

## **Исследование временных реологических рядов эволюционирующих оксигидратных гелей кремния**

© Сухарев Юрий Иванович, Лебедева Ирина Юрьевна  
и Пролубникова Татьяна Ивановна<sup>1</sup>

Кафедра коллоидной и когерентной химии. ГОУ ВПО Челябинский государственный  
университет. ул. Бр. Кашириных, 129. г. Челябинск, 454000. Россия.

Тел.: (351) 799-70-63. E-mail: [yuri\\_sucharev@mail.ru](mailto:yuri_sucharev@mail.ru)

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** оксигидратный гель кремния, диффузный двойной электрический слой, нелинейная динамика, вязкостное трение, аттрактор, стохастические колебания, неравновесные системы.

### **Аннотация**

Удлиненные макромолекулы геля оксигидратных систем  $d$ - и  $f$ -элементов образуют большое число разнообразных конформеров, которые могут видоизменяться под воздействием внешней среды даже при комнатной температуре. При температуре 298К макромолекулярные структуры спонтанно перестраиваются. Вследствие этого часть ионов двойного диффузного слоя (ДЭС) может уходить вонне области, содержащей макромолекулы, либо поглощаться извне.

Полимеризация гидратированных нанокластеров приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных фрагментов. С увеличением длины полимерной цепи ее нестабильность возрастает, а это в свою очередь увеличивает вероятность деструкции цепи. При определенной длине происходит ее разрыв. Получившиеся в результате разрыва фрагменты являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей, структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании удлиненных, диффузных ДЭС. Наблюдается периодический характер данных явлений.

Таким образом, процессы протекающие в геле в процессе его старения, обеспечивают временную периодичность свойств геля. Исследование отображения странных нехаотических аттракторов (СНА-аттракторов) оксигидрата кремния первого возвращения имеют вид плоскостей, то есть сами аттракторные потоки представляют собой по крайней мере трехмерные торы. Некоторые полученных отображения представляют не что иное как фазовое кластерное отображение макромолекул оксигидрата кремния в полимеризующейся среде. То есть у нас имеется фактически своеобразный фазовый цифровой молекулярно-силовой микроскоп для изучения коллоидно-химического состояния на совершенно новом принципе – стохастических шумовых почти периодических колебаниях этих систем. В рамках теории динамических систем формирование неких пространственных оксигидратных структур объясняется работой, производимой в так называемом рэтчет-потенциале. Причем эти пространственные структуры и объекты с рэтчетом находятся под действием флюктуативного шума и геометрии рэтчет-формирующего пространства. Описание шумовых почти периодических колебательных движений в оксигидратных системах нами представляется оператором Лизеганга.

### **Введение**

В коллоидной оксигидратной системе макромолекулярные элементы окружены самопроизвольно сформированным поляризованным диффузным двойным электрическим слоем (ДЭС). Часть ионов, расположенных в матрице геля образуют потенциалопределяющий слой, а ионы противоположного знака, остаются в межмицеллярной жидкости, образуя вокруг макромолекулы диффузный слой. Удлиненные макромолекулы геля образуют большое число разнообразных конформеров, которые могут видоизменяться под воздействием внешней

<sup>1</sup> В проведении экспериментов принимал участие Носов К.И.

среды даже при комнатной температуре [1]. Поэтому уже при температуре 298К макромолекулярные структуры спонтанно перестраиваются. Вследствие этого часть ионов диффузного слоя ДЭС может уходить вовне области, содержащей макромолекулы, либо поглощаться извне. Причина этого – стремление потенциальной энергии окружающих макромолекулы ДЭС к минимизации при конформерных перестройках, что достигается, например, колебательно-вращательным выплеском ионных потоков кластеров, или связыванием их в новые ДЭС в условиях, далеких от равновесия.

Таким образом, удлиненные макромолекулы образуют огромное число конформеров, которые имеют низкие энергетические барьеры взаимной трансформации, что объясняет пульсационно-периодические свойства гелевых систем [1].

Полимеризация гидратированных частиц приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных фрагментов. С увеличением длины цепи ее нестабильность возрастает, а это в свою очередь увеличивает вероятность деструкции цепи. При определенной длине полимерной цепи происходит ее разрыв. Получившиеся в результате разрыва фрагменты являются более стабильными и могут вновь продолжить рост. При разрыве полимерных цепей, структурная вода выходит на поверхность и участвует в образовании удлиненных, диффузных ДЭС. Наблюдается периодический характер данных явлений. Таким образом, процессы протекающие в геле в процессе его старения, а именно: последовательный рост полимерных фрагментов, их деструкция и конформерные переходы гелевых фрагментов, структуризация и реструктуризация системы – обеспечивают временную периодичность свойств геля. Если рассматривать данную периодичность свойств с энергетической точки зрения, то мы имеем шумовые силовые пульсации в гелевых системах [2]. Шумовые колебания системы – суть периодических временных изменений мгновенной динамической вязкости при течении гелей [3].

### Экспериментальная часть

Исходными реагентами для получения силикагеля являются раствор метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) и раствор азотной кислоты с концентрацией. Концентрация маточного раствора составляла 0,2, 0,3, 0,4 моль/л. Отфильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой плотности раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к раствору азотной кислоты при непрерывном перемешивании до установления необходимого рН среды. Для каждой концентрации маточного раствора рН доводили до 5,5, 7,5, 9,5.

Свежеприготовленный силикагель помещали в систему коаксиальных цилиндров в объеме 10 мл и подвергали механическому воздействию в ротационном вискозиметре *Rheotest-2* в условиях термостатирования при температуре  $T = 03 \pm 0,5\text{K}$ . Скорость сдвига для каждой серии опытов варьировали от 0,47 до 408 м/с (всего 24 скорости). Снятие показаний проводили в течение 8 часов при помощи аналогово-цифрового преобразователя Е-270 с частотой опроса исследуемой системы 5 раз в секунду. Таким образом, было проведено 9 серий опытов.

Реализация “шумовых” вязкостных характеристик гелевых оксигидратных систем при их течении.

Оксигидратные системы *d*- и *f*-элементов представляют собой неньютоновские жидкости. При взаимодействии изменяющихся ДЭС макромолекул во времени вследствие конформерных полимеризационно-пептизационных трансформаций оксигидратных макромолекул [4], а, следовательно, и взаимодействия молекулярно-кластерных потоков со стенкой вращающегося коаксиального цилиндра, возникает вязкостное трение. При этом, как мы полагаем, происходит следующее: вращающийся цилиндр, контактирующий с гелевой фазой, адгезионно захватывает ламинарные слои геля (то есть макромолекулы гелевой среды, а именно диффузные их части) и, вследствие действия сил вязкостного трения, начинает эти слои перемещать в пространстве по плоскости скольжения. При этом, естественно, силы электростатического взаимодействия между диффузной частью ДЭС и потенциалопределяющим слоем противодействуют сдвиговым силам вязкого трения Ван-дер-Ваальса. В момент выравнивания сил, наблюдается эффект проскальзывания вращающегося цилиндра с контактирующим гелем, то есть отмечается разрыв межконтактной сплошности. При этом диффузная часть ДЭС вновь встает на свое прежнее место, мгновенная динамическая вязкость при этом периодически изменяется. Данный процесс многократно повторяется. Ясно, что структура гелевых макромолекул формирует и свои морфологические особенности ДЭС. Поэтому динамика колебательно-вязкого дви-

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Сухарев Ю.И., Лебедева И.Ю. и Пролубникова Т.И. жения очень разнообразна и определяется формой и размерами макромолекулярных кластеров оксигидратного геля.

Коллоидная гелевая система оксигидратов тяжелых металлов в общем случае является динамической стохастической пульсирующей (колебательной) системой во времени. Такая динамическая система эволюционирует. Закон эволюции в общем виде для динамических систем запишется:

$$\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

где  $x_i$  – геометрическое представление состояния динамической системы (фазовая точка) в  $N$ -мерном пространстве [2].

В векторной форме уравнение (1) примет вид:

$$\frac{d\vec{X}(t)}{dt} = \vec{F}(X, t) \quad (2)$$

где  $\vec{X}$  – вектор в фазовом пространстве,  $\vec{F}$  – векторное поле этого пространства. Именно такой вид имеют законы, управляющие поведением различных осцилляторов, в том числе и генератора Ван-дер-Поля. Дифференциальное уравнение (2) называется потоком. Если  $\vec{F}$  не зависит явно от времени, а зависит только от  $\vec{X}$  ( $\vec{F} = \vec{F}(\vec{X}, t)$ ), то поток называется автономным.

Фазовое пространство геля представляет собой аттрактор-притягивающее предельное множество, к которому стремятся со временем все траектории динамической системы [2].

Наблюдение за изменением вязкостных характеристик гелевых систем с помощью прибора *Rheotest-2* является принудительным способом оценивания ионно-молекулярных потоков при разрушении ДЭС макромолекулярных конформеров оксигидратных систем (точнее при их сдвиге) в процессе течения геля.

Силикагель подвергали механическому воздействию в ротационном вискозиметре *Rheotest-2* в условиях термостатирования. Таким образом, мы получили систему с квазипериодическим воздействием, рациональным числом вращения, не зависящими от внутренних шумовых параметров системы. Для таких систем в области синхронизации собственных колебаний типичен режим так называемого странного нехаотического аттрактора (СНА) [2]. Под синхронизацией принято понимать установление некоторых соотношений между характерными временами, частотами или фазами колебаний парциальных систем вследствие их взаимодействия [2]. Простейшим примером этого являются процессы самоорганизации, протекающие в оксигидратных системах.

При разрушении ДЭС оксигидратных систем необходимо исследовать каждое решение дифференциального уравнения, рассматриваемой траектории в фазовом пространстве. Упрощая задачу, используем уже апробированный подход, развитый Анри Пуанкаре. Рассмотрим кажущиеся точки пересечения траектории с некоторой плоскостью  $S$ . Отметим, что точки пересечения соответствуют заданному направлению эволюции. Выбираем плоскость  $S$ , определяемую уравнением  $x_i = const$ , которая перемещается (вращается) со скоростью внутреннего цилиндра и отмечаем кажущиеся точки пересечения траектории орбиты  $\Gamma$  с плоскостью  $S$ , соответствующие заданному направлению эволюции ( $\dot{x} < 0$ ). Траектория  $\Gamma$  пересекает  $S$  в точках  $P_0, P_1, P_2, \dots$ . Таким образом можно получить множество точек, образующих сечение Пуанкаре, то есть граф в двух измерениях. В оксигидратных гелях, как ранее установлено, мы имеем дело именно с орбитами ионно-кластерных потоковыми движениями [1]. В данном случае орбита изменения некоторой мгновенной вязкости не является материальной, а отражает результат определенного молекулярно-электрического силового взаимодействия, то есть экспериментально мы фиксируем изменения состояния системы во времени. При этом предполагается, что существует непрерывный или дискретный оператор, приближенно описывающий ее эволюцию, например, во времени и пространстве. Под шумом такой системы можно подразумевать внутренние или внешние флуктуации большого количества факторов, оказывающих слабое влияние на поведение системы.

Математическое моделирование подобных потоковых систем осуществляется также путем экспериментальной записи отображений следующим образом:

$$x_i(k+1) = T(x_i(k)), \quad i = 1, 2, \dots \quad (3)$$

Чтобы охарактеризовать и понять поведение реальной потоковой системы, необходим анализ экспериментальных сечений Пуанкаре изменения мгновенной вязкости оксигидратных коллоидов, так как можно утверждать, что отображения Пуанкаре сохраняют основные топологические свойства исходного реального фазового пространства.

Реконструкция и отображение динамической системы заключается в восстановлении модельной системы по экспериментальному одномерному временному ряду  $\alpha(i\Delta t) = \alpha_i, i = 1, \dots, N$ , если в качестве недостающих координат вектора состояния используется тот же самый ряд  $\alpha_i$ , взятый с некоторым запаздыванием. Для этого применяют теорему Такенса, которая утверждает, что по одномерной реализации  $\alpha(t)$  динамической системы, имеющей аттрактор  $A$ , принадлежащий гладкому  $M$ -мерному многообразию, методом временной задержки можно получить  $n$ -мерную реконструкцию  $A_R$  исходного аттрактора как множество векторов  $\vec{x}(t)$  в  $R^n$ :

$$\vec{x}(t) = \Lambda_n[\alpha(t)] = (\alpha(t), \alpha(t + \tau), \dots, \alpha(t + (n - 1)\tau)) = (x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4)$$

Согласно теореме Такенса отображение  $\Lambda_n : A \rightarrow A_R$  является гладким и обратимым на  $A_R$  почти при любой задержке  $\tau$ , если число отчетов  $N \rightarrow \infty$ . Число  $n$  называется размерностью вложения.

Теорема Такенса справедлива при любом  $\tau$ , существенное влияние на реконструкцию аттрактора (на значение  $D_c$ , корреляционной размерности) может оказать выбор этой задержки. Размерность вложения  $n$  определяется по формуле [2]:

$$n \geq 2M + 1 \quad (5)$$

где  $M$  – ближайшее целое число к величине размерности аттрактора  $d$ , то есть должна быть известна размерность аттрактора  $d$ . Для оценки размерности аттрактора  $d$  часто используют так называемую корреляционную размерность, которая определяется как

$$D_c = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln C(\varepsilon, N)}{\ln \varepsilon} \quad (6)$$

Здесь  $C(\varepsilon, N) = N^{-2} \sum_{i \neq j} v(\varepsilon - |\vec{x}_i - \vec{x}_j|)$  – корреляционный интеграл;  $\varepsilon$  – размер ячейки разбиения фазового пространства;  $N$  – число точек, используемых для оценки размерности;  $v$  – функция Хевисайда;  $\vec{x}_i = \vec{x}(i\Delta t)$ ;  $\vec{x}$  – реконструированный вектор в фазовом пространстве размерности  $n$ , где  $n$  варьируется от наименьшего возможного значения (например, два) до наибольшего, выбранного в качестве верхнего предела.

Существенное влияние на значение  $D_c$  может оказывать выбор задержки.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальные зависимости изменения мгновенной динамической вязкости самоорганизации гелевой системы оксигидрата кремния от времени анализировали путем построения отображений первого возвращения [5]. Отображения содержат по 144000 точек (время эксперимента 8 часов, координаты представленных рисунков  $(A_i, A_{i+1}, A_{i+2})$  – это мгновенная вязкость ( $\eta$ ) в моменты времени  $i$  или  $i+1, i+2$ ), выраженная в  $\text{Па} \cdot \text{с} \times 10^{-3}$ . Реконструкция аттрактора предполагает нахождение некоторой оптимальной величины  $\tau$ , чтобы координаты фазовой точки были различимы. Можно исходить из того, что величина  $\tau$  должна быть выбрана экспериментально или рассчитана такой, чтобы аттрактор не был слишком вытянут ни в одном из направлений, в противном случае его трудно интерпретировать [5]. Именно поэтому нами рассчитывались оптимальные величины задержки  $\tau$  в соответствии с программой Fractan. (программа для вычисления корреляционной размерности, корреляционной энтропии и показателя Херста по временному ряду данных, <http://impb.psn.ru/~sychyov/>). Некоторые экспериментальные реконструированные СНА-аттракторы старящихся гелей оксигидрата циркония приведены в [6].

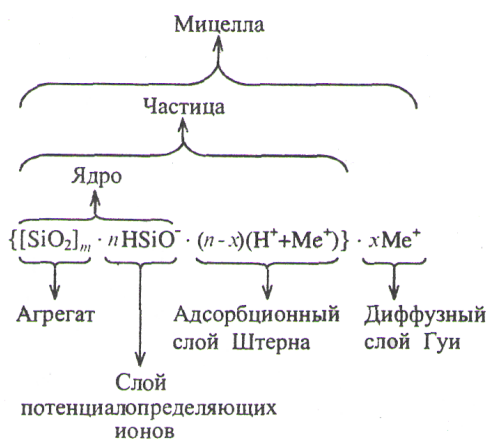
Исследованные отображения СНА-аттракторов оксигидрата циркония первого возвращения имеют вид плоскостей, то есть сами аттракторные потоки представляют собой по крайней мере трехмерные торы. Некоторые полученных отображения представляют не что иное как фазовое кластерное отображение макромолекул оксигидрата циркония в

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Сухарев Ю.И., Лебедева И.Ю. и Пролубникова Т.И. полимеризующейся среде. То есть у нас имеется фактически своеобразный фазовый цифровой молекулярно-силовой микроскоп для изучения коллоидо-химического состояния на совершенно новом принципе – стохастических шумовых почти периодических колебаниях этих систем.

Исследование реологических свойств свежеприготовленных гелей оксигидрата кремния (с учетом оптимальной задержки) показано на рис. 1-3. Из литературы известно [7, 8], что в отличие от оксигидратных гелевых коллоидов циркония и некоторых других элементов ( $TiO_2 \cdot nH_2O$ ;  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ;  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ), гидрозоли кремнезема имеют достаточно низкое значение рН изоэлектрической точки,  $pH_{изт} \approx 2.2 \pm 0.2$ . Коагуляция коллоидного кремнезема сопровождается химическими реакциями между структурированными фрагментами по схеме: (частица<sub>1</sub>)  $\equiv Si-OH + HO-Si \equiv$  (частица<sub>2</sub>)  $\rightarrow$  (частица<sub>1</sub>)  $\equiv Si-O-Si \equiv$  (частица<sub>2</sub>)

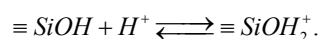
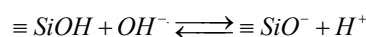
То есть причина гелеобразования в гидрозолях кремнезема – реакция поликонденсации с образованием силоксановых связей. Экспериментальные данные позволяют сопоставить закономерности влияния рН на кинетику поликонденсации и гелеобразования. Скорость процесса поликонденсации растет вплоть до высоких значений рН, а скорость гелеобразования достигает наибольшего значения при рН 5.5-6.0.

Наиболее вероятным поверхностным соединением является силанольная группа. Донорно-акцепторные свойства кремния обнаруживаются в способности частично протонированного водорода силанольной группы вступать в водородную связь с молекулами воды с образованием поверхностных аквакомплексов. Видится существование двух типов воды в поверхностном слое кремнезема: физически адсорбированная вода и вода, связанная водородной связью с  $SiOH$ -группами. При переходе системы в щелочную область отмечается повышение заряда поверхности в результате адсорбции ионов гидроксила. То есть с ростом рН сокращается число центров, способных к образованию водородных связей, разрушается молекулярно-сольватная оболочка, происходит разрыв силоксановых связей в приповерхностном слое, формируется ДЭС.

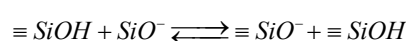
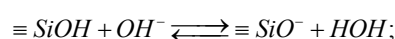
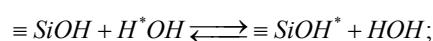
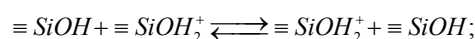
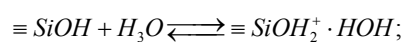


**Рис. 4.** Схематическая запись мицеллы гидрозоля кремния

Для кремнезема ионы  $H^+$  и  $OH^-$  также являются потенциалопределяющими, а поверхностные заряды формируются по уравнениям:

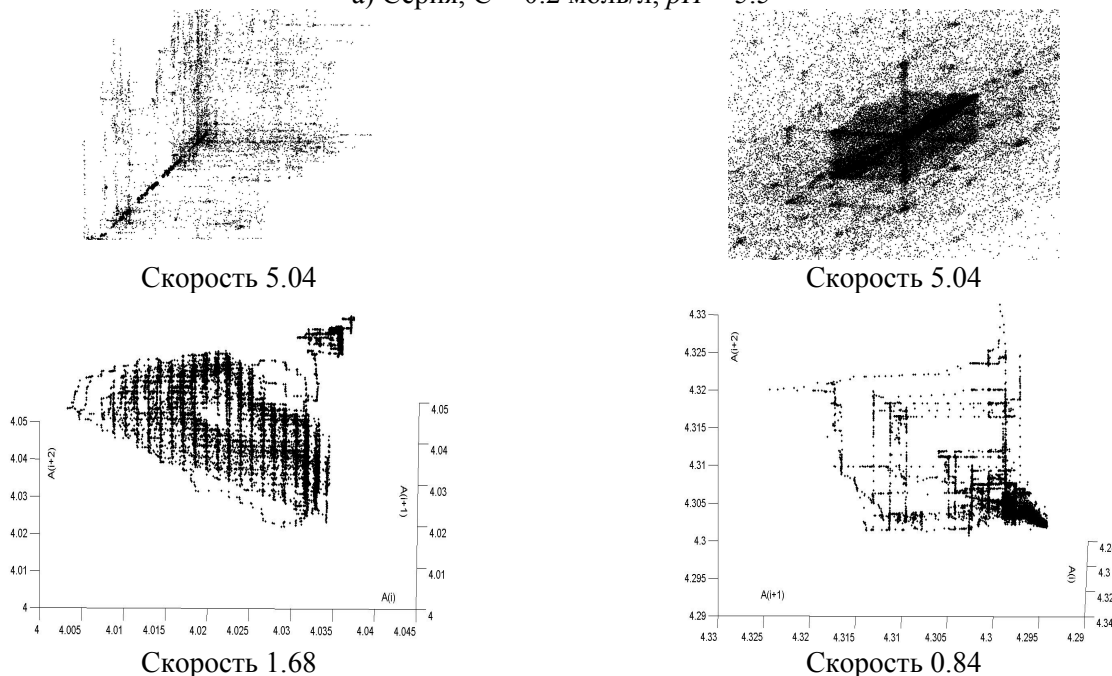


При этом протонная релаксация в кислых и щелочных средах может быть представлена следующими реакциями обмена между поверхностными гидроксильными группами кремнезема и дисперсионной средой:

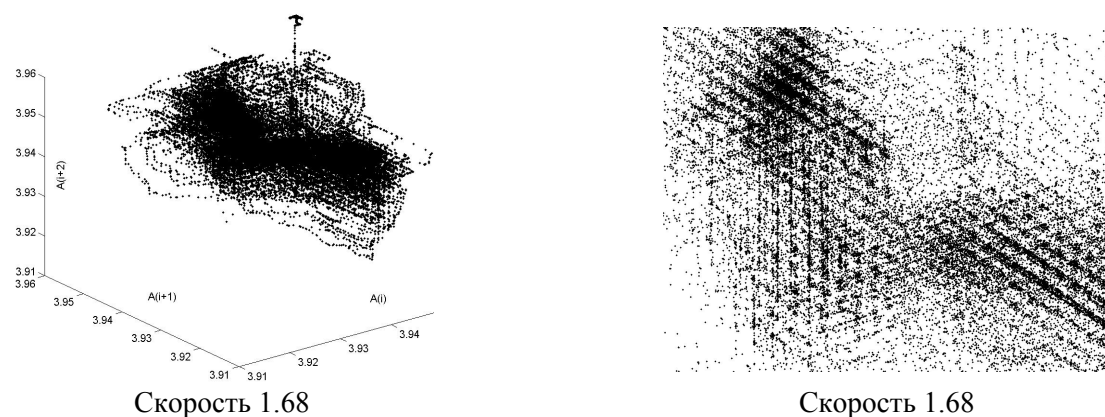


Катионные группы  $SiOH_2^+$  входят как в адсорбционный слой Штерна так и в диффузный слой Гуи. То есть, при  $pH > 4.5-5.5$  наблюдается резкое изменение состояния золь, – увеличивается заряд частицы и уменьшается толщина молекулярного гидратного слоя. Вероятно, эти обстоятельства определяет и характеристики ионно-кластерных потоков, которые формируются при вязком течении гелей в коаксиально движущихся цилиндрах прибора *Reotest-2*.

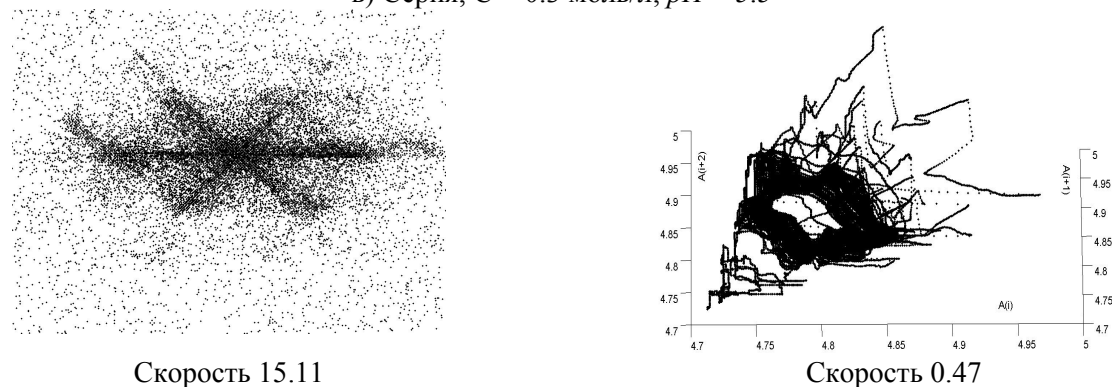
а) Серия,  $C = 0.2$  моль/л;  $pH = 5.5$



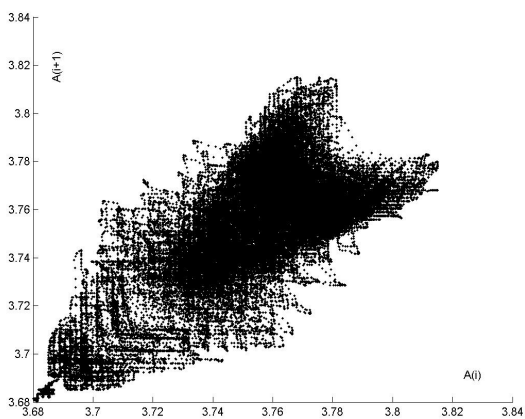
б) Серия,  $C = 0.2$  моль/л;  $pH = 7.5$



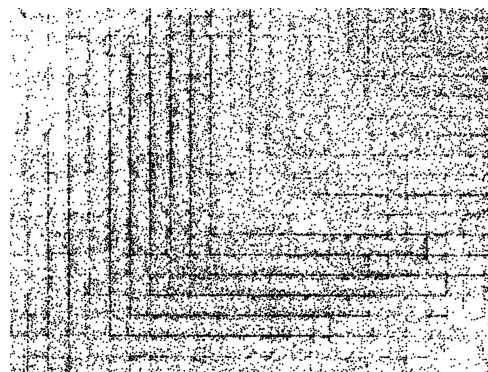
в) Серия,  $C = 0.3$  моль/л;  $pH = 5.5$



**Рис. 1.** Исследование реологических свойств свежеприготовленных гелей оксигидрата кремния (аттракторы первого возвращения с учетом оптимальной задержки).  $T = 298K$ . Скорость сдвига указана в м/с.

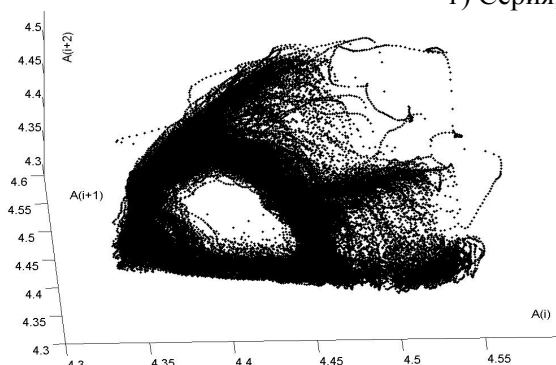


Скорость 5.04

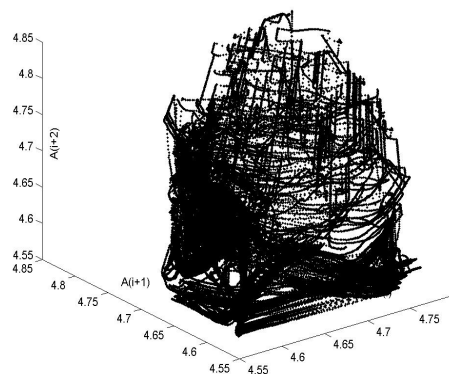


Скорость 5.04

г) Серия,  $C = 0.3$ ;  $pH = 7.5$



Скорость 2.52

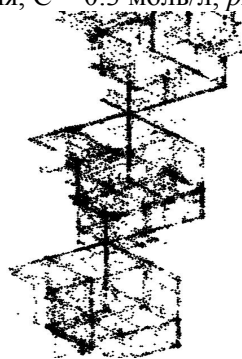


Скорость 0.47

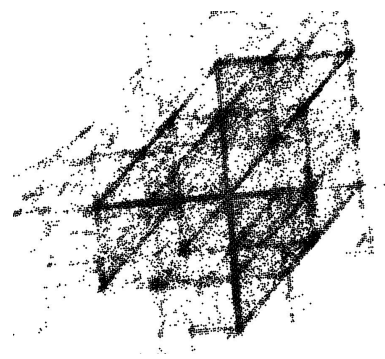
д) Серия,  $C = 0.3$  моль/л;  $pH = 9.5$



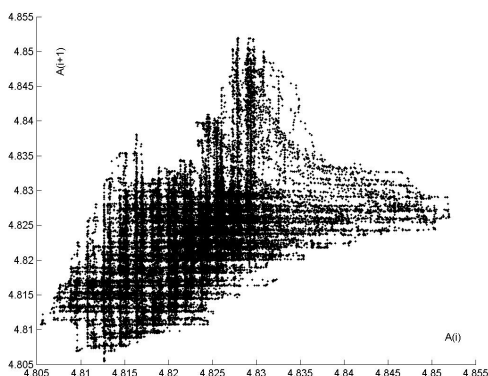
Скорость 0.47



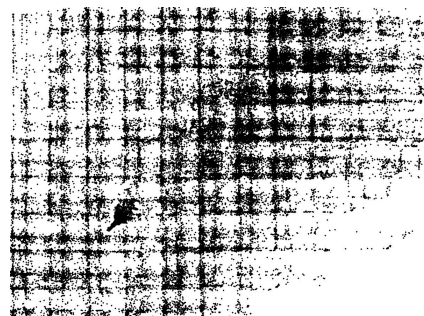
Скорость 0.47



Скорость 0.47

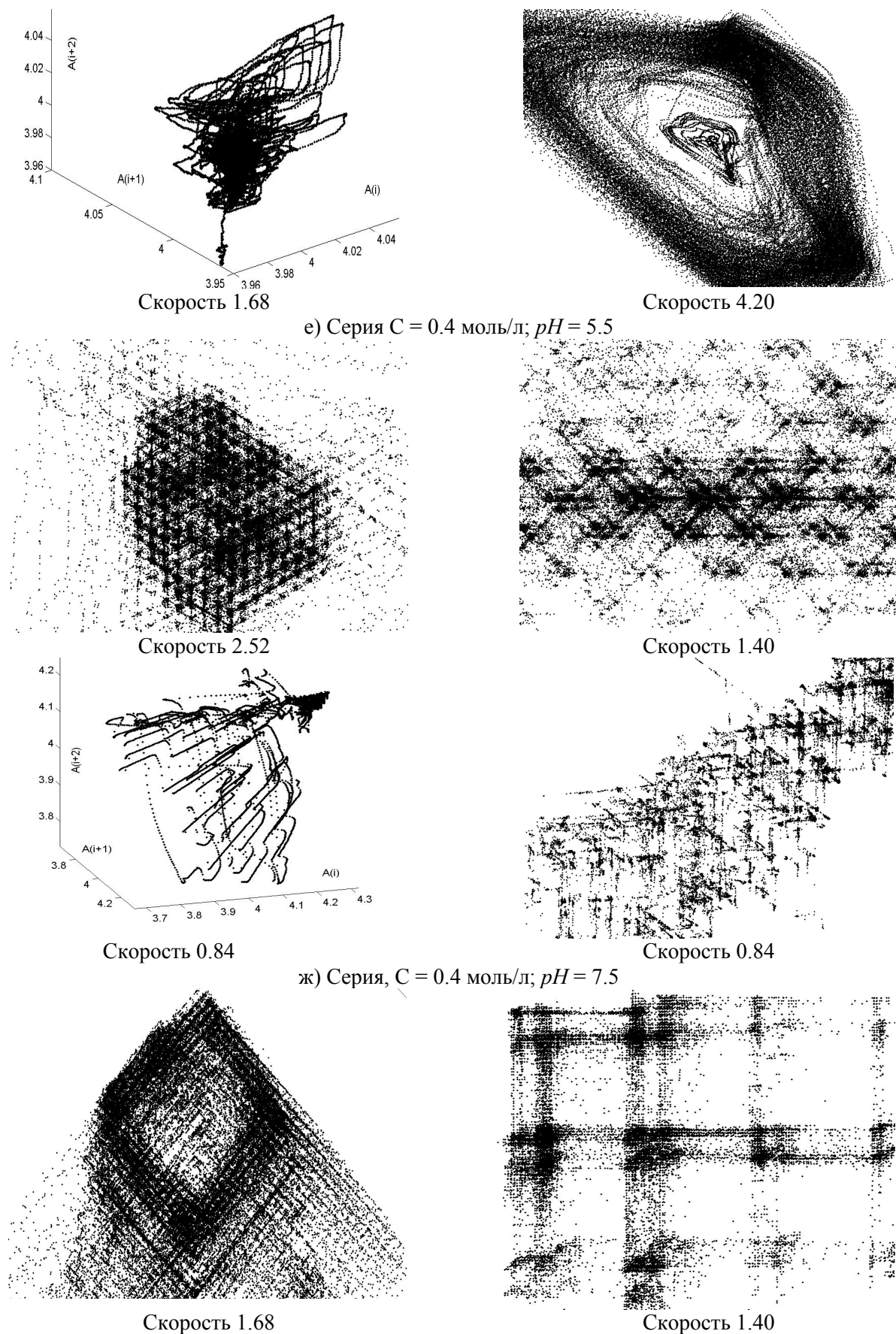


Скорость 0.84



Скорость 0.84

Рис. 2. (Продолжение рис. 1). Исследование реологических свойств свежеприготовленных гелей оксигидрата кремния (аттракторы первого возвращения с учетом оптимальной задержки).  
 $T = 298K$ . Скорость сдвига указана в м/с.



**Рис. 3.** (Продолжение рис. 2). Исследование реологических свойств свежеприготовленных гелей оксигидрата кремния (аттракторы первого возвращения с учетом оптимальной задержки).  $T = 298K$ . Скорость сдвига указана в м/с.



**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Сухарев Ю.И., Лебедева И.Ю. и Пролубникова Т.И.

Представленные на рис. 1-3 отображения *СНА*-аттракторов первого возвращения имеют вид, отличающийся от аналогичных отображений гелей оксигидрата циркония. Следует отметить существование двух видов отображений, а именно, отображений клубочечного вида, представляющих собой плотную навивку торовых орбит изменения некоторой мгновенной динамической вязкости в виде предельных циклов практически без ключов Арнольда; а также отображений, в виде “рентгеновских рефлексов” какой-то коллоидной структуры. Как следует из представленных аттракторов отображения в виде кристаллоподобных рефлексов наиболее четко выражены при рН 5.5 и низкой концентрации кремния в коллоидной системе 0.2 моль/л (Серия,  $C = 0.2$ ; рН = 5.5; Серия,  $C = 0.2$ ; рН = 7.5). Выраженные квадратные рефлексы наблюдаются на относительно невысокой скорости работы прибора 0.84; 1.68; 5.04 м/с. В образцах  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Серия,  $C = 0.2$ ; рН = 5.5) квадратные рефлексные образования трансформируются в шестичленные кольца, скорость 5.04 м/с. Подобные же шестичленные конструкции формируются у образцов силикагеля большей концентрации и большем рН (Серия,  $C = 0.3$ ; рН = 9.5) на низкой скорости вращения коаксиального цилиндра (0.47 м/с). В этой же серии образцов отмечается полимерное сращивание шестичленных кольцевых образований, что очень хорошо прослеживается на представленных рисунках. На гелевой поверхности в этих условиях образуются ионизированные силанольные группы и поверхностные полисиликатные анионы, то есть поверхность сольватируется. Силоксониевые связи в сильно щелочной среде рвутся. При большой скорости вращения коаксиальных цилиндров наблюдается плотная навивка торовых орбит мгновенной динамической вязкости, обусловленной этими силанольными фрагментами. Они имеют характерную и весьма причудливую тороидальную морфологию на скоростях 12.6, 5.04, 2.52, 1.68, 1.4 м/с. В этих условиях, вследствие большой зашумленности системы, рефлексные проявления кластерных потоков исчезают.

При рН 7.5 (Серия,  $C = 0.3$ ; рН = 7.5) на всем скоростном интервале сдвигового напряжения (от скоростей 0.47 до 12.6) рефлексного проявления частиц кластерных потоков также не наблюдается. Для серии  $C = 0.3$ ; рН = 5.5 в аттракторах первого возвращения отмечается плотная навивка торовых орбит динамической вязкости характерной морфологии, за исключением орбит, полученных при максимальных сдвиговых скоростях 5.04 и 15.11 м/с. Этим скоростям присущи точечно-рефлексные образования, трансформированные в шестичленные полимерные кольца.

Для серии экспериментов, выполненных с максимальной концентрацией матрицеобразующего элемента ( $C = 0.4$ ) рефлексные кристаллоподобные максимумы проявляются достаточно устойчиво во всем интервале рассмотренных значений рН. Устойчивы при этом и тороидальные навивки орбит изменения динамической вязкости. Какой-то преимущественной морфологии аттракторов не обнаружено.

### **Анализ формирования неравновесных оксигидратных структур**

В оксигидратных гелевых системах циркония и кремния, как показано ранее, колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются огромным множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные или полимеризационно-пептизационные переходы при 298К), которые непрерывно “накачивают” постоянно возобновляемые 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 нами еще плохо понятого шума). Это в большей степени справедливо для стохастических спайковых кластерных потоков, возбуждаемых в неподвижных гелевых оксигидратных системах [9].

В рамках теории динамических систем формирование неких пространственных оксигидратных структур [1] объясняется работой, производимой в так называемом рэтчет-потенциале. Причем эти пространственные структуры и объекты с рэтчетом находятся под действием флюктуативного шума и геометрии рэтчет-формирующего пространства. Эти воздействия следует учитывать, чтобы индуцировать диффузионное движение или обеспечить его

переход через существующие энергетические барьеры. Поэтому рэтчет-потенциал моделирует стохастические внешние силы или, в общем случае, стохастические изменения реакций объектов в условиях такого перехода. При этом обнаруживается (или вводится) некий элемент нарушения симметрии для выбора направленного движения броуновских кластеров.

Это нарушение симметрии обычно рассматривается путем выбора периодического, но ассиметричного потенциала, который и называют пилообразным потенциалом, или рэтчет-потенциалом.

Различают два стохастических прототипа рэтчета: качающиеся рэтчеты (в случае *СНА*-аттракторов) и класс структур, различающихся профилями потенциальной энергии, то есть “мигающие” рэтчеты (стохастический выплеск нанокластеров). Такие флуктуирующие или периодически изменяющиеся потенциалы могут быть вызваны конкретными физико-химическими процессами (конформерными полимеризационно-пептизационными различиями макромолекул и изменением характера и объемов их ДЭС). Течение времени формирует изменения рассматриваемых конфигураций оксигидратных макромолекул, что обнаруживается в появлении потоковых нанокластеров.

Броуновское движение может рассматриваться и в качающемся, и в мигающем рэтчет-потенциале [5]. 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 которая 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. В наших исследованиях мы говорим о том, что оксигидратные гели находятся в условиях, далеких от состояния равновесия и в этих системах возникают стохастические ионно-кластерные потоковые движения в определенном пространственном объеме. То есть, мы неявно выполняем условия некоррелированного цепочечного рэтчет-потенциала.

Рассмотренное выше описание шумовых почти периодических колебательных движений в оксигидратных системах нами представляется оператором Лизеганга в [10]. Потенциал оператора Лизеганга в случае идеальных конформерных макромолекулярных полимеризационно-деструктивных видоизменений матрицы оксигидрата и их гидратонаполненных ДЭС записывается следующим образом:

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

Его геометрическая форма показана на рис. 5

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 реалии выполняются условия формирования некоррелированного цепочечного рэтчет-потенциала.

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

В отсутствии возмущения ( $\tau \rightarrow \infty$ , где  $\tau$  – время переключения, например, мигающих рэтчетов), или при бесконечно быстром переключении ( $\tau \rightarrow 0$ ), такие структуры просто исчезают. Движение ионно-кластерных потоков непрерывно в пространстве препятствий  $S$  («жесткие стенки»), которые ограничены геометрией рэтчетформирующего пространства.

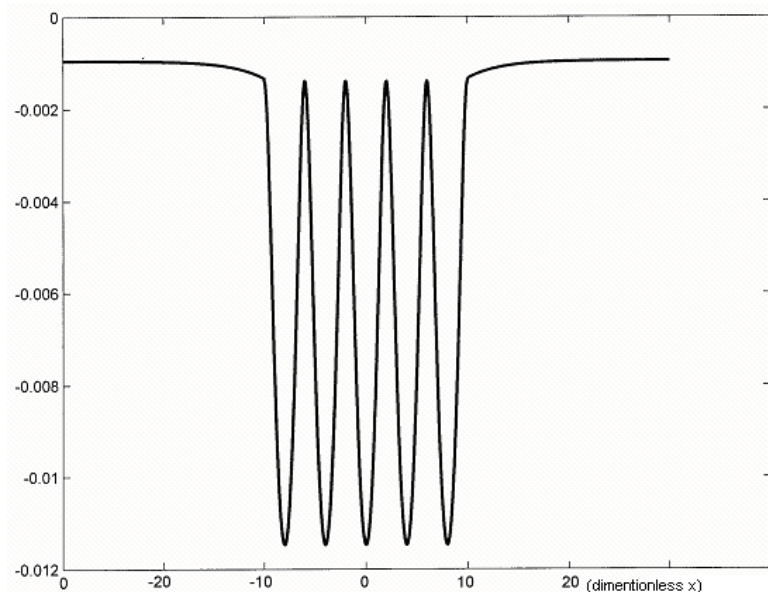


Рис. 5. Геометрия рэтчет-потенциала (F) оператора Лизеганга

Причем единичная длина стенки определяется периодическими граничными условиями, а объем возможных структурных препятствий сравним с размерами ячейки. Пульсационная диффузия, как показано в [1] и реакции полимеризации в оксигидратах позволяют запустить механизм формирования аттрактора и закладывают в него информацию о критическом радиусе роста (своеобразная квантованность размеров). Кластерные диполи и их взаимодействие обеспечивают «жесткие стенки», которые не дают пейсмекеру (кластеру) развалиться под растворяющим или пептизирующим воздействием внешней среды.

Кинематическая вязкость, согласуясь с начальными условиями, ограничивает рост аттрактора, опираясь на стартовые условия появления аттрактора-пейсмекера.

Если нанокластер находится в ячейке с помехой или помехами, то идет реакция, нуждающаяся в этих помехах, то есть формируются точно-рефлексные образования силанольных фрагментов. В противном случае идет процесс образования неравновесных торковых навивок изменения мгновенной динамической вязкости силанольной системы разнообразной морфологии. Еще раз подчеркнем, что подобные свойства стохастического когерентного резонанса можно использовать для создания своеобразных фазовых молекулярных микроскопов гелевых коллоидно-химических систем.

## Заключение

В наших исследованиях оксигидратные гели находятся в условиях далеких от состояния равновесия и в определенном пространственном объеме возникают стохастические ионно-кластерные потоковые движения, то есть неявно выполняются условия некоррелированного цепочечного рэтчет-потенциала. При этом абсолютное значение потока возрастает по величине почти на порядок по сравнению с чисто тепловым броуновским движением потоков. Движение ионно-кластерных потоков непрерывно в пространстве препятствий «жестких стенок». Пульсационная диффузия и реакции полимеризации в оксигидратах запускают механизм формирования аттрактора и закладывают в него информацию о критическом радиусе роста. Кластерные диполи и их взаимодействие обеспечивают существование «жестких стенок», которые не дают кластеру развалиться под растворяющим или пептизирующим воздействием дисперсионной среды.

## Благодарности

Работа является реализацией программы ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы»

**Выводы**

1. Вязкостное трение в оксигидратных системах  $d$ - и  $f$ -элементов возникает при взаимодействии изменяющихся ДЭС макромолекул во времени вследствие конформерных полимеризационно-пептизационных трансформаций оксигидратных макромолекул, при скольжении дисперсной фазы и дисперсионной среды относительно друг друга и взаимодействии молекулярно-кластерных потоков со стенкой вращающегося коаксиального цилиндра. Данные процессы многократно повторяются и мгновенная динамическая вязкость закономерно и периодически изменяется. Динамика вязко-колебательного движения определяется формой и размерами макромолекулярных кластеров оксигидратного геля и описывается формирующимися *СНА*-аттракторами.
2. В отображениях *СНА*-аттракторов первого возвращения оксигидрата кремния следует отметить существование отображений двух видов, а именно отображения клубочечного вида, представляющих собой плотную навивку торовых орбит изменения мгновенной динамической вязкости в виде предельных циклов, и отображения в виде “рентгеновских рефлексов” какой-то коллоидной структуры, которые наиболее четко выражены при рН 5.5 и низкой концентрации кремния в коллоидной системе 0.2 моль/л.
3. В рамках теории динамических систем формирование неких пространственных структур объясняется работой в рэтчет-потенциале. Пространственные структуры и объекты с рэтчетом находятся под действием шума или шумовых флуктуаций и геометрии рэтчет-формирующего пространства. Эти воздействия следует учитывать, чтобы индуцировать диффузионное движение или обеспечить его переход через существующие барьеры.

**Литература**

- [1] Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. *Екатеринбург: УрО РАН. 2005. С.468.*
- [2] Анищенко В.С. Знакомство с нелинейной динамикой: лекции соросовского профессора: Учебн. пособие. *Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2002. 143с.*
- [3] 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. №9. С.36-48.*
- [4] Сухарев Ю.И., Носов К.,И. Единая физико-химическая природа колебательного движения в оксигидратных гелях при токовых выплесках и колебательных изменениях динамической вязкости. *Вестник ЮУрГУ (Математика, Физика, Химия). 2007. Вып.9. №19 [91]. С.100-112.*
- [5] В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.Е. Вадивасова и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. *Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 529с.*
- [6] Сухарев Ю.И., Пролубникова Т.И., Апаликова И.Ю., Лебедева И.Ю. Отображение периодических изменений «шумовых» вязкостных характеристик гелевых оксигидратных систем. *Бутлеровские сообщения. 2010. Т.19. №1. С.44-54.*
- [7] Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. *М.: Типография Палладин, ООО “Принта”. 2008. 172с.*
- [8] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. *М.: ИКЦ “Академкнига”. 2007. 309с.*
- [9] Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, A. Yu. Prokhorova, I.Yu. Lebedeva. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels. *WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS Issue 11. Vol.4. November 2005. ISSN: 1109-2734. P.1477-148.*
- [10] Y.I. Sukharev and B.A. Markov. 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. No.7. P.745-755.*