

СТОХАСТИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ В РЭТЧЕТ-ПОТЕНЦИАЛЕ

Чёткое понимание процессов формирования структурирующих элементов оксигидратных гелей тяжёлых металлов в неравновесных условиях позволяет надеяться на получение сорбентов на основе оксигидратных гелей с заданными сорбционными характеристиками. Исследования нелинейных свойств гелевых оксигидратных систем обнаружили следующие особенности: колебательную дилатантность, колебательную (пульсационную) электрическую проводимость, самопроизвольный электроток гелевой самоорганизации на фоне поляризационных явлений, окрашенность гелевых систем.

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

Нами в работах [1–3] рассматривается поведение заряженных фрагментов вокруг некоего центра. Согласно работам [4, 5], часть оксигидратных фрагментов обладает свойством сосредотачивать вокруг себя гелевые кластеры, имеющие определённый электрический момент. При этом возникает главный вопрос о взаимодействии коллоидных кластеров в дисперсионной среде. Предположим, что в некоторой пространственной области оксигидратные кластеры не взаимодействуют с гелевой микрогетерогенной средой, так как крупные макромолекулярные образования практически не перемещаются в объеме. Диффузия их очень замедлена, центры масс малоподвижны. В ограниченной же области коллоидного пространства кластеры интенсивно взаимодействуют со средой и друг с другом. Это взаимодействие осуществляется через конформерное движение гелевых кластер-кластерных образований или близких к ним процессов (полимеризационно-пептизационных) вследствие динамических явлений («схлопывания» или «разрыва») ДЭС макромолекул с выбросом в дисперсионную среду легкоподвижных нанокластеров и созданием промежуточных квазистабильных ДЭС иной емкости. Эти процессы можно назвать диссоциативно-диспропорциональными явлениями.

Формирование неравновесных оксигидратных структур. В оксигидратных гелевых системах (оксигидрата циркония, например) колебательно-вращательные ионно-кластерные потоки вызываются огромным множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные полимеризационно-пептизационные переходы при 298 К), которые непрерывно «накачивают» постоянно возобновляемые (колебательные) ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. Эти потоки образуются из геометрически видоизменяющихся ДЭС, окружающих макромолекулы. Такие переходы можно рассматривать как периодические толчки или возмущения гелевой системы (на фоне иного гелевого шума).

В рамках теории динамических систем формирование неких пространственных структур, как нами показано в [6], объясняется работой возникающего при этом так называемого рэтчет-потенциала.

Различают два стохастических прототипа рэтчета: качающиеся рэтчеты (в случае СНА-аттракторов) и класс структур, различающихся профилями потенци-

альной энергии, т.е. «мигающие» рэтчеты (выплеск нанокластеров). Такие флуктуирующие или периодически изменяющиеся потенциалы могут быть вызваны физико-химическими процессами (конформерными полимеризационно-пептизационными различиями макромолекул и изменением характера и объемов ДЭС) и наличием электропроводящих графитовых пластин в оксигидратных гелях. Течение времени формирует изменения рассматриваемых конфигураций оксигидратных макромолекул, что проявляется в появлении потоковых нанокластеров. Работа «мигающих» и качающихся рэтчетов – очень правдоподобная и конструктивная идея, как мы видим, для наших самопроизвольных токовых всплесков в оксигидратных гелях и изменений динамической вязкости [6] в коллоидно-химических оксигидратных системах.

Броуновское движение, например, может рассматриваться и в качающемся, и в мигающем рэтчет-потенциале [6]. При этом в чисто броуновском движении частиц (нанокластеров) возможен их направленный (трендовый) перенос с дискретными перескоками в рэтчет-потенциале, который задается особыми скоростями перехода $W_{\sigma}(i \rightarrow i \pm 1)$ для дискретных моментов. Нижний индекс $\sigma \pm 1$ соответствует внешнему временному воздействию. Общая особенность стохастического движения в рэтчет-потенциалах состоит в том, что максимальный дрейф кластерных частиц связан с довольно высокой диффузией. Важно то, что при этом возникает дрейф кластеров. Эта ситуация называется *коррелированным рэтчетом*, при котором $\sigma_i = \sigma_j$ для произвольных i, j .

Существует и качественно иная ситуация, которая характерна для цепочек рэтчетов и объединяется понятием *некоррелированный рэтчет*. В случае некоррелированной цепочки потенциалов абсолютное значение потока возрастает по величине почти на порядок по сравнению с чисто тепловым броуновским движением потоков. Причиной подобного явления является форма некоррелированного потенциала. В состоянии равновесия любые циклические или периодические процессы (реакции) не имеют общего потока. Наши гелевые системы находятся в условиях, далеких от состояния равновесия, и в этих системах возникают стохастические ионно-кластерные направленные потоковые движения в определенном пространственном объеме. То есть мы неявно уже выпол-

нили условие некоррелированного цепочечного рэтчет-потенциала.

Рассмотренное выше описание шумовых почти периодических колебательных движений в оксигидратных системах нами представляется оператором Лизеганга [7], потенциал которого в случае идеальных конформерных макромолекулярных полимеризационно-деструктивных видоизменений матрицы оксигидрата и их гидратонаполненных ДЭС записывается следующим образом:

$$\Phi = -D \ln \left[C_0 + \sum_{j=1}^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_j(s) \exp\left(-\frac{(x-s)^2}{4Dt}\right)}{\sqrt{4\pi t}} ds \cdot \cos(\omega_j t) \right].$$

Мы имеем типичный пилообразный потенциал $U(x)$. Однако при записи этого потенциала не учтена неидеальная шумовая компонента, которая по вполне понятным причинам приводит к нарушению отражательной симметрии этого пилообразного потенциала. Учитывая это обстоятельство, мы видим, что в реальности *выполняются условия формирования некоррелированного цепочечного рэтчет-потенциала*.

Итак, если скорости толчкового перехода выбраны асимметрично, то любые циклические процессы или реакции являются прототипом некоррелированного рэтчета. Такие циклические процессы или потоки *приводят к формированию описываемых неравновесных структур*.

Потоки стохастических кластеров гелевых систем, формирующие ряд каустик, в которых прослеживаются неупругие соударения, предполагают формирование ударных волн в местах их взаимодействия [8–10]. Это явление по сути своей есть гелевая волновая интерференция или дифракция. При этом создаются многообразия движущихся волновых фронтов, установленных экспериментально [10]. Перестройки этих фронтов суть перестройки оксигидратных каустик, исследуемых в «пространстве-времени». Объединение фронтов в различные моменты времени образует некую гиперповерхность в пространстве-времени. Эта гиперповерхность, образованная типичным движущимся фронтом, сама является фронтом типичного лагранжева многообразия. Это многообразие – материальная основа формирования гелевых первичных структурированных кластеров, которые можно исследовать кластерной токовой спектроскопией [11, 12].

Однако существует и область невзаимодействия кластеров, в которой частичная концентрация кластеров невелика. Очевидно, области «взаимодействия» и «невзаимодействия» являются некими границами между большеразмерными кластерными образованиями (рис. 3), т.е. связными коллоидными структурами, являющимися поставщиками нанокластеров или больших фрагментов в дисперсионную фазу. В работе [7] этот полуразмер определяется формулой

$$L = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{D}{\alpha}}. \quad (1)$$

В этом соотношении α имеет размерность частоты.

Полученный результат уравнения (1) очень интересен. Чем меньше средний интервал времени (τ) между переключениями или чем больше *пространственный период L потенциала*, тем выше темп диффузии.

Как нам представляется, внутренний шум, производимый гелевой оксигидратной системой, и ответствен за особенности ее оптических свойств. Кластерная шумовая атмосфера коллоидно-химической системы непосредственно определяется, т.е. связана с макромолекулярным строением осадка. Исследовать же строение оксигидратных гелей – это в то же время исследовать механизм синхронизации этих стохастических систем, т.е. выявить шумовое влияние оксигидрата, например, на оптические, сорбционные и другие свойства [1, 2, 7].

Из кинетических зависимостей следует, что временная эволюция гелевой системы обладает всеми внешними признаками хаотического поведения с элементами стохастического упорядочения.

При исследовании оптических свойств гелей кремниевой кислоты, синтезированных при различных концентрациях исходных растворов, экспериментально обнаружено существование полос поглощения в видимой области спектра и получены характерные для динамических систем периодические кинетические спектральные кривые [14].

Типичный кластерный спектр токовых стохастических колебательных проявлений в области «взаимодействия» представлен на рис. 1.

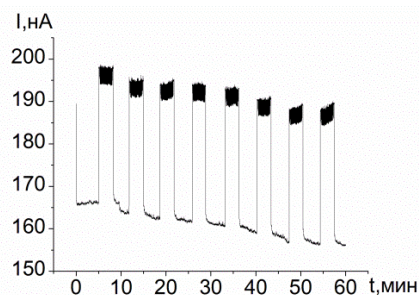


Рис. 1. Колебательные явления в геле оксигидрата олова после 63 сут старения

Изучение колебательных выбросов тока с помощью диаграмм позволило нам построить трёхмерные графики, по осям которых расположены ток, разность двух последовательных значений тока и разность двух последовательных разностей (это разностные аналоги первой и второй производных). Обычно такие диаграммы дают множества точек, которые удобно рассматривать как вершины многогранников в пространстве электрического тока и его производных. Фактически это переход к фазовому изображению процесса молекулярно-кластерного мотора.

Кинетика колебаний оптической плотности гелей оксигидрата иттрия. Для образцов гелей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были получены также кинетические зависимости изменения оптической плотности при длинах волн, на которых наблюдаются или отсутствуют мак-

симумы поглощения. То есть мы наблюдаем эффект шумового пьедестала, физическая природа которого рассматривается в [7, 13].

Как и в случае оксигидратов иттрия, причину колебательного характера оптической плотности гелей $\Sigma\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно понять, используя оператор эволюции Лизеганга, уравнения (2, 3).

Заметим, что запись оператора Лизеганга в неявной форме задаётся парой параметрических соотношений

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos \omega_k \Phi + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin \omega_k \Phi \right) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos \omega_k \Phi + \sum_{k=1}^{\infty} B_k \sin \omega_k \Phi, \quad (2)$$

или общим оператором Лизеганга является выражение m через n , где

$$n = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \cos \omega_k \Phi + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin \omega_k \Phi, \quad (3)$$

$$m = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos \omega_k \Phi + \sum_{k=1}^{\infty} B_k \sin \omega_k \Phi,$$

где $\Phi = -t + t_0$ – некий параметр-функция.

Была рассчитана экспериментальная величина p (интенсивность электромагнитного потока на входе или на выходе гелевой ячейки). Представленные в работах [13–15] компьютерные периодические (колебательные) зависимости $p = f(t)$ по характеру не противоречат экспериментально полученным кинетическим зависимостям (рис. 4 и 5).

Тот факт, что значение pH практически не оказывает влияния на количество и положение полос поглощения при постоянной концентрации исходных растворов, объясняется присутствием в матрице геля одинаково термодинамически выгодных полимерных кластеров.

Подобные результаты получены в работе [16] на оксигидратах лантана.

Кинетические кривые колебаний оптической плотности силикагелей (рис. 4 и 5) имеют слабые колебательные изменения во времени и практически вырождаются в прямые линии. Это обстоятельство логично связать с огибанием волны длиной > 334 нм спиралеобразных нанокластеров, образующих гелевую решетку, прохождение которых электромагнитными волнами обычно определяется периодическим характером отношения $1/p$, а поэтому постановка последовательных кинетических экспериментов дает возможность достаточно грубо оценить размеры максимальных нанокластеров, которые регистрируются в системе при разных длинах волн. В рассматриваемом случае этот размер кластеров < 334 нм. Эти данные близки литературным данным [17]. Естественно, что в этот интервал попадают и кластеры меньших размеров, которые ответственны за уменьшение оптической плотности (поглощение электромагнитного излучения) системы.

При pH 5,0 силикатного геля размер кластеров должен возрасть вследствие эффекта поликонденсации. Можно оценить и нижнюю границу размера кластеров. Эта граница оценивается величиной 312–314 нм, когда кластеры еще просто не образовались и кривые оптической плотности во времени линейны.

Эти обстоятельства в полной мере справедливы и для измерения оптической плотности гелей оксигидрата иттрия [13]. Для оксигидрата иттрия при pH 9,0 отчетливый колебательный процесс оптической плотности наблюдается для длин волн 310 и 320 нм. На длине волны 350 нм отмечены разрывы оптической плотности, для которых характерны постоянные значения. Следовательно, можно полагать, что для данного случая максимальный размер кластеров, вероятно, не превышает 310–320 нм. С течением времени могут появиться и более крупные кластеры. При pH 8,0 максимальный размер кластеров будет возрастать вследствие эффекта поликонденсации. Можно оценить и нижнюю границу размера кластеров. На рис. 4 эта граница оценивается величиной 312–314 нм, когда кластеры еще просто не образовались и кривые оптической плотности во времени линейны.

Для оксигидрата иттрия при pH 9,0 отчетливый колебательный процесс оптической плотности наблюдается для длин волн 310 и 320 нм. На длине волны 350 нм отмечены разрывы оптической плотности, для которых характерны постоянные значения. Следовательно, можно полагать, что для данного случая максимальный размер кластеров, вероятно, не превышает 310–320 нм. С течением времени могут появиться и более крупные кластеры.

Особенности строения некоторых коллоидных аморфных оксигидратов. Как следует из расчетных экспериментальных кокстеровских изображений образцов оксигидратов иттрия, апплицированных и отмытых щелочью, т.е. содержащих апплицент (бихромат-ионы), велика его роль как структурирующего агента – матрица геля испытывает упорядочение вследствие направленной сшивки. При этом оксигидратные гели формируют выраженную остовную кокстеровскую структуру [2, 20, 21].

Остовная структура гелевых матриц нами установлена экспериментально и подтверждена практически для всех гелевых образцов. Коллоидно-химические формы гелевых образцов оксигидрата иттрия получены с помощью кластерно-электрической цифровой микроскопии, рассмотренной нами ранее.

Основная структура оксигидратов, по нашему мнению, – это некоторое (магическое) распределение гелевых оксигидратных кластеров на кокстеровских многогранных платформах, определяемых соотношением неких нанокластерных объектов, сгруппированных в фазовом пространстве в сочлененные группы кластеров. Прослеживается образование четко выраженных сложных фулероидоподобных конструкций оксигидратных кластеров, построенных по типу ольсвязывания матрицеформирующих элементов. Кроме того, на кокстеровской платформе прослежено формирование магических кластеров в виде выраженных октаэдрических кластеров, усложненных призм в виде квадратов и, вероятно, тетраэдров. Тетраэдрические кластеры хорошо заметны на образцах гидратированного оксигидрата железа.

Ранее нами рассмотрены структуры, построенные из квадруполей, октуполей и т.д. Эти кластеры фор-

мируются по правилу «магических чисел», обнаруженных нами экспериментально [5–7].

Области внутри фуллероида не будут заполняться полностью; они всегда остаются незаполненными мицелярной фазой. Это также будет приводить к постоянным кластерным колебаниям «заполнения» (или адсорбции) и связанным с заполнением колебаниями кластерной среды (осмотические явления). Зная параметры заполнения фуллероида (их колебания), можно определить, каковы его физико-химические характеристики. Эти пустоты играют весьма важную роль. Например, для полимеризующегося геля циркония, состав полимерного комплекса которого изображается как $4\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Zr}(\text{OH})_3 \dots \text{Cl}_4$ [22], и последующего фасеточного связывания оксигидратных фрагментов (конечно, автор этой работы Л.М. Шарыгин об этом не догадывался). Cl-ионы, могущие участвовать в формировании ДЭС, располагаются как в пустотелой части фуллероидов, так и во внешней. Возникающие при этом осмотические потоки и определяют ионно-кластерные выплески.

Диффузные интенсивные пики поглощения (730 и 940 см^{-1}) на ИК-спектрах свидетельствуют о полимерной природе продукта (ол-мостики). Поэтому термогравиметрический анализ ГДЦ^а показал затрудненное отщепление воды при относительно низкой температуре (473 К). Именно по этой причине на кривых потери массы отмечаются платообласти. Возрастание интенсивности максимума 1620 см^{-1} , по данным ИК-спектроскопии, т.е. увеличение доли адсорбированной воды, связано с ростом концентрации апплицианта в твердой фазе. На термогравиметрических кривых это выразилось в увеличении доли отщепленной воды при нагреве образцов до 473 К .

При обработке таких гелей аммиаком в структурированной матрице резко возрастает роль оксоляционной конденсации. Вместе с тем, вследствие разукрупняющего, пептизационного действия щелочи на гели, растет их удельная поверхность, а поэтому увеличивается и количество адсорбированной воды (максимум 1550 см^{-1}). Становится понятной и замеченная «конкуренция» интенсивностей максимумов 935 и 1550 см^{-1} . Увеличение концентрации апплицианта в геле или концентрации щелочи при отмывке неминуемо приводит к возрастанию концентрации концевых OH-ионов, а следовательно, и к возрастанию максимума поглощения 940 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям связи Me–OH. Симбатно с изменением максимумов при 940 см^{-1} изменяются и максимумы в области 725 см^{-1} , характеризующие процесс вторичной оляционной сшивки гелей. Эти процессы в значительной степени прослеживаются при повышенных концентрациях апплицианта. Поэтому следует различать продукты, синтезированные в присутствии относительно небольших количеств апплицирующих добавок, а также в условиях наибольшего разукрупняющего и пептизирующего действия щелочи и апплицианта.

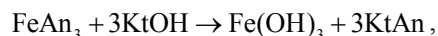
Интересные возможности образования новых ажурных конформаций оксигидратных гелей дает использование соединений с водородной связью. Примером мо-

гут служить образцы ГДЦ^а, ГОЖ^а, апплицированные селенистой кислотой. Аппликационный эффект – эффект придания селективности образцам ГДЦ^а к ионам, ранее выбранным в качестве апплицианта.

Структуру апплицированного ГОЖ^а можно с определенным приближением рассматривать, исходя из структуры лепидокрокита, (γ -FeOOH). В этой модификации катионы Fe^{3+} окружены октаэдрически пятью ионами O^{2-} и ионами OH⁻. Октаэдры, соединяясь, образуют слои, которые связываются водородной связью. В межслоевом пространстве располагаются молекулы воды, структурно связанные с ионами кислорода, расположенными в вершинах октаэдров. Конечно, структуры, полученные рентгенографически, относятся к кристаллическим, т.е. равновесным продуктам. При этом вся предыстория формирования подобных гелевых многообразий практически экспериментально не отслеживается. Исследователи лишь додумывают возможные структурные особенности с большей или меньшей достоверностью. Конечно, существуют иные методы исследования, которые позволяют оценить некоторые составляющие аморфных гелей. К таким методам можно отнести ИК-спектроскопию.

Благодаря высокой пластичности водородных связей создаются предпосылки для большого разнообразия конформационных особенностей новых полимерных образований с участием апплицинтов, т.е. «железные октаэдры» могут менять свою пространственную связанность в слоевой структуре с учетом пространственной геометрии апплицирующего иона и образующейся сетки водородных связей (H_5O_2^+ и H_9O_4^+).

Гели оксигидрата железа осаждали растворами щелочи. Концентрация $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ оставалась постоянной $0,05\text{--}0,1\text{ М}$. В самом общем виде процесс образования гидроксидов железа (III) заключается в нейтрализации растворов солей железа (III) щелочным агентом в водной фазе. Протекающие при этом реакции записываются условно следующим уравнением:



где An – например, анионы Cl^- или NO_3^- ; Kt – катионы NH_4^+ , Na⁺, K⁺. Следует отметить, что это уравнение лишь самым общим образом отражает процессы, протекающие при нейтрализационном синтезе. Процесс образования гидроксида железа (III) происходит в результате гидролитической поликонденсации гексаакваионов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ в растворах солей железа (III).

При этом анионы Cl^- или NO_3^- и катионы NH_4^+ , Na⁺, K⁺ будут адсорбироваться, например, внутренними областями фуллероидообразных кластеров. Тетраэдрические и октаэдрические кластеры, наоборот, адсорбируют своей внешней поверхностью. Изменение условий осаждения, например увеличение pH, приводит к протеканию в системе процессов гидролиза, оляции и оксоляции (т.е. гидролитической поликонденсации) и высокой адсорбции катионов и образованию высокомолекулярных полиядерных оксогидроксо-ком-

плексных соединений со степенью полимеризации от 15 до 20. Следует сказать, что именно этот набор заряженных ионов и формирует самопроизвольные кластерные потоки в геле при разной щелочности растворов (в слабокислых мицелярных растворах адсорбируются уже анионы). Большая концентрация щелочи при осаждении оксигидрата железа способствует формированию более крупных кластерных фигур. Магические кластеры сформированы фуллероидно-образными, октаэдрическими и даже тетраэдрическими образованиями, при этом первичные макрочастицы гелевой фазы аморфны. Степень полимеризации составляет порядка нескольких сотен.

Рассмотрим некоторые особенности гелей оксигидрата иттрия. Но предварительно рассмотрим следующую ситуацию, которую ранее мы уже применяли. Пусть нами измерен наноток оксигидратной системы в разные моменты времени и получен набор токовых данных I_i , где индекс i означает номер (номер соответствует моменту времени, в который произведено измерение).

Затем вычислим две разности первого порядка $I_i^{(1)} = I_{i+1} - I_i$ и второго порядка $I_i^{(2)} = I_{i+1} - 2I_i + I_{i-1}$, которые соответствуют первой и второй производным нанотоков по времени.

Поставим в соответствие току I_i координату x декартовой пространственной системы координат, разности первого порядка $I_i^{(1)} = I_{i+1} - I_i$ – координату y , и второго $I_i^{(2)} = I_{i+1} - 2I_i + I_{i-1}$ – координату z . В результате для разных моментов времени получим некоторую пространственную картину. Назовём её токовой диаграммой. Эта картина обладает следующими свойствами: устойчивостью, так как гелям сходной природы соответствует качественно похожая картина; изменениями во времени, так как токовая диаграмма меняется вследствие прохождения каких-то физико-химических явлений в геле во времени.

Заметим, что точек на токовой диаграмме очень много, так как измерения проводятся часто и в течение длительного времени. Таким образом, мы получаем, например, до 100 000 точек. Они различны, и поэтому токовая диаграмма представляет собой огромное множество точек, соответствующих множеству кластеров в оксигидратной системе.

Как следствие, такие диаграммы трудно сравнивать друг с другом. Поэтому представляется удобным упростить ситуацию. К этому же относится момент, связанный с тем, что вычисление разностей есть аналог вычисления производной. А задача вычисления производной – задача некорректная, предполагающая существенную погрешность.

Следовательно, хотелось бы упростить задачу. Поэтому поступим следующим образом: разобьём каждую из осей, скажем, на 10 частей и, таким образом, получим 1 000 подобластей, имеющих форму параллелепипедов. Те из них, в которые попадут экспериментальные точки токовой диаграммы, мы будем выделять, остальные проигнорируем.

Теперь поступим следующим образом. Каждую из выделенных подобластей мы обозначим точкой A_k , координаты которой будут $(x_k + 0,5h_x; y_k + 0,5h_y; z_k + 0,5h_z)$.

Точки A_k объединим следующим образом. Перенумеруем их в следующем порядке: точку, соответствующую подобласти, содержащей наибольшее количество экспериментальных точек, как A_0 , следующую по количеству точек – A_1 , и т.д.

В качестве основной точки выберем точку A_0 и соединим её с остальными точками A_k отрезками. В результате получится набор отрезков, выходящих из одной общей точки.

Заметим, что в таком виде сравнение этих «ёжиков» очень неудобно. Удобнее сравнивать плоские диаграммы. Поэтому перейдём к сферическим координатам. Для этого перенесём начало координат в точку A_0 и перейдём к сферическим координатам по формулам преобразования.

Таким образом, мы получим, что каждой точке соответствуют три координаты: сферический радиус r , полярный угол φ и аксиальный угол ϑ .

Теперь построим плоскую диаграмму – аксиальный угол ϑ и на этой диаграмме кружками расположим координаты точек. По оси абсцисс отложим полярный угол φ по оси ординат A_k . Около каждой точки напомним количество экспериментальных точек. В результате получим плоскую диаграмму типа «ёжика».

Рассмотрим фигуры в Abstract 1, на которых и представлены повороты магических кластеров в виде плоской диаграммы в данный момент времени. Чтобы построить эту диаграмму, сделаем следующее. Перенесём начало координат в тот центр, где находится наибольшее число точек. Тогда для всех остальных точек относительно этого центра можно найти их сферические координаты. На плоскости отметим только две оси – полярный угол по оси абсцисс и угол аксиальный по оси ординат. Расположим в этой системе координат те «блоки» экспериментальных точек, которые нами не отсечены, и обозначим их кружками. Рядом с ними укажем число экспериментальных точек. Таким образом, зная общую ажурную архитектуру кластеров, можно оценить их пространственное размещение во времени. Для примера приведены плоские выборочные диаграммы оксигидрата железа (рис. 2).

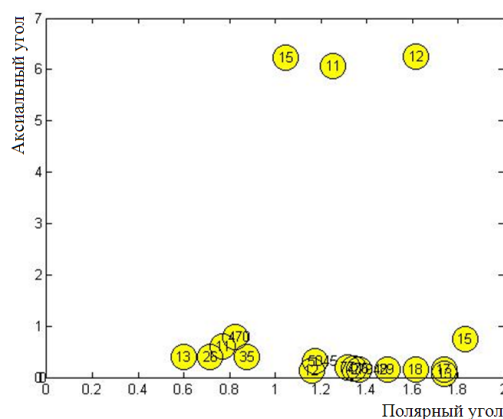


Рис. 2. Плоская диаграмма в данный момент времени для геля оксигидрата железа, осажденного раствором щелочи NaOH молярной концентрации 0,1

Анализ этих экспериментальных результатов можно сформулировать следующими постулатами:

1. Некоторый резонансный (или предельный) поворот магических кластеров (α) на плоских диаграммах формирует остовно-идентичную вытянутую архитектуру кластеров, которые могут содержать как практически полностью октаэдрические магические образования, так и в большинстве своем фуллереноподобные агрегаты.

2. Предельному (α) резонансному повороту магических кластеров отвечают и средние выбросы тока в гелевой системе. Это прослеживается как для апплицированных, так и для неапплицированных оксигидратов бихромат-ионами. Резонансной трансформации оксооловых явлений оксигидратного геля соответствует мгновенный переход системы к единичному точечному значению α всей рассматриваемой системы. Причем для неапплицированного геля характерно повторное воспроизведение явления с последующим повторением резонансов во времени.

3. Следует отдельно выделить роль апплицирования в данном эффекте. Оксо-оловая полимеризация апплицированных гелей ($\{m = \text{Cr/Y}\} = 0,05$) происходит строго одновременно для всей системы без последующей её регенерации. Вероятно, это определяется ролью апплицианта в процессе полимеризационного формирования структуры оксигидратов при щелочном снятии апплицианта и зависит от концентрации апплицианта.

4. Фактор (α) резонансного поворота магических кластеров, вероятно, определяет и сорбционно-селективные характеристики гелевых, определяемых токовыми выплесками оксигидратов. Структура геля при этом приобретает выраженный плоскостной характер (рис. 3–4).

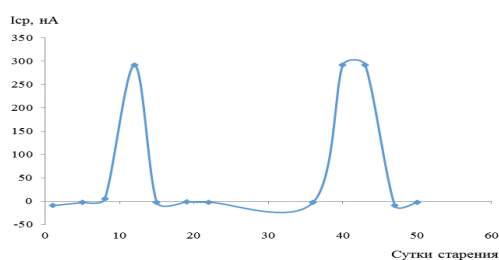


Рис. 3. Зависимость средних величин токовых значений высушенных неапплицированных гелей оксигидрата иттрия от времени старения, сут

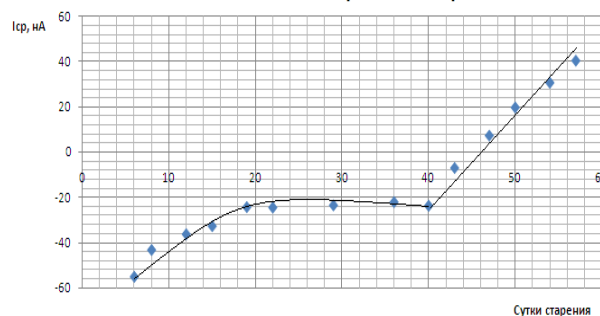


Рис. 4. Зависимость средних величин токовых значений апплицированных гелей оксигидрата иттрия от времени старения, сут

Закключение

1. В рамках теории динамических систем формирование неких пространственных коллоидных структур объясняется работой возникающего при этом так называемого рэтчет-потенциала. Причем эти пространственные структуры и объекты с рэтчетом находятся под действием шума или флуктуаций и геометрии рэтчет-формирующего пространства. Эти воздействия следует учитывать, чтобы индуцировать диффузионное движение или обеспечить его переход через существующие барьеры.

2. В случае асимметричного потенциала с очень высоким потенциальным барьером с одной стороны подобный механизм без диффузионных шагов обеспечивает эффективность броуновского мотора, поскольку этот барьер блокирует обратный переток частиц. Диффузия практически отсутствует при очень медленных переключениях, когда темп переключения ($\nu \rightarrow 0$), поскольку броуновские частицы не способны преодолеть столь высокие потенциальные барьеры. Наоборот, чем меньше средний интервал времени (τ) между переключениями или чем больше пространственный период L потенциала, тем выше темп диффузии:
$$L = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{D}{\alpha}}.$$

3. Представляется невозможным использование закона Бугера–Ламберта–Бера для исследования размерных характеристик колебательных явлений в системах оксигидратных гелей. Для этого используются оператор Лизеганга и разработанные на его основе начала кластерной поляризационно-токовой спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2008. P. 433.
2. Sucharev Yu.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications. LTD, 2010. P. 497.
3. Sukharev Yu.I., Markov B.A. Liesegang rings as the common gross property of oxyhydrate and other gel polymer systems: another look at the problem of periodicity // Molecular Physics, 2004. Vol. 102, № 7. P. 745–755.
4. Марков Б.А., Сухарев Ю.И. Электроглобулы, фуллероиды, мультиполи. Электрические колебания в оксигидратных гелях d- и f-элементов // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 112–123.
5. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Аналикова И.Ю. Кластерно-электрическая аура коллоидно-химических оксигидратных систем // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 102–111.
6. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 529 с.
7. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Шумовые пульсации в оксигидратных системах. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2012. 160 с.
8. Арнольд В.И. Особенности каустик и волновых фронтов. М. : ФАЗИС, 1996. 334 с.
9. Арнольд В.И. Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотип. М. : Едиториал УРСС, 2004. 128 с.

10. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Тарамина Е.В., Азаров М.Б. Каустики лагранжевых отображений оксигидратной магнитной жидкости железа // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 101–116.
11. Марков Б.А., Сухарев Ю.И. Электроглобулы, фуллероиды, мультиполи. Электрические колебания в оксигидратных гелях d- и f-элементов // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 112–123.
12. Марков Б.А., Сухарев Ю.И. К вопросу о структуре магических кластерных оксигидратных гелей, полученных методом коллоидно-химической спектроскопии // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38, № 6. С. 1–7.
13. Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Шарфунов И.А., Носов А.К., Марков Б.А. Оптические свойства гелевых оксигидратов и гелевый оксигидратный «шум» // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20, № 4. С. 10–25.
14. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Лебедева И.Ю., Носов К.И. Новый оптический подход к экспериментальному определению средних размеров ионных кластеров оксигидратных гелей d- и f-элементов // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 20, № 6. С. 1–10.
15. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Лебедева И.Ю., Апаликова И.Ю. Аналитическое определение размеров области структурирующего взаимодействия заряженных оксо-оловых кластеров // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 19, № 2. С. 62–69.
16. Авдин В.В. Взаимосвязь, оптических, сорбционных и структурно-морфологических характеристик оксигидрата лантана // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. 2001. № 2. С. 79–84.
17. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.М., Зиганшина К.Р. Особенности оптических свойств гелей кремниевой кислоты // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН. 2004. № 1. С. 143–148.
18. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Лекции по математической физике. М.: Изд-во МГУ, 1993. 352 с.
19. Ван дер Хюлт. Рассеяние света малыми частицами. М.: Иностран. лит-ра, 1961. 537 с.
20. Сухарев Ю.И., Лебедева И.Ю., Пролубникова Т.И. Исследование временных рядов эволюционирующих оксигидратных гелей кремния. Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 19, № 1. С. 32–43.
21. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Лебедева И.Ю., Шарфунов И.А. Шумовые, почти периодические колебания в оксигидратах d- и f-элементов // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 18, № 8. С. 36–48.
22. Шарыгин Л.М. Золь-гель технология получения наноматериалов / Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Ин-т химии твердого тела УрО РАН. Екатеринбург, 2011. С. 93–101.

Статья представлена научной редакцией «Биология и химия» 13 мая 2015 г.

STOCHASTIC TRANSPORT IN RATCHET-POTENTIAL

Tomsk State University Journal, 2015, 400, 322–329. DOI: 10.17223/15617793/400/52

Sukharev Yuri I. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: sucharev74@mail.ru

Apalikova Inna Yu. Air Force Academy (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Apalikov Vitaly O. South-Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Meshcheryakova Yulia D. South-Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Keywords: lagrangian mapping; electroglobules; fulleroids; multipoles; oxyhydrate gel systems; colloidal clusters; spontaneous pulsating flow; diffuse electric double layer; topological continuum; dissociative-disproportionate mechanism; Whitney theory; geometry caustics.

Hydroxides of aluminum, zirconium, manganese, iron, silica and other inorganic sorbents are widely used. Many of the hydrated oxides of heavy metals are amphoteric and, depending on the conditions, may exhibit cation and anion exchange properties. Amphoteric oxyhydrates of transition metals are often interpreted as inorganic polymeric compounds. They are more diverse in composition and properties than crystalline sorbents and can form mesophase-like gel phases. This causes a large difference in the properties of amorphous oxyhydrates, including rheology. Relevance of the work is to study the initial stages of forming a gel that allows to create a better understanding of the mechanism of heavy metal oxyhydrates formation. A clear understanding of the processes of formation of structuring elements of oxyhydrate gels of heavy metals in non-equilibrium conditions allows to hope for sorbent-based gels with specified oxyhydrate sorbent characteristics. Practical value lies in the development of a methodology of directed synthesis of heavy metal oxyhydrates that have wide application in industry for natural and waste waters purification from heavy metal ions (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺) and obtaining high-purity samples. The planned work has no analogues in the world, according to the analysis of literature and discussions at conferences and seminars of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. The study of nonlinear properties of gel oxyhydrate systems found the following features: oscillatory dilatancy, vibrational (fluctuating) electrical conductivity, spontaneous electric current of gel self-organization on the background of polarization phenomena, gel systems coloring, vibrational optical and sorption properties, and much more. These properties are due to widespread batch processes in colloidal chemistry of gel oxyhydrate systems of rare earth elements, as well as oxides and hydroxides of some d-elements, such as zirconium, niobium and others. Their study is assigned to coherent chemistry, i.e. the chemistry of vibrational-batch processes. Still, there is a certain complexity: classical inorganic chemistry and colloid chemistry have almost not developed and understood the vibrational paradigm of phenomena and processes development. However, these phenomena now make it possible to take a fresh look at the crystallography of colloidal systems, explore the change in the form of colloidal clusters in time.

REFERENCES

1. Sukharev, Yu.I. (2008) *Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications.
2. Sukharev, Yu.I. (2010) *Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications.
3. Sukharev, Yu.I. & Markov, B.A. (2004) Liesegang rings as the common gross property of oxyhydrate and other gel polymer systems: another look at the problem of periodicity. *Molecular Physics*. 102:7. pp. 745–755. DOI: 10.1080/00268970210153790
4. Markov, B.A., Sukharev, Yu.I. & Apalikova, I.Yu. (2014) Electroglobules, fulleroids and multipoles. Electric oscillations in oxyhydrate gels of d- and f-elements. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 37:1. pp. 112–123. (In Russian).
5. Sukharev, Yu.I. et al. (2014) Cluster electric aura of colloid-chemical oxyhydrate systems. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 37:1. pp. 102–111. (In Russian).
6. Anishchenko, V.S. et al. (2003) *Nelineynye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Non-linear effects in the chaotic and stochastic systems]. Moscow–Izhevsk: Institut komp'yuternykh issledovaniy.
7. Sukharev, Yu.I. & Markov, B.A. (2012) *Shumovye pul'satsii v oksidratnykh sistemakh* [Noise pulsations in oxyhydrate systems]. Chelyabinsk: Chelyabinsk State University.
8. Arnol'd, V.I. (1996) *Osobennosti kaustik i volnovykh frontov* [Features of caustics and wave fronts]. Moscow: FAZIS.

9. Arnol'd, V.I. (2004) *Teoriya katastrof* [Catastrophe Theory]. 4th ed. Moscow: Editorial URSS.
10. Sukharev, Yu.I. et al. (2012) Kaustiki lagranzhevyykh otobrazheniy oksigidratnoy magnitnoy zhidkosti zheleza [The caustics of Lagrangian maps of iron magnetic liquid oxyhydrate]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 31:8. pp. 101–116.
11. Markov, B.A., Sukharev, Yu.I. & Apalikova, I.Yu. (2014) Electroglobules, fullerooids and multipoles. Electric oscillations in oxyhydrate gels of d- and f-elements. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 37:1. pp. 112–123. (In Russian).
12. Markov, B.A. & Sukharev, Yu.I. (2014) Structures of magic clusters of oxyhydrate gels obtained by means of colloidal chemical spectroscopy. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 38:6. pp. 1–7. (In Russian).
13. Sukharev, Yu.I. et al. (2010) Opticheskie svoystva gelevykh oksidratov i gelevyy oksidratnyy «shum» [The optical properties of gel oxyhydrates and gel oxyhydrate "noise"]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 20:4. pp. 10–25.
14. Sukharev, Yu.I. et al. (2010) Novyy opticheskiy podkhod k eksperimental'nomu opredeleniyu srednikh razmerov ionnykh klasterov oksidratnykh geley d- i f-elementov [A new optical approach to experimental identification of the average size of ionic clusters of oxyhydrate gels of d- and f-elements]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 20:6. pp. 1–10.
15. Markov, B.A. et al. (2010) Analiticheskoe opredelenie razmerov oblasti strukturiruyushchego vzaimodeystviya zaryazhennykh okso-olovykh klasterov [Analytical sizing of the area of structuring interaction of charged oxo-tin clusters]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 19:2. pp. 62–69.
16. Avdin, V.V. (2001) Vzaimosvyaz', opticheskikh, sorbtionnykh i strukturno-morfologicheskikh kharakteristik oksidrata lantana [The relationship of optical, sorption and structural-morphological characteristics of lanthanum oxyhydrate]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo Tsentra*. 2. pp. 79–84.
17. Sukharev, Yu.I., Matveychuk, Yu.M. & Ziganshina, K.R. (2004) Osobennosti opticheskikh svoystv geley kremnievoy kisloty [Features of optical properties of hydrated silica gels]. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo Tsentra*. 1. pp. 143–148.
18. Sveshnikov, A.G. et al. (1993) *Lektsii po matematicheskoy fizike* [Lectures on mathematical physics]. Moscow: Moscow State University.
19. Hulst, H.C. van de. (1961) *Rasseyaniye sveta malymi chastitsami* [Optics of Spherical Particles]. Moscow: Inostrannaya literatura.
20. Sukharev, Yu.I., Lebedeva, I.Yu. & Prolubnikova, T.I. (2010) Issledovanie vremennykh ryadov evolyutsioniruyushchikh oksidratnykh geley kremniya [A study of time series of evolving oxyhydrate silicon gels]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 19:1. pp. 32–43.
21. Sukharev, Yu.I. et al. (2009) Shumovye, pochtii periodicheskie kolebaniya v oksidratakh d- i f-elementov [Noise, almost periodic oscillations in oxyhydrates of d- and f-elements]. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*. 18:8. pp. 36–48.
22. Sharygin, L.M. (2011) *Zol'-gel' tekhnologiya polucheniya nanomaterialov* [Sol-gel technology for production of nanomaterials]. Ekaterinburg: UrO RAN.

Received: 13 May 2015