russia)*

³*South-Ural State University (National Research University) (Chelyabinsk, Russia)*

Periodic formation current self-organization in oxyhydrate environment

The gel samples of zirconium oxyhydrate a complicated system of motion (linear peremeschatelnogo and vibrational-rotational) of large macromolecular structures (microelectrophoresis) and the ion stream directed movement inside or around them. In addition to molecular conformational motion exists and translational movement of the gel macromolecules of a different nature. Therefore, it seems quite real occurrence of the potential difference on platinum electrodes and, therefore, the possibility of experimental micro-registration system in time. In this paper the mathematical model of the gel membranes based on the electrophoretic gel patterns. The data of the experiment (the measurement of spontaneous current induced polarized electric double layer gel (DES)), which suggest that this model is consistent with experiment. On the basis of experimental data and model calculations it is concluded that the static magnetic field changes the nature of the interaction of the gel fragments with each other, which affects the value of the current measured in the experiment. In addition, these dynamical systems are constantly evolving, as a result of development in oxyhydrate zirconium polymerization processes – destruction, spontaneous hydration, dehydration, involving molecular ion stream splashes.

These properties are explained widespread batch processes in colloidal chemistry oxyhydrate gel system (CRP), rare earth elements, and oxides, hydroxides some d-elements such as zirconium, niobium, titanium and others. The study of their assigned coherent chemistry, that is vibration-chemical batch processes. However, there are some difficulties: in the classical inorganic chemistry and colloidal chemistry development paradigm vibrational phenomena and processes developed and little understood. However, these phenomena are now allow for new insights into the crystallography of colloidal systems, explore the change in the form of colloidal clusters over time.

The relevance of the work lies in the study of the initial stages of forming a gel that allows you to create a better understanding of the mechanism of formation of oxyhydrate gels of heavy metals. A clear understanding of the processes of formation of the elements structuring oxyhydrate gels of heavy metals in non-equilibrium conditions allows us to hope for a sorbent based oxyhydrate sorbtsioinnymi with specified characteristics. The practical value lies in the development of techniques directed synthesis oxyhydrates heavy metals that have wide application in industry in the purification of natural and waste waters from heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) and the production of high samples. Of the inorganic sorbents are widely used hydroxides of aluminum, zirconium, manganese, iron, silica and others. Many hydrated oxides of heavy metals are amphoteric and depending on the conditions may exhibit cation and anion exchange properties.

Keywords: oxyhydrate gel systems, colloidal clusters, spontaneous pulsating flow, diffuse electric double layer topological continuum-dissociative disproportionate mechanism Whitney theory, geometry caustics.

References

1. D.A. Fridrihsberg Course of Colloid Chemistry. Moscow, Nauka. 1974. 378 p.
2. Yu.I. Sukharev, B.A. Markov Linearity gel oxyhydrated systems. Ekaterinburg, UrB RAS, 2005. 468 p.
3. S.S. Dukhin, B.V. Deriagin Electrophoresis. Moscow: Nauka, 1976, 328 p.
4. Yu.I. Sukharev, Sukhareva I.Yu., A.M. Kostryukova, A.G. Riabukhin Electrophoretic investigation of periodic sorption characteristics of oxide hydroxide of yttrium and zirconium. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2003 Vol. 4 (21). 121-125 pp.
5. Yu.I. Sukharev, I.Yu. Sukhareva, A.M. Kostryukova, B.A. Markov Theoretical analysis of electrophoretic gels periodic characteristics of oxide hydroxide of yttrium and zirconium. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2003 Vol. 4 (21). 125-130 pp.
6. B.A. Markov, Yu.I. Sukharev, I.Yu. Sukhareva Self-organizing gels in potential Lennard-Jones. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2004 Vol. 3 (24). 86-91 pp.
7. Yu. I. Sukharev, E.P. Yudina, I.Yu Sukhareva The influence of electric and magnetic fields on the optical properties of gels of oxyhydrate ittrity. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2002 Vol. 4. 125-130 pp.
8. Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, A. Yu. Prokhorova, I.Yu. Lebedeva. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS. Vol. 4. Is. 11. November 2005 ISSN: 1109-2734. 1477 – 1484 pp.
9. Yu. I. Sukharev Colloid-chemical variant of the mechanism of Arnold diffusion. Vestnik of SFSU. Series Mathematics, Physics, Chemistry. 2007. Vol. 3(75). Is. 8. 89-94 pp.
10. V.S. Anishchenko, V.V. Astakhov, T.K. Vladivasova Nonlinear effects in chaotic and stochastic systems. Moscow-Izhevsk, Institute of computer research. 2003. 544 pp.

11. A.G. Sveshnikov, A.N. Bogolubov, VV Kravtsov Lectures on mathematical physics. Moscow. MSU. 1993. 352 p.
12. Yu. I. Sukharev, T.G.Krupnova, E.P.Yudina, I.Yu. Lebedeva. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2007 281-286 pp.

Information about authors:

Apalikov Vitaly O., student AT-269 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University. Chelyabinsk, 454080, st. Lenin, d.76, Chelyabinsk, Russia. Apal-inna@yandex.ru

Apalikova Inna Yu., dosent, Candidate of Chemistry. Department of technical disciplines. FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines. Chelyabinsk, Russia.

Leonova Olga V., master of science AT-168 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University. Chelyabinsk, Russia.

Meshcheryakova Julia D., master of science AT-267 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University. Chelyabinsk, Russia.

Sukharev Yuri I., professor, Academy of Natural Sciences, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproccesses. HPE "Chelyabinsk State University with" Department of Chemistry, Department of Chemistry of Solid State and nanoproccesses, Chelyabinsk, Russia. sucharev74@mail.ru.

Zasoba Igor A., student of group KO-223, Department № 2. FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines. Chelyabinsk, Russia.