

# ПОВЕДЕНИЕ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ В УСЛОВИЯХ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО ЭЛЕКТРОТОКА

Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, А.Ю. Прохорова, И.Ю. Лебедева

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

## Введение

Ранее [1] показано появление пульсационного тока в вытянутой оксигидратной гелевой системе, например, гидратированного оксигидрата циркония (ГОЦ), как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения тока. В [2] показано, что причинами возникновения токовых пульсаций является самоорганизация геля во времени, точнее особенности поляризации ДЭС его фрагментов, разрушение поляризации, а также последующий выплеск ионов в поле сил Ван-дер-Ваальса [3].

Известно также [4] влияние магнитного поля на жидкие кристаллы (эффект ориентации молекул жидкого кристалла в силовом поле, а так же флексо-эффект для спиралеподобных молекул [5]).

Гели оксигидратов тяжелых металлов обладают мезофазоподобием, поэтому интересно рассмотреть влияние магнитного поля на изучаемые системы. Тем более интересно рассмотреть влияние данного параметра на характер тока поляризации (самоорганизации геля). Так как это с одной стороны позволит лучше понять природу данного явления, а с другой – проследить за изменением строения геля под влиянием постоянного магнитного поля на определенном временном промежутке. Последнее становится тем более интересным ввиду того, что гели оксигидрата циркония являются системами эволюционирующими, то есть изменяющимися с течением времени.

## 1. Экспериментальная часть

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

Прибор для измерения импульсного поляризационного тока состоял из полой ячейки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ( $R = 0,4$  см). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Расстояние между электродами принимали равным 7,0 см. При этом ячейка, содержащая свежеприготовленный гель, замыкалась коротко, то есть выходное сопротивление приближалось к нулю. Электроток, возникающий в системе, замерялся на специальном электронном оборудовании с частотой опроса 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 6 часов.

Ячейку с оксигидратом помещали в систему круговых постоянных магнитов (напряженность поля магнитов системы А была равна  $H_A = 900$  Э, система магнитов В –  $H_B = 600$  Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали ( $T=303$  К).

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В ходе эксперимента получены кривые изменения тока выплеска гелевой системы ГОЦ во времени (рис. 1).

Для образцов, помещенных в магнит наибольшей напряженности, отмечается рост поляризационного тока. Образцы ГОЦ, помещенные в магнит меньшей напряженности, имеют тот же характер выплеска (роста) тока, однако ток поляризации после достижения некоторого максимального значения начинает экспоненциально уменьшаться. При этом идет смена знака тока, то есть

фактически наблюдается перезарядка электродов или ДЭС гелевой фазы (см. рис. 1 г, д, е). Эффект перезарядки ДЭС геля не подвергнутого магнитному воздействию выражен значительно сильнее (см. рис. 1 ж, з, и).

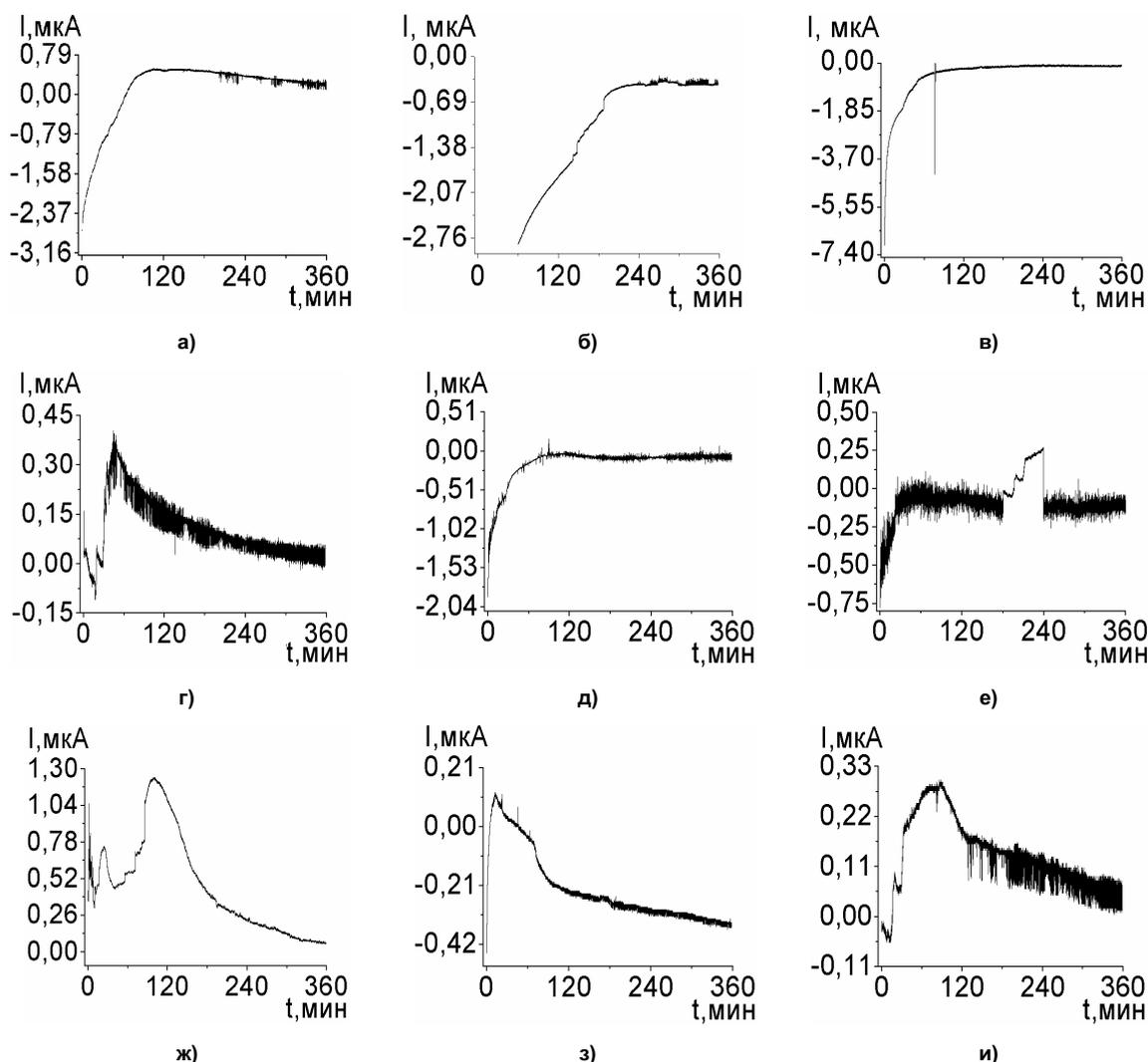


Рис. 1. Изменение тока поляризации гелей ГОЦ, синтезированных в трех параллелях, где гель исследовали в магнитном поле напряженностью 900 Э (а, б, в); в магнитном поле напряженностью 600 Э (г, д, е); при отсутствии магнитного поля (ж, з, и). Образцы синтезировали при pH = 9,25; межэлектродном расстоянии L=7 см; количество ГОЦ в ячейке n=0,00094 моль; T = 303 K

Для количественной характеристики роста тока ГОЦ в данных экспериментах рассчитали некоторую величину  $\Delta I$ , мкА по модулю между верхними и нижними значениями выплесков тока на приведенных графиках (см. таблицу).

Таблица

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

Из таблицы очевидно увеличение диапазона токовых значений  $\Delta I$  для гелей с ростом напряженности магнитного поля. Вероятно, это связано с ориентационным эффектом мезофазоподобных участков геля в условиях магнитного поля, в результате чего выброс заряженных частиц, связанных в ДЭС и определяющих появление тока, является однонаправленным. Или же при этом появляются удлинённые связанные диполи гелевых фрагментов, имеющих большую поля-

ризацию ДЭС. Во втором и третьем случае флексомагнитный упорядочивающий эффект проявляется значительно в меньшей степени.

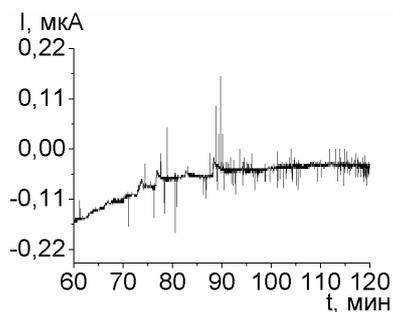


Рис. 2. Фрагмент экспериментальной кривой, отражающий наличие выбросов тока

Кроме того, на общем фоне экспериментальных кривых отмечается наличие выбросов тока как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Удлиненные токовые выбросы представлены на рис. 2.

Попытаемся аналитически описать явление фильтрации, которое позволяло бы нам построить модель задачи пока без магнитного поля.

### 3. Физические компоненты задачи

Рассмотрим следующую задачу: пусть есть некое коллоидное состояние, и пусть гель находится в ячейке, запаянной с обоих концов. К концам ячейки подключены электроды, соединённые накоротко. Тогда, в силу флуктуаций зарядов и дрейфа частиц геля между электродами возникнет разность потенциалов. Образующееся поле воздействует на гель, приводя заряженные частицы в движение: положительно заряженные ионы – к катоду, а отрицательно заряженные частицы – к аноду. Гель мы в этом случае рассматриваем как мембрану, а движение заряженных частиц – как движение в капилляре.

Согласно [6], потоки зарядов  $I_+$  и  $I_-$  в отсутствие градиентов температуры и химических потенциалов будут определяться соотношениями:

$$I_+ = L_{11} \text{grad}\varphi + L_{12} \text{grad}P,$$

$$I_- = \tilde{L}_{11} \text{grad}\varphi + \tilde{L}_{12} \text{grad}P,$$

где  $\varphi$  – электрический потенциал,  $P$  – давление,  $L_{11}$  – коэффициент электропроводности для потока заряженных частиц со знаком «+»,  $L_{12}$  имеет значение электроосмотического потока положительно заряженных частиц,  $\tilde{L}_{11}$  и  $\tilde{L}_{12}$  – соответствующие коэффициенты для отрицательно заряженных частиц.

Считаем, что  $-L_{11} \neq \tilde{L}_{11}$  и  $-L_{12} \neq \tilde{L}_{12}$ . Это связано с тем, что частицы со знаками «+» и «-» представлены разными гелевыми частицами, которые по-разному взаимодействуют с дисперсной средой геля. Следовательно, они испытывают разное притяжение силами Ван-де-Ваальса со стороны частиц гелевой дисперсной среды и обладают разной степенью подвижности относительно среды геля.

Следовательно,  $I_+$  не будет равен  $I_-$ , что приведет к накоплению заряда на мембранах. Ранее мы рассматривали именно такие эффекты [7]. Полагая, что  $\tilde{L}_{11} - \lambda = -L_{11}$  и  $\tilde{L}_{12} - \xi = -L_{12}$ . Таким образом, для потоков заряженных частиц:

$$\begin{aligned} I_+ &= L_{11} \text{grad}\varphi + L_{12} \text{grad}P \\ I_- &= -(L_{11} - \lambda) \text{grad}\varphi - (L_{12} - \xi) \text{grad}P \end{aligned} \quad (1)$$

Теперь запишем уравнения непрерывности для ионов знаков «+» и «-»:

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

где  $\vec{j}_+$  и  $\vec{j}_-$  – плотности токов ионов соответствующих знаков,  $D \Delta n$  – диффузия,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\Delta$  – оператор Лапласа. Заметим, что  $\vec{j}$  и  $I$  имеют разные размерности. Поэтому разделим  $I_+$  и  $I_-$  на площадь сечения, которую будем считать постоянной, и из (1) получим соотношения:

$$\begin{aligned} \vec{j}_+ &= +l_{11} \text{grad}\varphi + l_{12} \text{grad}P, \\ \vec{j}_- &= -l_{11} \text{grad}\varphi - l_{12} \text{grad}P + \lambda \text{grad}\varphi + \xi \text{grad}P, \end{aligned} \quad (3)$$

где все коэффициенты даются в отношении к площади поперечного сечения.

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11}\Delta\varphi + l_{12}\Delta P &= D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= -(l_{11} - \lambda)\Delta\varphi - (l_{12} - \xi)\Delta P = D\Delta n_-. \end{aligned} \quad (4)$$

Задача для электростатического потенциала имеет вид:

$$\begin{cases} \Delta\varphi = 4\pi(n_+ - n_-), \\ \varphi|_{\tilde{A}_1} = \varphi_0; \varphi|_{\tilde{A}_2} = \varphi_1, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\Gamma_1$  – левая граница, соответствующая левому электроду, на котором ЭДС геля поддерживает постоянный электростатический потенциал  $\varphi_0$ ,  $\Gamma_2$  – правая граница (правый электрод), на котором ЭДС поддерживает потенциал  $\varphi_1$ . Форму границы обсудим ниже, при решении математической задачи.

Объединяя системы уравнений (4) и (5), получим

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11}(n_+ - n_-) + l_{12}\Delta P = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi(l_{11} - \lambda)(n_+ - n_-) - (l_{12} - \xi)\Delta P = D\Delta n_-. \end{cases}$$

Полагая, что давление ионов в жидкости, как в идеальном газе, пропорционально их концентрации. В результате получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11}(n_+ - n_-) + l_{12}\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi(l_{11} - \lambda)(n_+ - n_-) - (l_{12} - \xi)\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_-, \end{cases} \quad (6)$$

где  $\alpha_1, \alpha_2$  – коэффициенты пропорциональности количества соответствующих (положительных и отрицательных) ионов создаваемому им давлению.

#### 4. Формальное решение уравнения (6)

Система (6) не завершена. В ней отсутствуют начальные и краевые условия. Не указана также область, в которой будет строиться решение задачи.

Решая задачу (6) в одномерной (координата  $x$ ) области, так как в силу малой длины капилляра (несколько микрометров) по сравнению с длиной пробирки мы можем считать область одномерной и неограниченной, потребуем, чтобы на бесконечности не было бы ионов, отличных от фона (ионный фон в (6) не учитывается), поэтому  $n_{\pm} \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \pm\infty$ . То же самое условие предлагается для производных по координате:  $\frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \pm\infty$ .

Отрезок времени для решения (6) мы выберем так: пусть отсчёт времени начинается в момент  $t = 0$ , и продолжается неограниченно,  $t \rightarrow +\infty$ . В начальный момент времени мы будем считать, что  $n_+|_{t=0} = N_0$ , а  $n_-|_{t=0} = N_1$ , где  $N_0$  и  $N_1$  могут не совпадать в силу различных свойств зарядов соответствующих знаков.

Окончательно задачу (6) можно переписать следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11}(n_+ - n_-) + l_{12}\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi(l_{11} - \lambda)(n_+ - n_-) - (l_{12} - \xi)\Delta(\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D\Delta n_-, \\ n_+|_{t=0} = N_+, \quad n_-|_{t=0} = N_-, \quad n_+|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad n_-|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \\ \frac{\partial n_+}{\partial x}|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad \frac{\partial n_-}{\partial x}|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0 \quad x \in (-\infty; +\infty), \quad t \in (0; +\infty). \end{cases} \quad (7)$$

В дальнейшем, чтобы не загромождать вычисления, будем указывать только верхние два уравнения системы (7).

Для дальнейших вычислений удобно перенести выражения для разнознаковых концентраций в разные стороны уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11} n_+ + (l_{12} \alpha_1 - D) \Delta n_+ = l_{12} \alpha_2 \Delta n_- + 4\pi l_{11} n_-, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi (l_{11} - \lambda) n_- - (l_{12} - \xi) \alpha_2 \Delta n_- - D \Delta n_- = 4\pi (l_{11} - \lambda) n_+ + \alpha_1 (l_{12} - \xi) \Delta n_+. \end{cases} \quad (8)$$

Введём обозначения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + 4\pi l_{11} n_+ + (l_{12} \alpha_1 - D) \Delta n_+ &\equiv L_1[n_+], \\ l_{12} \alpha_2 \Delta n_- + 4\pi l_{11} n_- &\equiv L_2[n_-], \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - 4\pi (l_{11} - \lambda) n_- - (l_{12} - \xi) \alpha_2 \Delta n_- - D \Delta n_- &\equiv L_3[n_-], \\ 4\pi (l_{11} - \lambda) n_+ + \alpha_1 (l_{12} - \xi) \Delta n_+ &\equiv L_4[n_+]. \end{aligned} \quad (9)$$

В результате получается следующая система уравнений:

$$\begin{cases} L_1[n_+] = L_2[n_-], \\ L_3[n_-] = L_4[n_+]. \end{cases}$$

Поддействуем оператором  $L_1$  на обе части нижнего уравнения, а оператором  $L_3$  – на обе части первого уравнения. Получим:

$$L_3 L_1[n_+] = L_3[L_2[n_-]] = L_2[L_3[n_-]] = L_2[L_4[n_+]].$$

Такие же вычисления можно провести и для плотности отрицательных зарядов.

Отметим, что полученное нами уравнение имеет второй порядок по времени и четвёртый – по координате.

Учитывая краевые условия в системе (7), можем провести Фурье-преобразование по координате. Тогда для Фурье-образа  $F[n_+] = n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} n_+(x, t) \exp(ikx) dx$ , получим:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + 4\pi l_{11} - k^2 (l_{12} \alpha_1 - D) \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} + 4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_1 \right\} n = \\ = - \left\{ 4\pi (\lambda - l_{11}) - (\xi - l_{12}) \alpha_2 k^2 \right\} \left\{ 4\pi l_{11} + l_{12} \alpha_2 k^2 \right\} n. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} n(k, t) = C_1 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 + \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right) + \\ + C_2 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 - \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где использованы обозначения:  $\alpha_1 = 4\pi l_{11}$ ,  $\alpha_2 = l_{12} \alpha_1 - D$ ,  $\alpha_3 = l_{12} \alpha_2$ ,  $\alpha_4 = 4\pi (\lambda - l_{11})$ ,  $\alpha_5 = (\xi - l_{12}) \alpha_2$ ,  $\alpha_6 = 4\pi l_{11}$ ,  $\alpha_7 = l_{12} \alpha_2$ . Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  должны быть определены из начальных условий.

Отметим, что обращение преобразований Фурье аналитически невозможно, и необходимо проводить численные вычисления.

### 5. Точное решение

Пусть  $N_+$  – начальная концентрация плотности положительных зарядов, а  $N_-$  – начальная концентрация плотности отрицательных зарядов. Решение для  $n_+$ :

$$\begin{aligned} n_+ = C_1 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 + \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right) + \\ + C_2 \exp \left( t \left\{ \alpha_3 k^2 - \sqrt{\alpha_1^2 - \alpha_4 \alpha_6 + (\alpha_5 \alpha_6 - \alpha_4 \alpha_7) k^2 + \alpha_5 \alpha_7 k^4} \right\} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Для удобства дальнейших вычислений введём величины  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , так, что  $n_+ = C_1 \exp(\lambda_1 t) + C_2 \exp(\lambda_2 t)$ . Тогда для концентрации отрицательных ионов получаем соотно-

шение  $(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2) n_- = (\lambda_1 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D)) C_1 + (\lambda_2 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D)) C_2$ . Тогда для постоянных  $C_1$  и  $C_2$  получаем соотношения:

$$C_1 = \frac{N_- (4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2) - N_+ (\lambda_2 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D))}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

$$C_2 = \frac{N_+ (\lambda_1 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D)) - N_- (4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

Соотношения для плотности положительного и отрицательного зарядов:

$$n_+ = C_1 e^{\lambda_1 t} + C_2 e^{\lambda_2 t},$$

$$n_+ = \frac{(\lambda_1 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D))}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{(\lambda_2 + 4\pi l_{11} - k^2(l_{12} \alpha_1 - D))}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_2 e^{\lambda_2 t}.$$

Разность зарядов  $\delta n = n_+ - n_-$  равна

$$\delta n = \frac{(\lambda_1 + k^2 D)}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{(\lambda_2 + k^2 D)}{(4\pi l_{11} - k^2 l_{12} \alpha_2)} C_2 e^{\lambda_2 t}.$$

Для наглядности считаем, что  $N_+ = 0$  и  $N_- = 1$ . Тогда

$$\delta n = \left( \frac{(\lambda_1 + k^2 D)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_1 t} + \frac{(\lambda_2 + k^2 D)}{\lambda_1 - \lambda_2} e^{\lambda_2 t} \right). \quad (13)$$

Решение, получившееся в результате такого начального условия, приводится на рис. 3.

### 6. Распределённая мембрана

Теперь полагаем, что мембрана является распределённой, то есть адсорбция заряда будет происходить не в одной точке, а во многих. Это означает, что величины токов  $L_+$  и  $L_-$  даются только для тонкого слоя  $\delta x$ . Следовательно, эти величины надо рассматривать не как токи, а как малый перепад тока  $\delta I$  в направлении тока. Следовательно, с учётом уравнений непрерывности получим аналог системы (4-5):

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + l_{12} \frac{\partial}{\partial x} (\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D \Delta n_+, \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} - (l_{11} - \lambda) \frac{\partial \varphi}{\partial x} - (l_{12} - \xi) \frac{\partial}{\partial x} (\alpha_1 n_+ + \alpha_2 n_-) = D \Delta n_-, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 4\pi (n_+ - n_-). \end{cases} \quad (14)$$

Систему (14) будем рассматривать в той же по пространству и времени области, что и (6). К системе (14) добавим краевые условия, аналогичные (6). Отметим, что эти краевые условия позволяют провести нам преобразование Фурье по координате в бесконечных пределах.

После преобразования Фурье по координате  $x$  получаем соотношения:

$$\begin{cases} \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} + ik l_{11} F[\varphi] + ik l_{12} (\alpha_1 F[n_+] + \alpha_2 F[n_-]) = -k^2 D F[n_+], \\ \frac{\partial F[n_-]}{\partial t} - ik (l_{11} - \lambda) F[\varphi] + ik (l_{12} - \xi) (\alpha_1 F[n_+] + \alpha_2 F[n_-]) = -k^2 D F[n_-], \\ -k^2 F[\varphi] = 4\pi (F[n_+] - F[n_-]). \end{cases} \quad (15)$$

В настоящей работе рассмотрим для упрощения случай, когда  $\lambda=0$  и  $\xi=0$ . Пренебрежём краевыми условиями и добавим к приведенной выше системе уравнений его Фурье-преобразование, чтобы учесть внешнее поле:

$$\begin{cases} \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} + ikl_{11}F[\varphi] + l_{11}F[E_0] + ikl_{12}(\alpha_1F[n_+] + \alpha_2F[n_-]) = -k^2DF[n_+], \\ \frac{\partial F[n_-]}{\partial t} - ikl_{11}F[\varphi] - l_{11}F[E_0] + ikl_{12}(\alpha_1F[n_+] + \alpha_2F[n_-]) = -k^2DF[n_-], \\ -k^2F[\varphi] = 4\pi(F[n_+] - F[n_-]). \end{cases} \quad (16)$$

Считаем, что в начальный момент времени концентрации положительных и отрицательных ионов равны нулю.

Для решения построенной системы уравнений сложим первые два уравнения системы. В результате получим соотношение

$$\frac{\partial(\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-)}{\partial t} + ikl_{12}(\alpha_1\tilde{n}_+ + \alpha_2\tilde{n}_-) = -k^2D(\tilde{n}_+ + \tilde{n}_-).$$

В том случае, если можно считать, что коэффициенты  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  мало отличаются друг от друга, то решение этого уравнения в указанных выше предположениях есть нуль, то есть  $n_- + n_+ = 0$ . Далее,

$$\begin{cases} \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} + ikl_{11}F[\varphi] + l_{11}F[E_0] = -k^2DF[n_+], \\ -k^2F[\varphi] = 8\pi F[n_+], \\ \frac{\partial F[n_+]}{\partial t} - \frac{il_{11}}{k}F[n_+] + l_{11}F[E_0] = -k^2DF[n_+]. \end{cases}$$

Обращая преобразование Фурье, получим:

$$\frac{\partial n_+(x, t)}{\partial t} + A \int n_+(x, t) dx + E_0(x, t) = D \frac{\partial^2 n_+(x, t)}{\partial x^2}.$$

Разрешим это уравнение относительно производной по времени, получим интегральное уравнение, которое имеет вид:

$$n_+ = -E_0t - A \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{4\pi D(t-\tau)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x-s)^2}{4d(t-\tau)}\right) ds \int n_+(s, \tau) ds.$$

Построим несколько приближений решения этого уравнения. Нулевое решение имеет вид:  $n_+^{(0)} = -E_0t$ ; первое решение имеет вид:  $n_+^{(1)} = -E_0t + AE_0tx$  и т.д.

В силу соотношения  $n_- + n_+ = 0$ , получим, что заряд в капилляре будет линейно возрастать со временем, соответственно, увеличивая потенциал капилляра. Поле этого потенциала будет ориентировано против внешнего поля. Это сделает текущее положение капилляра неустойчивым, и он будет стремиться повернуться против поля. В силу этого, считая, что поворот капилляра происходит мгновенно, мы можем считать, что поле будет скачкообразно зависеть от времени:  $E_0(x, t) = E_0 \text{sign}(\sin(\omega t))$ , где величина  $\omega$  будет определяться состоянием неустойчивости капилляра. Соответственно, изменятся и плотности: в нулевом приближении плотность будет иметь вид:  $E_0 = E_0 \arcsin(\sin(\omega t)) / \omega$ , в первом  $-n_+^{(1)} = (-E_0 + AE_0x) \arcsin(\sin(\omega t)) / \omega$ .

Чем будет определяться частота колебаний? Грубо говоря, она будет определяться из соотношения:  $I\varphi = -2E_0^2Tl \sin \varphi$  (рис. 4), где  $I$  – момент инерции капилляра,  $E_0$  – электрическое поле,

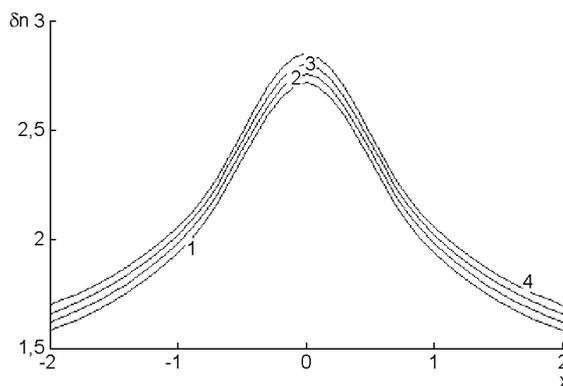


Рис. 3. Решение уравнения (13), где  $x$  – пространственная координата;  $\delta n$  – координата, рассчитанная по уравнению (13), (координаты безразмерны); 1, 2, 3, 4 – момент времени в безразмерных единицах

созданное в капилляре,  $T$  – период переворота,  $l$  – часть асимметричного капилляра, представляющая собой плечо силы (проекция капилляра на направление, перпендикулярное внешнему полю). Следовательно, частота будет определяться так:  $\Omega^2 = \frac{2E_0^2 T l}{I}$ , или, учитывая связь перио-

да с частотой,  $\Omega^3 = \frac{4\pi E_0^2 l}{I}$ . Для более точного определения этих величин следует построить нелинейное дифференциальное уравнение.

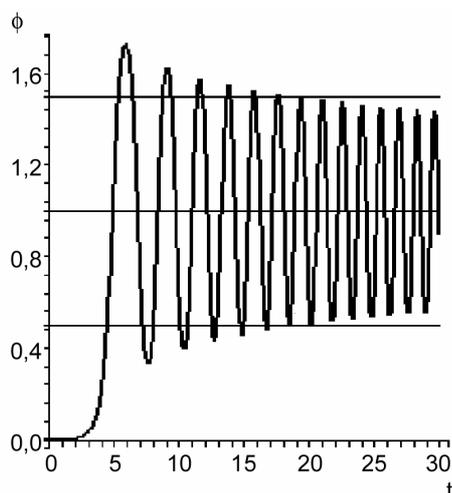


Рис. 4. Изменение угла поворота диполя от времени, где  $\phi$  – угол (рассчитан в единицах пи радиан),  $t$  – безразмерное время; решение построено в предположении, что в начальный момент отклонение от нормального положения составляет 0,01 радиана, а скорость равна нулю

меризационной синхронизацией мезофазоподобных фрагментов матрицы.

Разработана математическая модель, описывающая линейное движение гелевых фрагментов в электрохимической ячейке, а также их вращение.

### Литература

1. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония/ Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, А.Г. Рябухин// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 4(21). – С. 121–125.
2. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония/ Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова, Б.А. Марков// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 4(21). – С. 125–130.
3. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда–Джонса// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3(24). – С. 86–91.
4. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – № 4. – С. 127–132.
5. Эффект дилатансии в оксигидратных гелевых системах/ Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков, В.В. Авдин, И.Ю. Сухарева// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 2. – С. 58–69.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – М.: Наука, 1974. – С. 378.
7. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Сухарева И.Ю. Периодическая пульсация ионов в гелевой оксигидратной системе// Известия ЧНЦ УрО РАН. – 2004. – № 3. – С. 77–82.

Поступила в редакцию 19 августа 2005 г.