

Ю.И. Сухарев, И.Ю. Аналикова, И.Ю. Лебедева, Н.В. Кузьмина

НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕСОВЕРШЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ МНОГОГРАННЫХ СТРУКТУР

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, колебательные оптические и сорбционные свойства и многое другое, с чем можно познакомиться на сайте (<http://oxyhydrate-gel.ru>), а также в наших крупных работах. Эти свойства объясняются широким распространением периодических процессов в коллоидной химии [1] гелевых оксигидратных систем редкоземельных элементов, а также оксидов-гидроксидов некоторых d-элементов, таких как цирконий, ниобий, титан и др. Изучение их отводится когерентной химии, т.е. химии колебательно-периодических процессов. Однако при этом есть определённая сложность: в классической неорганической химии и коллоидной химии колебательная парадигма развития явлений и процессов практически не разработана и не понята. Однако эти явления уже сейчас позволяют по-новому взглянуть на кристаллографию коллоидных систем, исследовать изменение формы коллоидных кластеров во времени. Иные подходы исследования структуры коллоидных систем во времени нам не известны.

Ключевые слова: лагранжевы отображения; оксигидратные гелевые системы; коллоидные кластеры; самопроизвольный пульсационный поток; спайковый выплеск; бичастичные взаимодействия; топологический континуум; диссоциативно-диспропорциональное разрушение макромолекул; теория Уитни; геометрия каустик.

Введение

Приведенные в наших работах [2–4] каустики (энергетическое отображение ионных потоков) вполне структурно очерчены. Модели, в которых рассматриваются (неупругие) соударения кластеров (т.е. составляющих их частиц), описываются и соответствуют формированию ударных волн в форме гелевых каустик в местах их взаимодействия. Эти энергетические рефлексы суть явления гелевой волновой интерференции или дифракции в коллоидных системах [1]. При этом создаются многообразия движущихся волновых фронтов, которые определяются пульсационным движением нанокластеров в потенциальном поле коллоида (решетчатый потенциал), определяющих скорости их перемещения [5].

Ранее нами было рассмотрена задача, связанная с поведением малых частиц оксигидратного геля – нанокластеров [6]. В геле постоянно происходят стохастические неравновесные диссоциативно-диспропорциональные [7] толчковые (относительно низкотемпературные) явления с выбросом третьих кластерных (в основном нанокластерных) частиц в дисперсионную фазу, которые отвечают за диссипацию энергии в неравновесной оксигидратной системе. Отщепление отдельных частиц геля, которые обычно несут заряд, либо их присоединение к крупным фрагментам макромолекул, от которых ранее они отщепились, инициируют токовые периодические пульсации [8]. Отщепившиеся третьи заряженные кластеры геля перемещаются в пространстве под воздействием стохастических электрических полей в достаточно узком пространстве коллоидного геля. Их можно легко регистрировать, если поместить в это пространство хорошо электропроводящие платиновые или графитовые электроды, связанные с приборами усиления, и АЦП-компьютер [9].

Перестройки этих сформированных фронтов движущихся кластеров есть перестройки каустик [10], исследуемых в пространстве-времени. Объединение фронтов в различные моменты времени образует не-

кую гиперповерхность в этом пространстве. Эта гиперповерхность является фронтом типичного левандрова отображения подмногообразия, размерность которого на 1 больше размерности изучаемого движущегося фронта [5]. Поэтому гиперповерхность в пространстве-времени, образованная фронтами в различные моменты времени, будет называться большим фронтом. Особенности больших фронтов, образованных перестройками в типичных семействах движущихся фронтов, известны. То есть если исходное пространство трехмерно, то особенности типичных больших фронтов диффеоморфны дискриминантному многообразию группы A_4 или D_4 [5, 10, 11]. Возможны также их трансверсальные самопересечения. Эти экспериментальные данные нами получены и исследованы [6, 12, 13].

В современной теории динамических систем известно [14, 15], что в двухмерной гидродинамике (в том числе коллоидных растворов) могут существовать перемещения кластеров, которые (перемещения) имеют симметрию или квазисимметрию [16]. Это связано с тем, что гамильтоновские системы в общем случае являются «носителями хаоса». Это значит, что при некоторых минимальных ограничениях фазовое пространство некоторой динамической оксигидратной гамильтоновской системы имеет области, внутри которых происходит движение с перемешиванием. Если же такая гамильтоновская система явно зависит от времени, то эта зависимость является периодической.

Удивительное достижение современной физики – установление сосуществования в фазовом пространстве областей устойчивой динамики и областей хаоса. «Зародышем хаоса», как отмечают Г.М. Заславский и Р.З. Согдеев [16], являются стохастические слои, образующиеся в окрестности разрушенных сепаратрис колебательного движения при их толчковом возмущении. Области разрушения сепаратрис соответствуют и областям разрыва донорно-акцепторных связей (водородных связей) в оксигидратных кластерных системах. При стохастическом возмущении, сопро-

вождающем разрушение сепаратрис, наблюдается формирование стохастического резонанса. При этом и отмечаются пульсационное формирование и перемещение свободных кластерных частиц Гуи, или Штерна, в дисперсионной гелевой среде.

По Арнольду, предсказания теорией особенностей геометрии каустик, волновых фронтов и их внутренних перестроек связаны с такими разделами математики, как кристаллографические группы Кокстера (Дынкина), а именно с классификацией правильных многогранников, например, в трехмерном евклидовом пространстве [11]. Многогранники Кокстера – это такие многогранники, двугранные углы которых являются целыми числами π . Вопрос о многогранниках Кокстера может быть поставлен в любом из трех типов пространств постоянной кривизны: сферическом S^n , евклидовом E^n и Лобачевского L^n .

Конечным выпуклым многогранником (в пространстве постоянной кривизны) называется пересечение конечного семейства полупространств, содержащее непустое открытое множество. Семейство полупространств однозначно определяется по многограннику. Полупространства, входящие в это семейство, будут называться определяющими многогранник. Границы полупространств, определяющие многогранник, называются гиперповерхностями граней, а их пересечения с многогранником – его гранями старшей размерности (или «гранями коразмерности 1»). Гиперплоскости граней являются $(n - 1)$ мерными пространствами, а грани – многогранниками в них. Грани размерности 1 называются ребрами, а размерности 0 – вершинами. Любое евклидово полупространство в E^n задается в виде линейного неравенства

$$a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \geq c,$$

где коэффициенты $a_1, a_2, \dots, a_n$ являются координатами вектора нормали к гиперплоскости – границе полупространства.

Будем называть двугранный угол, образованный в пересечении выбранных полупространств, углом между полупространствами. Величину этого угла можно определить как величину плоского угла, получаемого в пересечении этих полупространств с двумерной плоскостью, перпендикулярной их границам. Таким образом, определенный угол между полупространствами дополняет до π угол между нормальными к ним.

Углом между гранями многогранника называется угол между соответствующими этим граням полупространствами. Если две грани старшей размерности пересекаются по граням коразмерности 2, то они называются смежными, а угол между ними называется двугранным углом многогранника.

Экспериментальная часть

Для анализа токовых процессов, протекающих в неравновесной гелевой фазе, временной интервал между замерами должен быть небольшим. С этой целью использовали модульные измерительные системы L-CARD с модулем Е-270 с частотой опроса 5 замеров в секунду, а также измерительную систему

ZETLab, включающую усилитель ZET410 с измерительным блоком ZET 210. Данные модули являются современными универсальными программно-аппаратными устройствами для использования со стандартной шиной USB, предназначенными для построения многоканальных измерительных систем ввода, вывода и обработки цифровой информации в составе персональных IBM-совместимых компьютеров.

Выбираем графитовую плоскость S , заданную уравнением $x_i = \text{const}$, и отмечаем точки пересечения траектории орбиты Γ (решения уравнения (1)) с плоскостью S , соответствующие заданному направлению эволюции ($x < 0$). Траектория Γ пересекает S в точках $P_0, P_1, P_2, \dots$

Таким образом, можно получить множество точек, образующих сечение Пуанкаре, т.е. граф в двух измерениях. В оксигидратных гелях мы имеем дело именно с ионными потоковыми движениями. Как нам представляется, для получения объемных фазовых изображений заряженных кластеров оксигидратных частиц необходимо получить точки (сечения) Пуанкаре всего объемно-пространственного кластерного габитуса. Для этого секущая поверхность или поверхности должны перемещаться в пространстве по определенному, известному закону, нормально пересекая орбиты движущихся кластеров.

С этой целью создана установка с вращающимся графитовым цилиндрическим электродом, представленная на рис. 1, и приставка к прибору в форме стакана с вклеенным электродом круглого сечения на его дне, показанная на рис. 3.



Рис. 1. Экспериментальные коллоидно-химические ячейки для снятия спайковых выстрелов тока самоорганизации оксигидратных гелей с вращающимся графитовым электродом



Рис. 2. Графитовая вставка в коаксиальном металлическом цилиндре

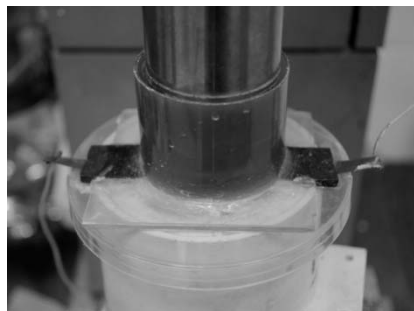


Рис. 3. Нижний пластиковый стакан со встроенным неподвижным графитовым электродом

Относительно этого неподвижного электрода (рис. 3) измеряли разность потенциалов вращающегося графитового электрода, который снабжен электросъемниками прижимного действия. На рис. 1 эти

электросъемники прижимного действия хорошо различимы [2].

Результаты и их обсуждение

На экспериментальных каустиках оксигидрата железа (II, III) и оксигидрата иттрия можно выделить кластерные перестроечные семейства, близкие или совпадающие с типичными перестройками каустик в трехмерном пространстве лагранжевых многообразий [10]: D_4^+ ; A_4 , (A_3) ; D_5 . Следовательно, можно сказать, что кластеры геля, или их энергетические лагранжианы – каустики, свидетельствуют об определенной упорядоченности нанокластеров, их кристалличности, хотя и имеют элементы хаоса.

Съемки фазовых портретов оксигидрата железа (III) на установке с вращающимся графитовым электродом и измерительной системой ZETLab позволили обнаружить доменную природу строения этой коллоидной системы. Такая доменная разобщенность хорошо прослеживается на рис. 4. Экспериментальные домены на рис. 4 ограничены вертикальными линиями, которые характеризуют падение потенциала на границе домена до низших значений. Фазовые портреты, построенные выборочно для двух случайных доменов (а, б), оказываются близкими по геометрической форме. Ширина доменных областей геля различается.

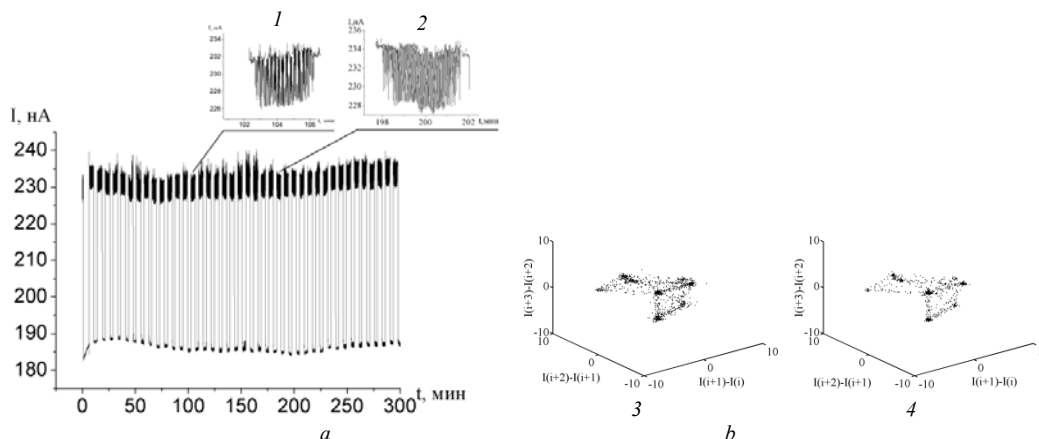


Рис. 4. Доменно-кластерная природа гелей оксигидрата железа: а – волновые домены гелей оксигидрата железа; б – фазовые портреты двух доменов, указанных стрелками

При более точном описании гелевых волновых проявлений появляется новый важный параметр – длина волны. Лучшее описание пригодно лишь в случае, когда эта длина волны мала по сравнению с характерным геометрическим размером системы кластеров. Интенсивность каустиковых рефлексов пропорциональна симплексу l^α , где l – длина волны, а показатель α – рациональное число, зависящее от характера особенностей. Поэтому ярче всего отображаются особенности типа пирамиды и кошелька. Именно эти отображения являются наиболее характерными для каустиков оксигидрата иттрия апплицированного бихромат-ионами и менее выражены у оксигидрата железа [6]. Иногда эти рефлексные отображения (очень яркие) могут даже разрушать колебательную среду геля.

Насколько распространены и многозначны найденные метаморфозы каустик оксигидрата железа и иттрия? Геометрический характер гелевых каустик определяется химической природой матрицеобразующего элемента, а также особенностями синтеза гелей. Например, апплицированные бихромат-ионами [17] образцы оксигидрата иттрия дают наиболее яркие рефлексные типа ласточкина хвоста, а также пирамиды и кошелька, чем гели оксигидрата железа. Следует более подробно разобраться с физическим смыслом параметра α .

В математике [10, 11] известно, что простые особенности каустик и волновых фронтов образуют две бесконечные серии A_k и D_k и три исключительные особенности E_k (группы симметрий A_k и D_k – это группы правильных многогранников в трехмерном

пространстве, а исключительные особенности E_k – группы симметрий тетраэдра, октаэдра и икосаэдра). Это следует из диаграммы Кокстера–Дынкина [5].

Таким образом, можно полагать, что правильные многогранники Кокстера формируют группы симметрий A_k и D_k .

Построение многогранников Кокстера коллоидных оксигидратов по экспериментальным данным

Рассмотрим следующий алгоритм действий при построении многогранников Кокстера. Пусть имеются некоторые экспериментальные данные – величины тока, полученные через равные промежутки времени, которые можно задать формулой $t_i = \tau \cdot i$, где τ – промежуток времени. Обозначим величину нанотока, полученную в момент времени t_i , как I_i . Пусть всего проведено N замеров, т.е. $t_i = \tau \cdot i$, $i \in \overline{1, N}$.

Построим фазовую диаграмму. Заметим, что обычно фазовые диаграммы строятся для производных функции, то есть было бы уместно построить множество точек $(I_i; I_i'; I_i'')$, где штрихи сверху означают дифференцирование по времени. Однако численное дифференцирование является некорректной задачей, и для поиска производных необходимо строить сглаживающий функционал. Тогда мы получим сглаживание построенного решения. Нас же могут интересовать и небольшие колебания, которые неизбежно будут убраны сглаживающим функционалом или, наоборот, к которым сглаживающий функционал добавит систематическую ошибку.

Поэтому мы воспользуемся фазовой диаграммой с разностями: $(I_i; I_{i+1} - I_i; I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i)$. Эти разности строятся так:

```
n1=1;
n2=length(a)-10;
lgth=n2-n1;
for i=n1:n2
a1(i-n1+1)=a(i);
a2(i-n1+1)=a(i+1)-a(i);
a3(i-n1+1)=a(i+2)-2*a(i+1)+a(i);
end
```

Отметим, что данные строки – вспомогательные, они выясняют, какова длина массива данных (если быть точным, то переменная $n1$ соответствует началу массива, а так как нумерация идёт с 1, то она просто равна 1. Переменная $n2$ соответствует всей длине массива, т.е. N . Из неё вычитается 10, чтобы избежать выхода за границы массива – с запасом).

Соответственно, массивы $a1$ – просто токовые значения, т.е. $a1$ соответствует I_i , $a2$ – разность $I_{i+1} - I_i$, аналог первой производной, $a3$ – аналог второй производной: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$.

Фазовая диаграмма $(I_i; I_{i+1} - I_i; I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i)$ представлена на рис. 5, для построения фигуры в программе используются строки 89–90:

figure(5)
plot3(a1,a2,a3,'k','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',12)



Рис. 5. Каустика гидроксида (фазовая диаграмма) железа (выдержка геля 66 суток) [6]

Следующее построение состоит в том, что мы берём всю область фазового пространства, занятую экспериментальными точками. Находим границы по каждой из осей, то есть наибольшее и наименьшее значения по каждой оси (в программе для этого предназначены строки 14–21):

```
[xmax,mxmax]=max(a1);
[xmin,mxmin]=min(a1);
[ymax,mymax]=max(a2);
[ymin,mymin]=min(a2);
[zmax,mzmax]=max(a3);
[zmin,mzmin]=min(a3);
```

Затем строится сетка: по каждой оси берётся по 11 точек, причём первая совпадает с наименьшей координатой ($xmin$, $ymin$, $zmin$), а 11-я – совпадает с наибольшей координатой: $xmax$, $ymax$, $zmax$. В результате получается 10 отрезков между 11 точками по каждой оси. Так как область трёхмерна, то областей получится 1000. Размер области вдоль каждой из осей определяется строчками 23–25:

```
hx=(xmax-xmin)/10;
hy=(ymax-ymin)/10;
hz=(zmax-zmin)/10;
```

Подсчитаем, сколько экспериментальных точек попало в каждую область. Количество точек будем хранить в массиве `amount`

```
amount=zeros(11,11,11);
```

а подсчёт производится в строках 27–32:

```
for i=1:lgth
nx=int16(round((a1(i)-xmin)/hx))+1;
ny=int16(round((a2(i)-ymin)/hy))+1;
nz=int16(round((a3(i)-zmin)/hz))+1;
amount(nx,ny,nz)=amount(nx,ny,nz)+1;
end
```

Теперь задача состоит в том, чтобы найти области фазового пространства, где наибольшее количество экспериментальных точек, и отбросить те области, где точек наименьшее число. Для этого воспользуемся следующей процедурой: пересчитаем число областей с разным количеством экспериментальных точек. Скажем, пусть K_0 – число областей фазового пространства, где точек нуль, K_1 – число областей пространства, где количество точек равно 1, и т.д. Для нахождения чисел K_i предназначены строки 35–44:

```

for j=1:100
    spx(j)=0;
    for ix=1:11
        for iy=1:11
            for iz=1:11
                if (amount(ix,iy,iz)==j) spx(j)=spx(j)+j; end
            end
        end
    end
end
end

```

Затем будем последовательно вычитать из общей суммы областей пространства, занятых хотя бы одной точкой, эту величину. Получим некоторое $M_i = \sum_{j=i}^N K_j$ и

построим соответствующую диаграмму (рис. 6):

```

allpts=sum(spx);
rss(1)=allpts;
for j=2:100
    rss(j)=rss(j-1)-spx(j);
end
figure(8)
plot(rss,'-k','LineWidth',3)

```

Исходя из вида диаграммы будем выносить суждение, какие области отбрасывать, а какие – нет: если на полученном рисунке есть перегиб или выраженный экстремум при $i = J$, то оставим все области с числом точек, большим, чем J . Для этого будем использовать «переменную отсечения» Numm, которая соответствует числу J :

Numm=10;

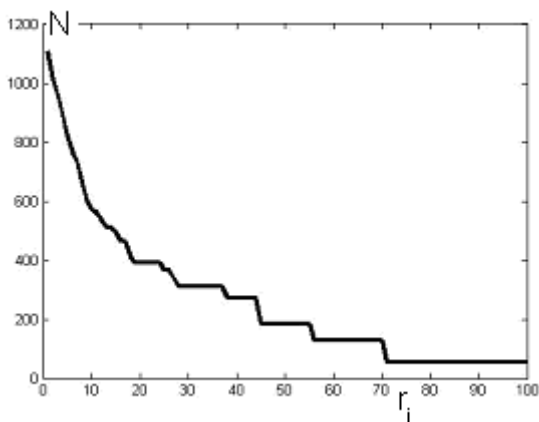


Рис. 6. График зависимости числа попаданий экспериментальных данных в ячейках определенной населенности N от населенности ячеек r . Населенность понимается как число попаданий экспериментальной точки в одну и ту же ячейку

Отметим, что программа «КОКСТЕР» сначала должна найти число J , и только потом можно выполнять дальнейшие действия, связанные с отсеиванием тех или иных областей экспериментально полученных точек.

Построение происходит следующим образом: находим точку с наибольшим числом экспериментальных данных. Эту точку мы будем считать своеобразным центром нашего многогранника (её координаты $spp(:,1)$). Затем находим все остальные области, удовлетворяющие условию отсечения, и помещаем их координаты в массив spp . Затем используем

встроенные функции: построить выпуклый многогранник по заданному в массиве spp множеству точек (собственно, координат областей с большим количеством экспериментальных точек) – функция `convhulln`, и построить ее графически – встроенная функция `trisurf`. Таким образом, появится искомый многогранник.

Затем вычисляется матрица Грама. Для её вычисления используется следующая схема: из стандартной функции `convhulln` получены отдельные грани, которые будут изображены на рис. 7.

$K = \text{convhulln}(spp);$

Эти грани помещены в массив переменных K . Каждая грань представлена тремя точками, координаты которых и представляют строку массива K . На каждой грани выбираем одну точку, и по двум другим строим два вектора:

```

v1=[spp(K(j,1),1) spp(K(j,1),2) spp(K(j,1),3)] ;
v2=[spp(K(j,2),1) spp(K(j,2),2) spp(K(j,2),3)] ;
v3=[spp(K(j,3),1) spp(K(j,3),2) spp(K(j,3),3)] ;
w1=v1-v2;
w2=v3-v2.

```

Их векторное произведение даст нормаль к треугольной области:

$w = \text{cross}(w1, w2).$

Дальше осталось только пронормировать вектор на единицу и отбросить одинаковые векторы (так как процедура триангуляции часто даёт одинаковые треугольники, разбивая, скажем, единую четырёхугольную грань на два треугольника).

Матрица Грама строится стандартно: полученные ортонормальные векторы попарно скалярно перемножаются, так что элементы матрицы – $a_{ij} = (n_i, n_j)$.

Полученная матрица A_{Matrix} и является искомой матрицей Грама.

С помощью стандартной процедуры поиска собственных значений `eig(AMatrix)` находим собственные значения.

Примеры расчета кластерных структур оксигидратных гелей

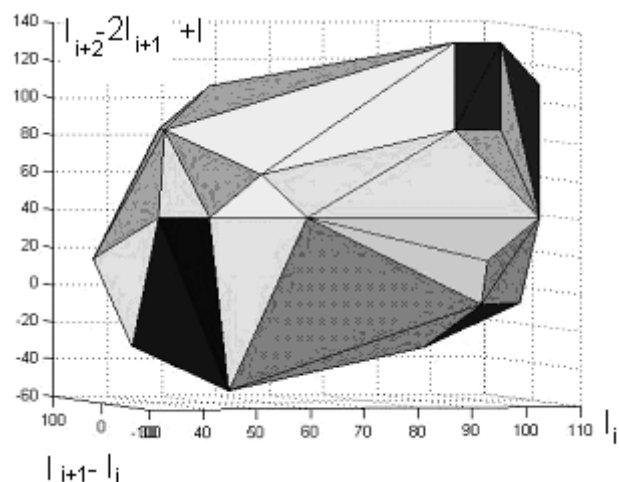


Рис. 7. Многогранник оксигидрата железа, построенный по вышеприведенной программе. По осям отложены:

$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$ – (ось аппликат),
ось абсцисс – $I_{i+1} - I_i$ и по оси ординат I_i

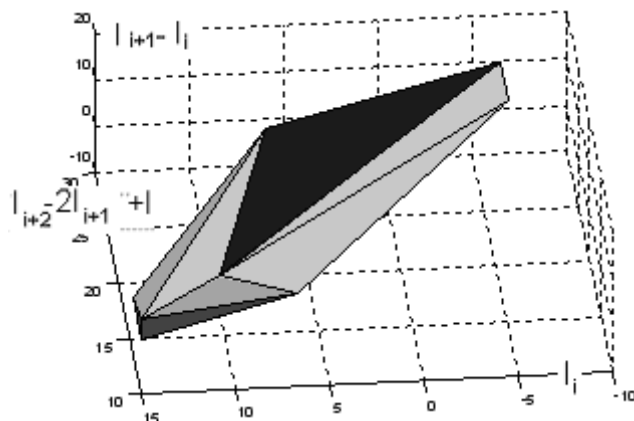


Рис. 8. Многогранник оксигидрата железа, построенный по вышеприведенной программе.
По осям отложены: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$ (ось абсцисс), $I_{i+1} - I_i$ (ось аппликата) и I_i (ось ординат)

Матрица ГРАМА, рассчитанная для этого многогранника
through 11

1.0000	0.6971	0.7051	-0.2662	0.8571	-0.3559	0.6682	-0.4332	-0.6711	-0.3047	-0.5103
0.6971	1.0000	0.9993	-0.7422	0.3329	-0.8093	0.8870	-0.8953	-0.9348	-0.4914	-0.8605
0.7051	0.9993	1.0000	-0.7166	0.3563	-0.7866	0.8705	-0.8784	-0.9474	-0.5222	-0.8403
-0.2662	-0.7422	-0.7166	1.0000	0.2637	0.9941	-0.8948	0.9618	0.4820	-0.1135	0.9646
0.8571	0.3329	0.3563	0.2637	1.0000	0.1674	0.1918	0.0624	-0.4623	-0.4304	0
-0.3559	-0.8093	-0.7866	0.9941	0.1674	1.0000	-0.9307	0.9843	0.5679	-0.0308	0.9848
0.6682	0.8870	0.8705	-0.8948	0.1918	-0.9307	1.0000	-0.9386	-0.6694	-0.0353	-0.9800
-0.4332	-0.8953	-0.8784	0.9618	0.0624	0.9843	-0.9386	1.0000	0.7032	0.1434	0.9801
-0.6711	-0.9348	-0.9474	0.4820	-0.4623	0.5679	-0.6694	0.7032	1.0000	0.7658	0.6260
-0.3047	-0.4914	-0.5222	-0.1135	-0.4304	-0.0308	-0.0353	0.1434	0.7658	1.0000	0
-0.5103	-0.8605	-0.8403	0.9646	0	0.9848	-0.9800	0.9801	0.6260	0	1.0000
-0.9220	-0.9152	-0.9220	0.4981	-0.6767	0.5877	-0.8055	0.6874	0.8926	0.4934	0.7014
0.8559	0.7966	0.7851	-0.6932	0.4740	-0.7453	0.9346	-0.7572	-0.6019	0.0092	-0.8482
0.6832	0.8661	0.8489	-0.8825	0.2096	-0.9176	0.9985	-0.9200	-0.6400	0.0041	-0.9722
0.6056	0.4733	0.4486	-0.6695	0.2076	-0.6760	0.8084	-0.6046	-0.1722	0.4767	-0.7508
0.3148	0.2213	0.1891	-0.6281	-0.0727	-0.5987	0.6452	-0.4776	0.1232	0.7282	-0.6313
0.2821	0.4874	0.5179	0.1068	0.4049	0.0260	0.0298	-0.1472	-0.7614	-0.9996	0
-0.3367	0.2615	0.2760	-0.0829	-0.3142	-0.0960	-0.1100	-0.1987	-0.4509	-0.7217	0
-0.8455	-0.2196	-0.2361	-0.2544	-0.9647	-0.1735	-0.1988	-0.1099	0.2807	0.1776	0

Columns 12 through 19

-0.9220	0.8559	0.6832	0.6056	0.3148	0.2821	-0.3367	-0.8455
-0.9152	0.7966	0.8661	0.4733	0.2213	0.4874	0.2615	-0.2196
-0.9220	0.7851	0.8489	0.4486	0.1891	0.5179	0.2760	-0.2361
0.4981	-0.6932	-0.8825	-0.6695	-0.6281	0.1068	-0.0829	-0.2544
-0.6767	0.4740	0.2096	0.2076	-0.0727	0.4049	-0.3142	-0.9647
0.5877	-0.7453	-0.9176	-0.6760	-0.5987	0.0260	-0.0960	-0.1735
-0.8055	0.9346	0.9985	0.8084	0.6452	0.0298	-0.1100	-0.1988
0.6874	-0.7572	-0.9200	-0.6046	-0.4776	-0.1472	-0.1987	-0.1099
0.8926	-0.6019	-0.6400	-0.1722	0.1232	-0.7614	-0.4509	0.2807
0.4934	0.0092	0.0041	0.4767	0.7282	-0.9996	-0.7217	0.1776
0.7014	-0.8482	-0.9722	-0.7508	-0.6313	0	0	0
1.0000	-0.8628	-0.8003	-0.5266	-0.2207	-0.4788	0	0.5938
-0.8628	1.0000	0.9487	0.8833	0.6834	-0.0240	-0.3732	-0.5195
-0.8003	0.9487	1.0000	0.8389	0.6792	-0.0106	-0.1650	-0.2297
-0.5266	0.8833	0.8389	1.0000	0.9431	-0.4894	-0.6606	-0.3653
-0.2207	0.6834	0.6792	0.9431	1.0000	-0.7354	-0.7102	-0.1332
-0.4788	-0.0240	-0.0106	-0.4894	-0.7354	1.0000	0.7408	-0.1499
0	-0.3732	-0.1650	-0.6606	-0.7102	0.7408	1.0000	0.5531
0.5938	-0.5195	-0.2297	-0.3653	-0.1332	-0.1499	0.5531	1.0000

EigenValues (собственные значения матрицы) =

-0.0000
-0.0000
-0.0000
-0.0000
-0.0000

-0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 -0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 0.0000
 3.4155
 4.7588
 10.8257

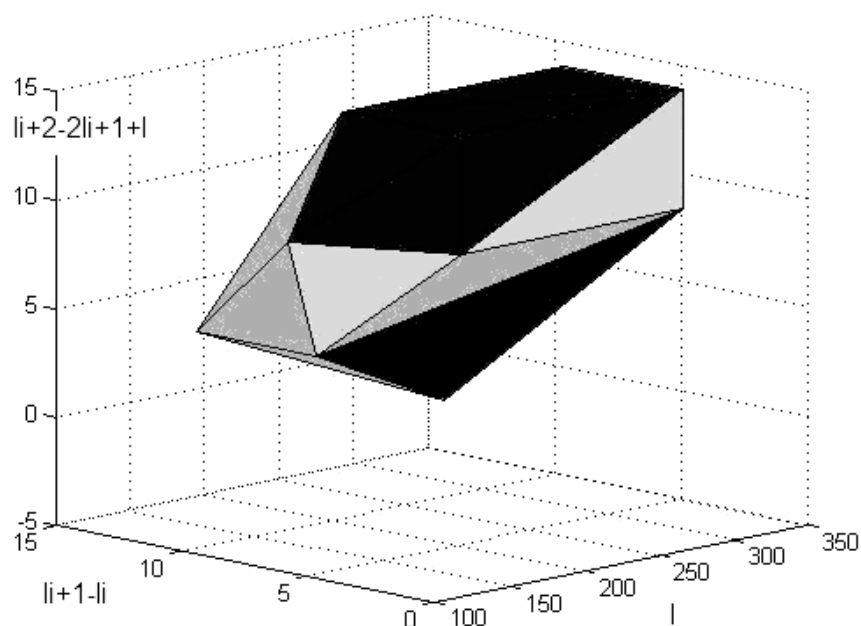


Рис. 9. Многогранник апплицированного оксигидрата иттрия ОАппИт(0.1)-3ч [17]

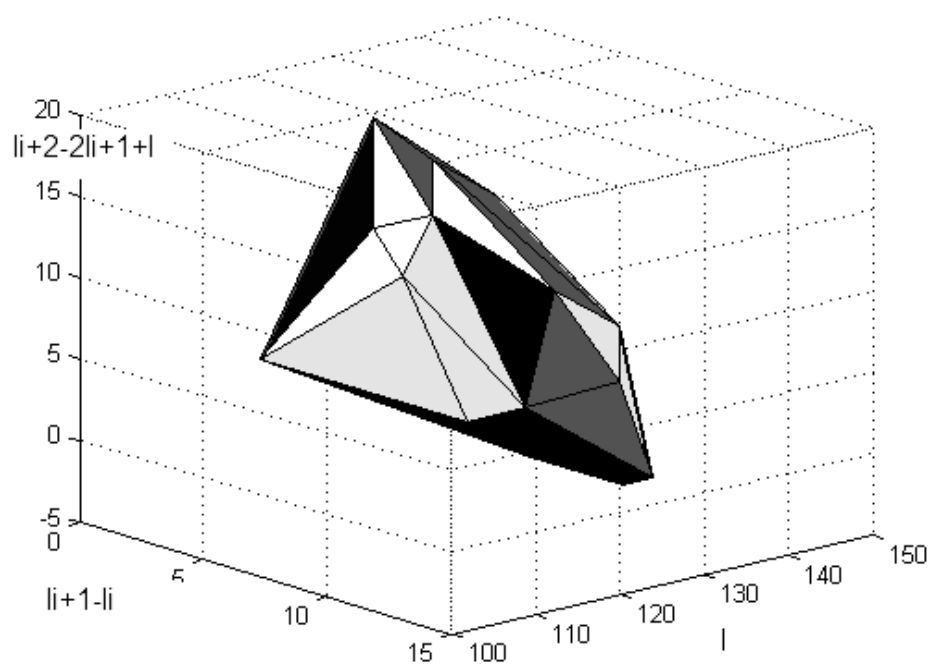


Рис. 10. Многогранник апплицированного оксигидрата иттрия ОАппИт(0.1)-1ч

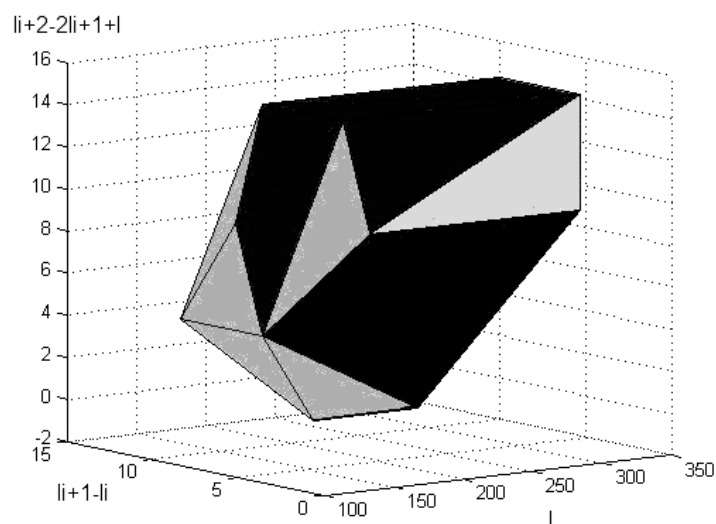


Рис. 11. Многогранник оксигидрата иттрия OAppYt(0.1)-4ч

Матрица ГРАМА, рассчитанная для этого многогранника

Columns 1 through 11

1.0000	-0.3841	-0.3441	0.4075	0.9480	0.9959	0.9899	-0.9741	-0.9480	0.9132	-0.1137
-0.3841	1.0000	0.9748	-0.9425	-0.6497	-0.3918	-0.3947	0.3973	0.6497	0	-0.0580
-0.3441	0.9748	1.0000	-0.8443	-0.6249	-0.3718	-0.3861	0.4075	0.6249	0	-0.2791
0.4075	-0.9425	-0.8443	1.0000	0.6249	0.3845	0.3701	-0.3441	-0.6249	0	-0.2791
0.9480	-0.6497	-0.6249	0.6249	1.0000	0.9540	0.9538	-0.9480	-1.0000	0.7593	0
0.9959	-0.3918	-0.3718	0.3845	0.9540	1.0000	0.9987	-0.9906	-0.9540	0.9189	-0.0229
0.9899	-0.3947	-0.3861	0.3701	0.9538	0.9987	1.0000	-0.9964	-0.9538	0.9188	0.0286
-0.9741	0.3973	0.4075	-0.3441	-0.9480	-0.9906	-0.9964	1.0000	0.9480	-0.9132	-0.1137
-0.9480	0.6497	0.6249	-0.6249	-1.0000	-0.9540	-0.9538	0.9480	1.0000	-0.7593	0
0.9132	0	0	0	0.7593	0.9189	0.9188	-0.9132	-0.7593	1.0000	0
-0.1137	-0.0580	-0.2791	-0.2791	0	-0.0229	0.0286	-0.1137	0	0	1.0000
-0.9132	0	0	0	-0.7593	-0.9189	-0.9188	0.9132	0.7593	-1.0000	0
0.3913	-0.9983	-0.9603	0.9603	0.6508	0.3938	0.3937	-0.3913	-0.6508	0	0
-0.3912	0	0.3937	-0.9995	-0.9586	0.9891	0.4298	0.4948	0.6508	-0.6508	0
-0.8249	-0.6492	-0.7171	-0.0531	-0.3269	-0.6280	-0.2297	0.7275	-0.1550	-0.0712	0.7324
-0.1953	0.3960	0.2819	-0.2969	-0.1865	0.0949	0.0451	-0.6273	-0.5305	0.9428	-0.0627
0.3041	-0.2232	-0.3536	-0.6986	-0.5991	0.4800	0.4614	-0.7863	-0.7675	0.8608	0.5517
0.4863	-0.1439	-0.3348	-0.8450	-0.7726	0.6912	0.6644	-0.9433	-0.9283	0.7248	0.5224
-0.6576	0	0.2420	0.8940	0.8754	-0.8650	-0.8314	0.9886	0.9821	-0.3846	-0.3776
-0.7263	0.9520	0.9354	0.4320	0.4834	-0.4777	-0.5356	0	0.1356	0.4248	-0.8340
0.6805	-0.7521	-0.8461	-0.8178	-0.7694	0.6710	0.6910	-0.6273	-0.6940	0.4306	0.9430
0.9268	-0.4602	-0.6640	-0.9914	-1.0000	0.9881	0.9868	-0.8654	-0.9253	0.1314	0.7337

Columns 12 through 22

-0.9132	0.3913	-0.3912	-0.8249	-0.1953	0.3041	0.4863	-0.6576	-0.7263	0.6805	0.9268
0	-0.9983	0	-0.6492	0.3960	-0.2232	-0.1439	0	0.9520	-0.7521	-0.4602
0	-0.9603	0.3937	-0.7171	0.2819	-0.3536	-0.3348	0.2420	0.9354	-0.8461	-0.6640
0	0.9603	-0.9995	-0.0531	-0.2969	-0.6986	-0.8450	0.8940	0.4320	-0.8178	-0.9914
-0.7593	0.6508	-0.9586	-0.3269	-0.1865	-0.5991	-0.7726	0.8754	0.4834	-0.7694	-1.0000
-0.9189	0.3938	0.9891	-0.6280	0.0949	0.4800	0.6912	-0.8650	-0.4777	0.6710	0.9881
-0.9188	0.3937	0.4298	-0.2297	0.0451	0.4614	0.6644	-0.8314	-0.5356	0.6910	0.9868
0.9132	-0.3913	0.4948	0.7275	-0.6273	-0.7863	-0.9433	0.9886	0	-0.6273	-0.8654
0.7593	-0.6508	0.6508	-0.1550	-0.5305	-0.7675	-0.9283	0.9821	0.1356	-0.6940	-0.9253
-1.0000	0	-0.6508	-0.0712	0.9428	0.8608	0.7248	-0.3846	0.4248	0.4306	0.1314
0	0	0	0.7324	-0.0627	0.5517	0.5224	-0.3776	-0.8340	0.9430	0.7337
1.0000	0	0	-0.6897	-0.0805	0.4594	0.5924	-0.6712	-0.7413	0.8134	0.9459
0	1.0000	0	-0.4932	-0.1046	-0.3788	-0.6371	0.8903	0.3277	-0.4998	-0.9378
0	0	1.0000	-0.5022	0.0696	-0.1300	-0.4284	0.7809	0.2875	-0.2771	-0.8225
-0.6897	-0.4932	-0.5022	1.0000	0.0504	0.0632	-0.2612	0.6844	0	0.0504	-0.5991
-0.0805	-0.1046	0.0696	0.0504	1.0000	0.7978	0.7553	-0.5460	0.6030	0.2728	0.1865
0.4594	-0.3788	-0.1300	0.0632	0.7978	1.0000	0.9468	-0.6844	0	0.7978	0.5991
0.5924	-0.6371	-0.4284	-0.2612	0.7553	0.9468	1.0000	-0.8826	0	0.7553	0.7726
-0.6712	0.8903	0.7809	0.6844	-0.5460	-0.6844	-0.8826	1.0000	0	-0.5460	-0.8754
-0.7413	0.3277	0.2875	0	0.6030	0	0	0	1.0000	-0.6030	-0.4834
0.8134	-0.4998	-0.2771	0.0504	0.2728	0.7978	0.7553	-0.5460	-0.6030	1.0000	0.7694
0.9459	-0.9378	-0.8225	-0.5991	0.1865	0.5991	0.7726	-0.8754	-0.4834	0.7694	1.0000

EigenValues (собственные значения)=

-4.2680
-1.5231
-1.2501
-0.7646
-0.3958
-0.0000
-0.0000
-0.0000
-0.0000
-0.0000
0.0000
0.0000
0.0000
0.0000
0.0000
0.5358
0.7906
1.8974
2.4459
2.9994
4.5304
6.9286
10.0735

Экспериментально установлено, что в коллоидном растворе самопроизвольно возникают небольшие токи, имеющие амплитуду до 0,1 мкА. Таким токам соответствует очень небольшое магнитное поле, равное примерно $B = \mu_0 I \approx 10^{-13}$ Тл. Заметим, что, несмотря на малость поля, на коротких расстояниях оно может создавать не столь уж и слабые силы – принимая размер кластера геля за 10^{-6} м, мы получим поля в

$$B = \frac{\mu_0 I}{a} \approx 10^{-8} \text{ Тл. Эти поля могут быть заметны для лёг-$$

ких подвижных частиц, движущихся на небольшом расстоянии от гелевого кластера. Действительно, если заряженная частица имеет массу молекулы воды и колеблется около положения равновесия со скоростью 600 м/с, то сила, которая на неё действует со стороны магнитного диполя (т.е. тока), составит $F = qvB = 1,67 \cdot 10^{-19} \cdot 600 \cdot 10^{-8} \approx 10^{-24}$ Н. Принимая во внимание массу молекулы воды, получим, что ускорение, сообщаемое этой силой, будет порядка 1 м/с. Это ускорение невелико, но оно сравнимо с характерными скоростями колебаний молекул воды.

Воздействие на диполь, имеющий магнитный момент, будет слабее, но и оно будет заметно. К тому же оно может привести к медленной переориентации магнитного момента, что неизбежно приведёт к переориентации самой малой частицы.

Из этого следует, что дипольные магнитные моменты в коллоидах необходимо принимать во внимание. Эффекты, измеренные в эксперименте, по порядку величины невелики, но они, во-первых, существуют, а во-вторых, они действуют самосогласованным образом на довольно большую группу частиц, которая окружает гелевый кластер, имеющий магнитный дипольный момент. И их воздействие может приводить к неожиданным последствиям: скажем, могут возникнуть перегибы длинных гелевых молекул, вызванные приложением магнитных моментов.

Теперь попробуем перейти к конкретным вычислениям, рассчитав хотя бы некоторые параметры дипольного момента.

Рассмотрим трёхмерную диаграмму токов, в которой по осям отложены сам ток, его «первая разность» $\Delta I_i \equiv I_{i+1} - I_i$, разностный аналог первой производной, и его «вторая разность» – величина $\Delta^2 I_i \equiv I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$, аналогичная второй производной. В этой диаграмме нами получены некоторые – достаточно формальные – плоскости, ограничивающие область, в которой находится фазовый портрет колебаний. Тем не менее эти плоскости ограничивают фазовую область.

Выясним смысл этой, достаточно формальной, границы. Плоскость в фазовом пространстве означает связь между тремя величинами – током и его первой и второй разностями. Это означает, что существует линейная функция вида $a(\Delta^2 I) + b(\Delta I) + c(I) + d = 0$, где нормированный на единицу нормальный вектор к границе фазовой области $\vec{n} = \{a; b; c\}$, а d – расстояние до центра координат.

Если мы рассмотрим уравнение электрических колебаний, то оно будет иметь вид $L \frac{dI}{dt} + RI + \frac{q}{C} = E$, где L – индуктивность контура; R – активное сопротивление; C – ёмкость цепи; q – заряд, прошедший через цепь; $I = \frac{dq}{dt}$ – ток, он же – производная заряда по времени. Если это уравнение продифференцировать, то получим соотношение $L \frac{d^2 I}{dt^2} + RI' + \frac{I}{C} = \frac{dE}{dt}$.

Заметим, что мы можем сопоставить второй производной с коэффициентом τ вторую разность, первой производной – первую разность уравнения $a(\Delta^2 I) + b(\Delta I) + c(I) + d = 0$. Тогда получим, что коэффициент нормального вектора $\tau^2 a$ сопоставлен индуктивности, τb – активному сопротивлению $c = \frac{1}{C}$,

а коэффициент d определяет производную по времени электродвижущей силы. В результате мы получаем, что каждая грань многогранника соответствует неко-

торому элементарному току со своими параметрами – частотой колебаний и добротностью, а так же внешней вынуждающей колебания силой. То есть токовая ячейка представляет собой некий элемент, состоящий, по-видимому, из нескольких контуров, взаимодействующих определённым образом.

Можно, руководствуясь аналогией, вычислить период колебаний такого диполя-токовой плоскости:

$$T = 2\pi\sqrt{LC} = 2\pi\sqrt{a\tau^2\frac{1}{c}} = \tau\sqrt{\frac{a}{c}}. \text{ Скажем, если } \tau = 0,2 \text{ с,}$$

$a = 0,1$, $c = 0,4$, получим, что период равен 0,1 секунды.

Логично предположить, что гелевые коллоидно-химические кластеры, имеющие магнитный дипольный момент, формируют стохастические неравновесные диссоциативно-диспропорциональные [7] толчковые (относительно низкотемпературные) процессы с выбросом третьих кластерных (в основном нанокластерных) частиц в дисперсной фазе. При этом некий определённый магнитный диполь – или токовый диполь, взаимодействует с другими диполями, что из-

меняет общую геометрическую конфигурацию кластерной системы.

Выводы:

1. Предложен принципиально новый метод расчета кристаллографических основных структур оксигидратных гелей, трансформирующихся во времени.

Простые особенности каустик и волновых фронтов образуют две бесконечные серии A_k и D_k и три исключительные особенности E_k (группы симметрий A_k и D_k – это группы правильных многогранников в трехмерном пространстве, а исключительные особенности E_k – группы симметрий тетраэдра, октаэдра и икосаэдра). Это следует из диаграмм Кокстера–Дынкина [5].

2. Приведены принципы составления программы «КОКСТЕР» для реализации метода расчета оксигидратных кристаллографических структур.

3. Для примера рассчитаны структуры гелей, таких как: оксигидрат железа (III), оксигидрат иттрия апплицированный и неапплицированный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф. Физико-химические периодические процессы М. ; Л. : АН СССР, 1938. 185 с.
2. Сухарев Ю.И., Крутикова О.М., Азаров М.Б., Пролубникова Т.И. Пространственная организация гигантских кластеров бидистиллированной и деионизированной естественной воды // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 28, № 18. С. 11–32.
3. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Аналикова И.Ю. Каустики стохастических потоковых кластеров и решение задачи формообразования самих кластерных частиц // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 117–124.
4. Сухарев Ю.И., Верцюх Е.С. Эволюция особенностей Уитни стохастических экспериментальных потоковых кластерных каустик оксигидрата олова (IV) // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 17–24.
5. Арнольд В.И. Перестройки особенностей потенциальных потоков в бесстолкновительной среде и метаморфозы каустик в трёхмерном пространстве // Труды Семинара им. Петровского. 1982. № 8. С. 21–57.
6. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Крутикова О.М., Кузнецов А.Л. Форма и механизм разряда волновых стохастических кластеров вблизи углеродных регистрирующих электродов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 21–38.
7. Сухарев Ю.И., Аналикова И.Ю., Тарамина Е.В., Азаров М.Б. Каустики лагранжевых отображений гелевой оксигидратной магнитной жидкости железа // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 101–116.
8. Yuri I. Sukharev. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
9. Yuri I. Sukharev. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. 433 p.
10. Арнольд В.И. Особенности каустик и волновых фронтов. М. : ФАЗИС, 1996. 334 с.
11. Арнольд В.И. Теория катастроф. 4-е изд., стереотип. М. : Едиториал УРСС, 2004. 128 с.
12. Сухарев Ю.И., Крутикова О.М., Марков Б.А. Твердофазные типы оксигидратных гелевых каустик // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 32, № 13. С. 1–17.
13. Сухарев Ю.И. Первичная, вторичная, третичная и четвертичная структурные организации гелевых оксигидратов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 6. С. 15–26.
14. Табор М. Хаос и интегрируемость в нелинейной динамике. М. : Едиториал УРСС, 2001. 320 с.
15. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. М. : Мир, 1991. С. 367.
16. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Чернов А.А. Слабый хаос и квазирегулярные структуры. М. : Наука, 1991. 236 с.
17. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных гелевых сорбентов. М. : Энергоатомиздат, 1987. 118 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 8 мая 2014 г.

A NEW APPROACH TO THE STUDY OF IMPERFECT COLLOIDAL POLYHEDRAL STRUCTURES

Tomsk State University Journal. No. 385 (2014), 213–223. DOI: 10.17223/15617793/385/36

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

Apalikova Inna Yu. South-Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Lebedeva Irina Yu. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Kuzmina Natalia V. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Keywords: Lagrangian mappings; oxyhydrate gel systems; colloidal clusters; arbitrary self-pulsating flow; spike splash; biparticle interaction; topological continuum; dissociative-disproportionate destruction of macromolecules; Whitney theory, geometry of caustics

The study of the nonlinear properties of gel oxyhydrate systems found the following features: vibrational dilatancy, vibrational (fluctuating) electrical conductivity, spontaneous electric current of gel self-organization on the background of polarization phenomena, colored gel systems, vibrational optical and sorption properties, and other, which can be found on our website (<http://oxyhydrate-gel.ru>), and in our large works. These properties are explained by widespread batch processes in colloidal chemistry of oxyhydrate gel systems of rare earth elements, as well as oxides and hydroxides of some d-elements such as zirconium, niobium, titanium and others. Coherent chemistry, that is vibration-batch process chemistry, studies them. But there is a certain complexity: the classical

inorganic chemistry and colloid chemistry does not have a fully worked out vibrational paradigm of phenomena and processes development. However, these phenomena now allow a new insight into the crystallography of colloidal systems, explore the change in the form of colloidal clusters in time. We do not know other approaches investigating the structure of colloidal systems in time. There is a topical issue of creating nano-microscopy of colloidal systems that has no analogue in the world. All this determines the high scientific significance of the research problem. A fundamentally new method for calculating crystallographic core structures of oxyhydrate gels transforming over time. Simple singularities of caustics and wave fronts form two infinite series and three exceptional features (symmetry group is a group of regular polyhedra in three-dimensional space, and exclusive features are groups of symmetries of the tetrahedron, octahedron and icosahedron). This follows from the Coxeter-Dynkin diagrams. The principles of programming "Coxeter" to implement the method of calculating oxyhydrate crystallographic structures are given. As an example structures of gels are calculated such as iron oxyhydrate (III), yttrium oxyhydrate, applied and non-applied. Prospective 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.

REFERENCES

1. Shemyakin F.M., Mikhalev P.F. *Fiziko-khimicheskie periodicheskie protsessy* [Physico-chemical batch processes]. Moscow-Leningrad: USSR AS Publ., 1938. 185 p.
2. Sukharev Yu. I., Krutikova O.M., Azarov M.B., Prolubnikova T.I. The spatial organization of the giant clusters of distilled and deionized natural water. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2011, vol. 28, no. 18, pp. 11-32. (In Russian).
3. Markov B. A., Sukharev Yu. I., Apalikova I.Yu. Caustics of stochastic flow clusters and a solution to the problem of formation of cluster particles themselves. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 31, no. 8, pp. 117-124. (In Russian).
4. Sukharev Yu. I., Vertsyukh E. S. Evolution of the features of Whitney stochastic experimental streaming cluster caustics of tin(VI) hydroxide. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 30, no. 4, pp. 17-24. (In Russian).
5. Arnol'd V.I. [Reconstructions of singularities of potential flows in a collisionless environment and metamorphoses of caustics in three-dimensional space]. *Trudy Seminara im. Petrovskogo* [Proc. of Petrovsky Seminar], 1982, no. 8, pp. 21-57. (In Russian).
6. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Krutikova O.M., Kuznetsov A.L. Form and discharge mechanism of stochastic wave clusters near the carbon-graphite recording electrodes. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2013, vol. 34, no. 4, pp. 21-38. (In Russian).
7. Sukharev Yu.I., Apalikova I.Yu., Taramina E.V., Azarov M.B. Lagrangian mappings' caustics in gel oxyhydrate magnetic ferrofluid. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 31, no. 8, pp. 101-116. (In Russian).
8. Sukharev Yu.I. *Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
9. Sukharev Yu.I. *Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications, 2007. 433p.
10. Arnol'd V.I. *Osobennosti kaustik i volnovykh frontov* [Features of caustics and wave fronts]. Moscow: FAZIS Publ., 1996. 334 p.
11. Arnol'd V.I. *Teoriya katastrof* [Catastrophe theory]. Moscow: Editorial URSS Publ., 2004. 128 p.
12. Sukharev Yu.I., Krutikova O.M., Markov B.A. Solid-phase types of oxyhydrate gel caustics. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 32, no. 13, pp. 1-17. (In Russian).
13. Sukharev Yu.I. Primary, secondary, tertiary, and quaternary structural organization of gel oxyhydrates. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2013, vol. 34, no. 6, pp. 15-26. (In Russian).
14. Tabor M. *Khaos i integriruemost' v nelineynoy dinamike* [Chaos and integrability in nonlinear dynamics]. Moscow: Editorial URSS Publ., 2001. 320 p.
15. Berzhe P., Pomo I., Vidal' K. *Poryadok v khaose* [Order in chaos]. Moscow: Mir Publ., 1991. 367 p.
16. Zaslavskiy G.M., Sagdeev R.Z., Usikov D.A., Chernkov A.A. *Slabyi khaos i kvaziregulyarnye struktury* [Weak chaos and quasi-regular structures]. Moscow: Nauka Publ., 1991. 236 p.
17. Sukharev Yu.I. *Sintez i primeneniye spetsificheskikh oksigidratnykh gelevykh sorbentov* [Synthesis and application of specific oxyhydratal gel sorbents]. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1987. 118 p.

Received: 08 May 2014