

УДК: 541.182644.001.5
DOI 10.17223/24135542/4/7

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

¹Челябинский государственный университет (г. Челябинск, Россия)

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

³Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Россия)

Шумовые пульсации формирования оксигидратных гелевых нанокластеров

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. Эти свойства объясняются широким распространением периодических процессов в коллоидной химии 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. Но 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.

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

Введение

В предыдущих наших работах [1–3] показано, что оксигидратные гели в процессе синтеза и при их выдерживании во времени формируют основную структуру, как и чисто кристаллические основные соединения типа цеолитов. Это не какие-то зачатки кристаллической фазы, а полноценные структурные образования, построенные совершенно иначе, а именно по принципу кокстеровских многогранников [2, 4, 5]. Попытаемся решить задачу описания полной архитектуры гелевых оксигидратных кластеров.

Экспериментальные результаты и их анализ

Приведем некоторые экспериментально полученные и теоретически выделенные в соответствии с расчетной программой КОКСТЕР-1 [1]

остовные структуры, например, неаплицированных и аплицированных бихромат-ионами гелей оксигидратов иттрия (рис. 1, 2) [5].

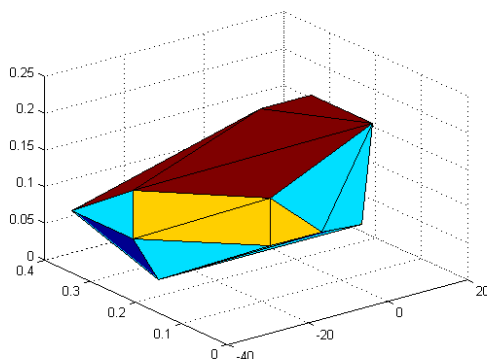


Рис. 1. Остовная структура неаплицированного геля [6] оксигидрата иттрия после 43 сут старения, время съемочной экспозиции 4 ч, эксперимент проведен в статических условиях. По осям отложены экспериментальные нанотоки:

$$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i \text{ (ось аппликата); } I_{i+1} - I_i \text{ (ось абсцисс); } I_i \text{ (ось ординат)}$$

Оси координат – это эксприментальные нанотоки в фазовом пространстве [2, 7, 8], а именно: сама функция, её производная по времени и её вторая производная по времени, которые мы ограничиваем конечными разностями первого и второго порядка вместо производных первого и второго порядка.

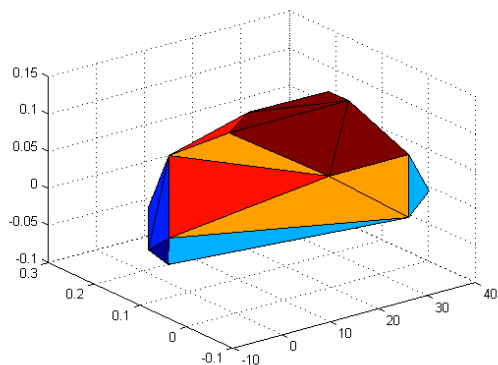


Рис. 2. Остовная структура, аплицированная бихромат-ионами геля оксигидрата иттрия после 43 сут старения ($\{m=Cr/Y\}=0,052$), время съемочной экспозиции 4 ч, эксперимент проведен в статических условиях. По осям отложены экспериментальные нанотоки: $I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i$ (ось аппликата); $I_{i+1} - I_i$ (ось абсцисс); I_i (ось ординат)

Нас интересует пространственная кластерная аура гелевой фазы оксигидрата иттрия, построенная из нанокластеров матрицеформирующих фрагментов, которые взаимодействуют с наиболее химически активными участками остовой структуры, т.е. особенностями Уитни [4, 5]. Это не что иное, как коллоидно-кластерная архитектура оксигидратных гелей.

Теория кластерной организации дисперсных сред, рассмотренная в [3, 9, 10], вводит понятие магических чисел, характеризующих формирование плотно упакованных сферических образований на основе оксо-оловых слабосвязанных матрицеформирующих единиц. Например, в [10] считаем, что такими единицами являются оксо-оловые цепные фрагменты полимерной матрицы оксигидрата.

Обычно считается [11], что структурную основу гелевых полимерных образований, например оксигидрата циркония, составляет циркониевая кислота $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (или $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})$) или ее гидратированная форма $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (или $\text{ZrO}_2(\text{H}_2\text{O})_2$). В данных соединениях вода является валентно-связанной. Добавка следующей молекулы воды осуществляется уже в координационную сферу. Зарождение полимерной цепи можно представлять как взаимодействие пары мономерных звеньев. В данном случае следует рассматривать разные варианты взаимодействия [10]. Для оксигидратов иттрия мономерные оксигидратные фрагменты построены аналогичным образом.

Для кластеров молибдена известны такие анионные частицы $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$ и даже более крупные, образующие, по крайней мере, линейные формы. Эти фрагменты должны распределяться в пространстве в соответствии с принципом плотно упакованных ядер (вероятно, сферических), число которых в ядрах подчиняется концепции магических чисел [11]. В результате исследования кластеров на основе оксидных материалов установлен следующий набор магических чисел: $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$ и т.д. Для магических чисел кластеров металлического натрия получен такой набор: $2, 8, 20, 40, 58, 92, 138, 198, 254, 338, 440, 562, 694, 832, 1516, 1716, 2048$ и т.д. Для кластеров инертных газов и углерода характерны кластеры с магическими числами $2, 3, 4, 5, 7, 13, 35, 55, 142, 309, 561$ или $55, 147, 309, 561$ и т.д. Эти магические числа рассчитаны из предположений о характере связи при формировании тех или иных кластерных структур. Поэтому магические числа и различаются для кластеров оксидов металлов, чистых металлов или, например, углерода. То есть, вероятно, для каждого типа кластеров набор магических чисел должен быть разным.

При формировании некоторой структурной кластерной ауры оксигидратных коллоидно-химических гелей разумнее использовать магические числа, полученные экспериментально из следующих фазовых портретов образования ядерных кластеров определенной структурной организации.

Горизонтальные участки на рис. 3 соответствуют таким фазовым особенностям.

Численные значения абсцисс прочитываются на рис. 3. Фактически эти заселенности ячейки или населенности и есть набор магических чисел. На

рис. 3 приведен следующий набор магических чисел: 5, 8, 12, 15, 17, 20, 22, 28, 30, 34, 37, 40, 42, 43, 51, 55, 63, 65, 85, 93, 95.

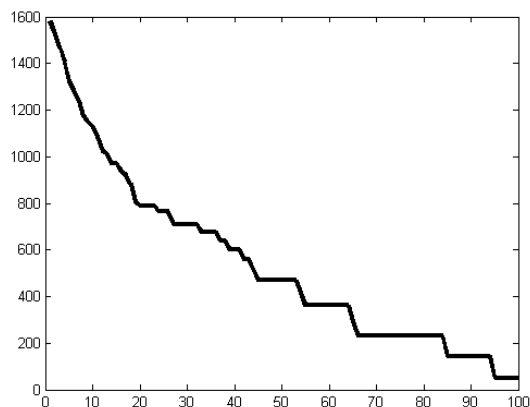


Рис. 3. Зависимость числа попаданий экспериментальных данных в ячейках определенной населенности N (ось ординат) от заселённости ячеек r (ось абсцисс). Населённость понимается как число попаданий экспериментальной точки в одну ячейку

Попытаемся количественно и пространственно проанализировать высказанные идеи.

На рис. 4 и 5 приведены расчетные фигуры гелевых кластеров, полученных на экспериментальном приборе в статических условиях и на установке с вращающимся регистрирующим электродом.

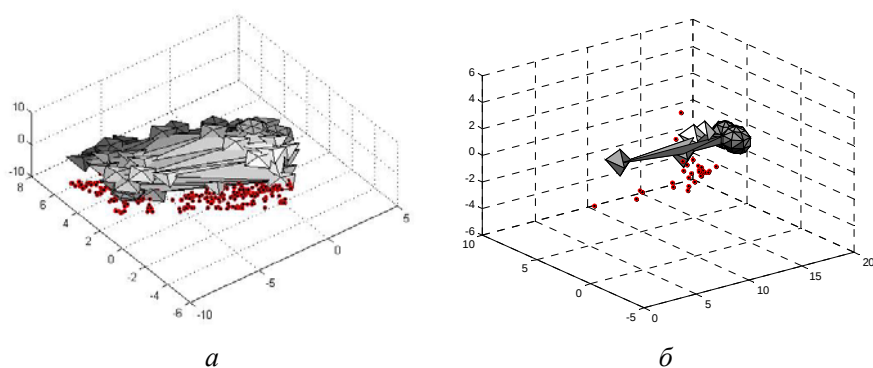


Рис. 4. Архитектура (аура) многогранника оксигидрата иттрия, апплицированного бихромат-ионами, построенная по программе КОКСТЕР-1 с использованием: а) вращающегося графитового электрода, б) графитового электрода в статике (время старения геля 19 сут). По осям отложены экспериментальные нанотоки:

$$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i \text{ (ось аппликата); } I_{i+1} - I_i \text{ (ось абсцисс); } I_i \text{ (ось ординат)}$$

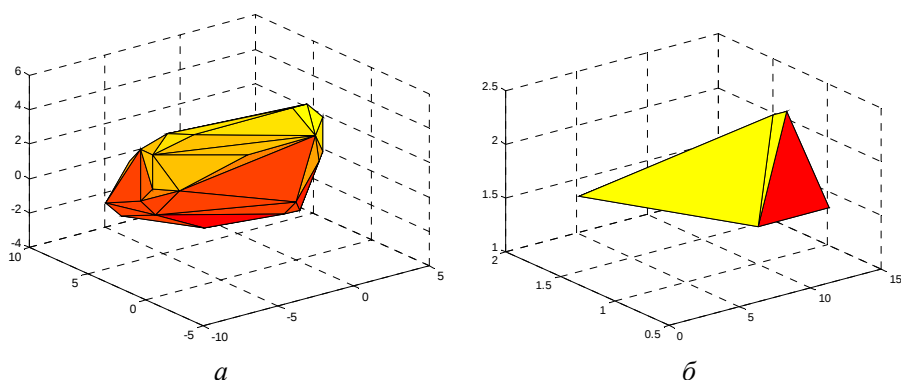


Рис. 5. Остовный многогранник апплицированного бихромат-ионами оксигидрата иттрия, построенный по программе КОКСТЕР-1 с использованием: а) вращающегося графитового электрода, б) графитовой ячейки в статике (время старения геля 19 суток).

$$I_{i+2} - 2I_{i+1} + I_i \text{ (ось аппликата); } I_{i+1} - I_i \text{ (ось абсцисс); } I_i \text{ (ось ординат)}$$

Анализ приведенных графических результатов на рис. 4, 5 позволяет констатировать следующее. На рис. 4, а, б часть экспериментальных точек не входит в габитус рисунка. Спрашивается, насколько отбрасывание фрагментов с относительно малым числом экспериментальных точек соответствует истинному описанию эксперимента? Для этого воспользуемся представлением о том, что экспериментальные точки – случайный процесс. Тогда вопрос об отброшенных точках – это вопрос об изменении параметров полученной нами статистики, т.е. среднего и дисперсии.

Вычислив дисперсии исходных данных и данных, отброшенных нами, мы можем судить, совпадают ли дисперсии с той или иной вероятностью. Задав значение вероятности 0,95, вычислим значение критерия по Снедекору–Фишеру [7], $F_{F-S}^{(0,95)}$, и сравним с ним полученное отношение дисперсий, $F_{real} = \frac{DX}{DX_{mod}}$. Вычисления показывают, что критерий Снедекора – Фи-

шера не будет превзойдён ни в одном из приведённых выше вычислений, следовательно, дисперсии можно считать одинаковыми.

Аналогичные рассуждения имеют место для средних величин. Следовательно, с вероятностью 0,95 мы можем считать, что отбрасывание ряда экспериментальных точек не характеризует изменение параметров статистического распределения. Отбрасываемые нами на рис. 4, а, б точки, вероятно, не отвечают парадигме магических ядерно-сферических образований, уже происшедших в геле или еще находящихся в процессе образования. Отметим, что в конкретных случаях на рис. 4, а, б из 90 000 экспериментальных точек исключается не более 1 400 точек, что составляет менее 2% общего числа данных.

Применение вращающегося графитового электрода было вызвано необходимостью повышения точности и чувствительности структурного анализа гелевых оксигидратных систем. На приведенных рисунках отчетливо

видна генетическая связь результатов, полученных в статической ячейке и в ячейке с использованием вращающегося графитового электрода. В статических условиях архитектура структуры и остовные проявления значительно менее детализированы, чем аура-архитектура и остовная структура, полученная на установке с вращающимся электродом (рис. 4, *а* и рис. 5, *а*). Складки и особенности Уитни [4, 5] на рис. 4, *а* прописаны детализированнее, чем на рис. 4, *б*. На рис. 4, *а* отмечается существенно большее количество полиэдрических ядерных образований магических кластеров, чем на рис. 4, *б*. Качественно различается и сам набор этих полиэдрических образований. На рис. 4, *б* он беднее.

Можно полагать, что описательная (физико-химическая) сущность граней гелевых каутиков определяется колебаниями нанотоков, формирующих колебательный контур, поэтому граням в соответствие можно поставить определённое дифференциальное уравнение электромагнитных колебаний. То есть грань – это электромагнитный колебательный контур, а весь многогранник – совокупность таких контуров.

В вершинах многогранника образуются магические сфероидальные кластерные конструкции, соответствующие магическому числу в данной вершине фазового многогранника. Благодаря появлению электромагнитных диполей (или граней) возникают электромагнитные колебания, отображение которых в фазовое пространство имеет одну из вершин в данной точке фазового пространства.

Заключение

Показана остовная организация гелевых оксигидратных структур на примере оксигидратов железа и иттрия. Разработаны расчетно-экспериментальные методы структурного анализа архитектуры кластеров коллоидно-химических оксигидратных систем. Показана необходимость использования для детализации анализа структур коллоидного состояния вращающихся электрохимических электродов.

Литература

1. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Шанина О.М. Новые принципы исследования несовершенных кристаллографических форм коллоидно-химических систем // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 36, № 11. С. 30–43.
2. Сухарев Ю.И., Апаликова 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.
3. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. 433 p.
4. Арнольд В.И. Особенности каустик и волновых фронтов. М. : ФАЗИС, 1996. 334 с.
5. Арнольд В.И. Теория катастроф. 4-е изд., стереотип. М. : Едиториал УРСС, 2004. 128 с.
6. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных гелевых сорбентов. М. : Энергоатомиздат, 1987. 118 с.

7. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Ин-т компьютерных исследований, 2003. 529 с.
8. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. М. : Мир, 1991. С. 367.
9. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Крутикова О.М., Кузнецов А.Л. Форма и механизм разряда волновых стохастических кластеров вблизи углеграфитовых регистрирующих электродов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 21–38.
10. Sucharev Yu.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
11. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006. 592 с.

Авторский коллектив:

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

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

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

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

Засоба Игорь Александрович – курсант группы КО-223 факультета № 2 ФГКБОУ ВПО Филиала Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: koks196@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 2 (4), 61-69. DOI: 10.17223/24135542/4/7

¹Yu.I. Sukharev, ²I.J. Apalikova, ³V.O. Apalikov, ³O.V. Leonova, ²I.A. Zasoba

¹Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russia)

²Branch of Military Training and Research Center of the Air Force
"Air Force Academy" of the Ministry of Defense of the Russian Federation in Chelyabinsk
(Chelyabinsk, Russia)

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

Noise ripples of oxyhydrate gel nanoclusters' formation

Study of the gel oxyhydrate systems nonlinear properties found the following features: vibrational dilatant, vibrational (fluctuating) electrical conductivity, spontaneous electric current of the gel self-organization on the background of the gel polarization phenomena, stained gel systems, vibrational optical and sorption properties and much more. These properties attributed widespread batch processes in colloidal chemistry oxyhydrate gel systems (CRP), rare earth elements, and oxides, hydroxides some d-elements such as zirconium, niobium, titanium and others. Coherent chemistry is assigned to study them, it's a chemistry of vibration- batch processes. But there is a certain complexity: in the classical inorganic chemistry and colloid chemistry development the vibrational phenomena and processes paradigm was practically not developed and understood. However, today these phenomena allow to make

new insight into the crystallography of colloidal systems, explore the change in the form of colloidal clusters in time.

The pressing question is creation of colloidal systems nanomicroscopy which has no analogue in the world. All this determines the high scientific significance of the research problem. Study investigates the influence of the "noise" on the effect of coherence resonance of inorganic liquid crystal gel systems and the application of the observed effect in research practice as a basis for creating of colloidal systems nanomicroscopy. "Noise" in excitable systems oxyhydrate plays an uncertain role. Noise can be used to increase the coherence of oscillation even without external periodic signals.

The noise-induced fluctuation peak in the spectrum of a nonlinear oscillator with low friction was revealed, the induced coherent motion of the oscillator in the model near a saddle-node bifurcation, as well as in modeling neurons was observed. In all these cases the fluctuation peak in the power spectrum had the best performance and was the most pronounced on the background noise pedestal. This phenomenon is similar to stochastic resonance called coherent resonance. Excited in the presence of the noise systems demonstrated the effect of coherent resonance. In this case there is almost oscillatory motion. There is a certain optimal noise level, whereby a sequence of spikes (splashes), for example, the current becomes more regular. Fluctuations cause the occurrence of a sequence of stochastic excitations.

If the harmonic noise is additionally introduced into the system, an "explosive" behavior in the real neurons is realized. The presence of stationary noise in excited systems leads to a new time scale – the average time of excitation of new spikes.

According to the analysis of literature and discussions at conferences and seminars of Ural Branch of Russian Academy of Sciences the prospective works have no analogues in the world.

Keywords: Lagrangian mappings; oxyhydrate gel systems; colloidal clusters; spontaneous pulsating flow, diffuse electric double layer; topological continuum; dissociative-disproportionate destruction of macromolecules; Whitney theory; geometry of caustics.

References

1. Sukharev Y.I., Markov V.A., Shanina O. Novye principy issledovaniya nesovershennykh kristallograficheskikh form kolloidno-khimicheskikh system [New principles of crystallographic studies of imperfect forms colloidal chemical systems]. *Butlerov Communications*. 2013;36(11):30–43. In Russian
2. Sukharev Y.I., Apalikova I.Y., Taramina E.V., Azarov M.B. Kaustiki lagranzhevyykh otobrazhenii gelevoi oksigidratnoi magnitnoi zhidkosti zheleza [Caustics of Lagrangian maps gel oxyhydrate magnetic fluid iron]. *Butlerov Communications*. 2012;31(8):101–116. In Russian
3. Arnold V.I. *Osobennosti kaustik I volnovikh frontov* [Features of caustics and wave fronts]. Moscow: Fazis; 1996. 334 p. In Russian
4. Arnold V.I. *Teoriya katastrof* [Catastrophe Theory. Ed. 4th, stereotypical]. Moscow: Editorial URSS; 2004. 128 p. In Russian
5. Sukharev Y.I. *Sintez i primeneniye specificheskikh oksigidratnykh gelevykh sorbentov* [Synthesis and application of specific oxyhydrate gel sorbents]. *Energoatomizdat*; 1987. 118 p.
6. Anischenko V.S., Astakhov V.V., Vadivasova T.E. and others *Nelineinye efekty v khaoticheskikh i stokhasticheskikh sistemakh* [Non-linear effects in the chaotic and stochastic systems]. Moscow-Izhevsk: Institute of Computer Science; 2003. 529 p. In Russian
7. Berger P., Pomo I., Vidal C., *Poryadok v khaose* [Order in chaos]. Moscow: Mir; 1991. 367 p. In Russian
8. Sukharev Y.I., Markov B.A., Krutikova O., Kuznetsov A.L. Forma i mekhanizm razryada volnovykh stokhasticheskikh klasterov vblizi uglegrafitovykh registriruyushchikh elektrodov [Shape and mechanism of discharge wave stochastic clusters near carbon and graphite electrodes recording]. *Butlerov Communications*. 2013;34(4):21–38. In Russian
9. Sucharev Yu.I. *Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD; 2010. 497 p.

10. Sucharev Yu.I. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland. UK, USA: Trans Tech Publications; 2007. 433 p.
11. Suzdalev I.P. *Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklastero, nanostruktur i nanomaterialov* [Nanotechnology: Physics and chemistry of nano-clusters, nanostructures and nanomaterials]. Moscow: KomKniga; 2006. 592 p. In Russian

Information about authors:

Sukharev Yuri I., professor, Academy of Natural Sciences, PhD, Professor, Department of Chemistry of Solid State and nanoprocesses, Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: sucharev74@mail.ru

Apalikova Inna Y., Associate Professor, Ph.D., department of technical disciplines, a branch of the Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy" (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Apalikov Vitaly O., student, Automotive department, South Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: apalikov74ru@yandex.ru

Leonova Olga V., Master, Automotive department, South Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: lov-62@mail.ru

Zasoba Igor A., student, faculty number 2, a branch of the Military Training and Research Center of the Air Force "Air Force Academy" (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: koksI96@yandex.ru